

Председатель жюри:

Члены жюри:

№11-5-2004обл.

1. Какие соединения называются ароматическими? Какой тип реакций наиболее характерна для ароматических соединений? 1балл.

Для шестичленных циклических систем с тремя двойными связями (гексатриены, например, бензол) характерна высокая устойчивость. Трудно протекают реакции присоединения, доминируют реакции замещения. Поэтому такие соединения выделили в отдельный класс, дав им названия ароматические соединения (некоторые из них обладают приятным запахом). Структурные особенности (система гексатриена) и особые химические свойства (легкое замещение, трудное присоединение) стали называть ароматическими свойствами.

2. Сформулируйте правило Хюккеля. Для каких систем оно применимо: моноциклическим или полициклическим? При каких условиях? 3 балла.

Правило Хюккеля:

Стабильными являются такие циклические планарные замкнутые сопряженные системы, которые содержат в цикле $(4n+2)$ π - электрона, где $n = 0, 1, 2, \dots$

Таким образом, стабильными являются циклические планарные сопряженные системы с $n = 2, 6, 10$ и 14 π - электронов. 1 балл

Следует особо отметить, что правило Хюккеля относится только к моноциклическим системам, при этом они должны быть плоскими (очевидно, циклодекапентаен не будет стабилизированным ввиду непланарности молекулы, несмотря на присутствие десяти π - электронов. 1 балл

Для полициклических систем (нафталин, антрацен, фенантрен и др.) нет вырожденных молекулярных орбиталей и нет общих правил для характеристики стабильности.

См.подробнее: О.Я.Нейланд. Органическая химия.-М.:ВШ, 1990.-С. 213. 1 балл.

3. Какие системы называются небензоидными (неароматическими) системами? 1 балл.

Теоретически было показано, что эффект стабилизации присущ не только сопряженным шестичленным системам, но и трех-, четырех-, пяти- и семичленным сопряженным системам, число π -электронов в которых соответствует правилу Хюккеля. Впоследствии такие соединения были синтезированы и подробно изучены. Соединения такого типа были названы небензоидными (небензольными) ароматическими системами.

См.подробнее: О.Я.Нейланд. Органическая химия.-М.:ВШ, 1990.-С. 213-214.

№10-6-2004обл.

Высокотоксичное вещество А имеет относительную молекулярную массу 42. В растворах этого вещества в малополярных растворителях присутствует равновесие двух таутомерных форм. При кипячении А в водном растворе соляной кислоты выделяется газ с плотностью паров по водороду 22, а при выпаривании оставшегося раствора остается только хлорид аммония.

Вопросы:

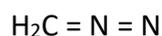
1. Определите состав и строение вещества А (с доказательством однозначности выбора структуры).

- Предложите способ получения вещества А из неорганических веществ. Напишите уравнения соответствующих реакций.
- Какое равновесие наблюдается в растворах А в малополярных растворителях?
- Предложите структуру вещества В, которое образуется при тримеризации А при 150°C.

Лист ответа

1. Состав вещества А должен входить азот (так как при упаривании раствора после гидролиза А остается хлорид аммония), а также видимо, углерод (так как все, кроме N₂O, наиболее распространенные газы с относительной молекулярной массой 44 содержат углерод - CO₂, C₃H₈, C₂H₄O). Дополнительно вещество А может содержать водород, который при гидролизе перейдет в воду или хлорид аммония. Комбинируя таким образом азот, углерод и водород, мы находим единственное вещество, содержащее только эти элементы и имеющее относительную молекулярную массу 42 - это CH₂N₂. Известно, два изомерных вещества с таким составом: диазометан и цианамид. Однако диазометан не может быть гидролизован до CO₂ в указанных условиях, так как должна произойти окислительно-восстановительная реакция (измениться степень окисления углерода). Следовательно, вещество А - цианамид.

+ -

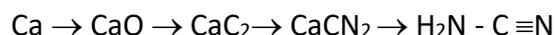


Диазометан

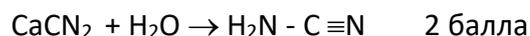
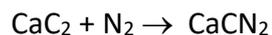
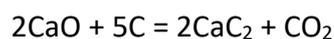
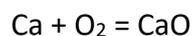
Цианамид

4 балла

2. Проще всего получить цианамид гидролизом цианмида кальция по следующей схеме:



Уравнения реакций:



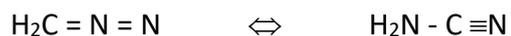
4. При тримеризации цианмида образуется меланин (вещество В):



1 балл

3. Наблюдается равновесие между цианамидом (полярной формой) и карбодимидом

(неполярной формой):



1 балл

Всего баллов:

Председатель обл. жюри

Члены обл. жюри:

Лист ответа

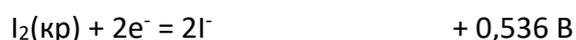
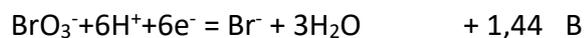
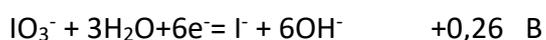
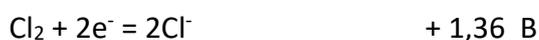
№11-7-2004обл.

12 баллов.

Пользуясь таблицей стандартных окислительно-восстановительных потенциалов можно определить возможность и направление тех или иных окислительно-восстановительных реакций. Ответьте на следующие вопросы:

1. Можно ли провести окисление Mn^{2+} до MnO_4^- действием Cl_2 , NO_3^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, IO_3^- и возможно ли получение бромат- из бромид-ионов действием иода или персульфата калия? Ответ подтвердите расчетами. Для возможных случаев напишите уравнения соответствующих реакций в кратком ионном виде. 5 баллов.

Выпишем из таблицы значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов соответствующих систем:



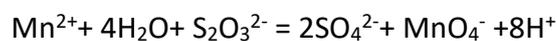
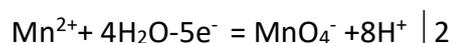
Из теорий окислительно-восстановительных потенциалов следует, что в качестве окислителя всегда действует окисленная форма системы с большим алгебраическим (положительным) значением потенциала.

2 балла

Сравнивая стандартные окислительно-восстановительные потенциалы вышеуказанных систем, можно предположить, что окисление Mn^{2+} до MnO_4^- могут только персульфат ионы ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$).

1 балл

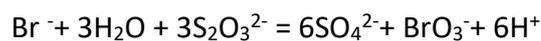
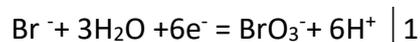
Комбинируя уравнения полуреакций, получаем:



1 балл

Сравнивая, аналогично, стандартные окислительно-восстановительные потенциалы вышеуказанных систем, можно предположить, что бромат-ионов из бромид-ионов также возможно действием персульфат ионов (персульфатом калия).

Комбинируя уравнения полуреакций, получаем:



1 балл

2. Выведите уравнение Нернста для электродного потенциала системы $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$. Какой (более упрощенный) вид имеет это уравнение при равенстве молярных концентраций ионов MnO_4^- и Mn^{2+} . Вычислите потенциал системы при следующих случаях: а) $\text{pH} = 6$; б) $\text{pH} = 3$; в) $\text{pH} = 1$. Какой вывод можно сделать в результате этих вычислений? 4 балла.

Уравнение Нернста в общем виде: $\varphi = \varphi^0 + (RT/nF)\ln(\text{Ox/Red})$ 1 балл.

при $T = 298\text{K}$ и $n=5$ и с учетом перехода на десятичные логарифмы оно имеет вид:

$$\varphi = \varphi^0 + (0,059/5)\lg([\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8/[\text{Mn}^{2+}]).$$
 0,5 балла.

Разделяя множителей под знаком логарифма, получаем:

$$\varphi = \varphi^0 + (0,059/5)\lg([\text{MnO}_4^-]/[\text{Mn}^{2+}]) + (8 \cdot 0,059/5)\lg[\text{H}^+].$$

Когда $[\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}]$, второй член превратится в нуль, так как их отношение будет равно единице, а логарифм единицы равен нулю: $\lg 1 = 0$. Тогда, с учетом значения стандартного окислительно-восстановительного потенциала данной системы, получаем уравнение для расчета потенциала в зависимости от значения pH системы:

$$\varphi = 1,507 - 0,095\text{pH}.$$
 0,5 балла.

По виду функциональной зависимости $\varphi = f(\text{pH})$ можно сделать вывод:

Чем кислее раствор, т.е. чем меньше значение pH тем большее значение имеет электродный потенциал и, следовательно, окислительная способность. 1 балл.

Результаты расчета: 1 балл.

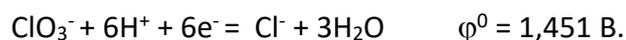
$$\text{pH}=6, \varphi = 1,507 - 0,095 \cdot 6 = 1,507 - 0,57 = 0,937 \text{ В.}$$

$$\text{pH}=3, \varphi = 1,507 - 0,095 \cdot 3 = 1,507 - 0,285 = 1,222 \text{ В.}$$

$$\text{pH}=1, \varphi = 1,507 - 0,095 \cdot 1 = 1,507 - 0,095 = 1,412 \text{ В.}$$

3. Гальванический элемент составлен по схеме: $\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ / \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O} // 2\text{I}^- / \text{I}_2$. Рассчитайте э.д.с. элемента при стандартных условиях и найдите изменение энергии Гиббса протекающих в них реакций, уравнение которой напишите в краткой ионной форме: 3 балла.

Из таблицы находим, что значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов взаимодействующих систем соответственно равны:



Отсюда видно, что хлорат ионы в кислой среде могут окислить иодид ионов до свободного иода, восстанавливаясь сами при этом до хлорид ионов. 1 балл.

Комбинируя уравнения полуреакций, получаем:



Э.д.с. гальванического элемента при стандартных условиях будет равно:

$$E = \varphi^0(\text{Ox}) - \varphi^0(\text{Red}) = 1,451 - 0,536 = 0,915 \text{ В.} \quad 0,5 \text{ балл.}$$

Изменение энергии Гиббса при стандартных условиях будет равно:

$$-\Delta G^0 = nFE^0 = 6 \cdot 96500 \cdot 0,915 = 529785 \text{ Дж} = 529,79 \text{ кДж.} \quad 1 \text{ балл.}$$

Всего баллов:

Председатель обл. жюри:

Члены обл. жюри:

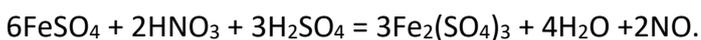
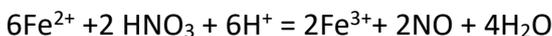
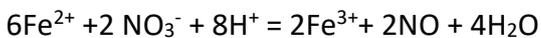
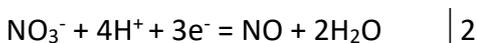
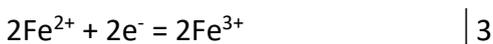
№11-6-2004обл. Опишите обнаружения приводимых ниже анионов с помощью названных методов. Укажите условия проведения реакций, мешающие ионы, цвет осадка, окраску раствора или другие характеристики, с помощью которых можно предположить наличие соответствующих анионов. Напишите уравнения соответствующих химических реакций в ионном и молекулярном виде.. Ответьте на дополнительные вопросы.

1. Опишите обнаружения NO_3^- - ионов с помощью сульфата железа (II). (5 баллов).

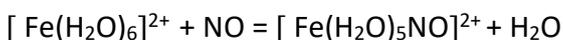
- 1.1. Образование какого соединения свидетельствует о наличии нитрат ионов в системе? (0,5 балла)
- 1.2. В результате каких реакций образуется это соединение? Напишите уравнения соответствующих реакций в ионном и молекулярном виде. Коэффициенты окислительно-восстановительных реакций подберите ионно-электронным методом (методом полуреакций) (1 балл).
- 1.3. Какой цвет имеет это соединение и чем обусловлена его окраска? (0,5 балла).
- 1.4. Укажите степень окисления железа в этом соединении. (0,5 балла).
- 1.5. Как называется частица, в состав которой входит азот из нитрат-ионов? Как она называется и каков его заряд? (0,5 балла).
- 1.6. Какие анионы являются мешающими и почему? (0,5 балла).
- 1.7. Укажите условия проведения реакции. (1,5 балла).

1. Помещают в пробирку 2 капли испытуемого раствора и кристаллик FeSO_4 с булавочную головку, после чего медленно приливают по стенке пробирки 1 каплю концентрированной серной кислоты. В месте соприкосновения двух жидкостей появляется бурое кольцо, особенно резко выделяющееся на фоне листа белой бумаги.

Сульфат железа в присутствии концентрированной H_2SO_4 восстанавливает NO_3^- до NO , которая с избытком Fe(II) образует комплексное соединение $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}]^{2+}$ бурого цвета.



$\text{FeSO}_4 + \text{NO} = [\text{FeNO}] \text{SO}_4$ или (более правильно)



В этом комплексе железо находится в степени окисления +1, а лигандом является ион нитрозония NO^+ . Коричневая окраска обусловлена полосой переноса заряда в системе Fe - N - O.

Мешающими являются: 0,5 балла.

нитрит -ион NO_2^- (дает такую же реакцию даже в присутствии разбавленной серной или уксусной кислоты);

иодид- I^- и бромид-ионы Br^- (окисляются концентрированной серной кислотой до свободных

I₂ и Br₂, раствор буреет;

тиоцианат-ион SCN⁻ (дает красную окраску с Fe(III));

анионы -окислители - IO₃⁻, ClO₃⁻.

анионы восстановители- SO₃²⁻, S₂O₃²⁻, S²⁻.

Условия проведения реакции:

1,5 балла.

Реакцию проводят в сильноокислой среде, пользуясь кристаллическим FeSO₄ или его концентрированным раствором. Образующееся комплексное соединение очень неустойчиво и разлагается при нагревании. Поэтому реакцию проводят на холоду.

2. Обнаружение хромат -ионов.

2.1. В растворах между хроматами и бихроматами имеет место химическое равновесие. Как можно сдвинуть это равновесие в ту или иную сторону? Напишите уравнения соответствующих реакций в ионном и молекулярном виде. Как можно заметить сдвиг химического равновесия? 1,5 балла

2.2. Опишите методику определения хромат-ионов с помощью солей бария. Напишите уравнения соответствующих реакций в ионном и молекулярном виде. Укажите условия проведения реакции. 1,5 балла.

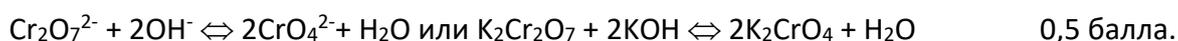
2.3. Почему окисление хромитов в хроматы осуществляют в присутствии щелочи, а соединения хрома (VI) применяют в качестве окислителей в кислых растворах?

2 балла.

2.1.



желтый оранжевый



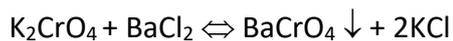
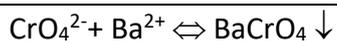
оранжевый желтый

Хромат-ион имеет желтый цвет, а бихромат-ион- оранжевый. Поэтому сдвиг рассматриваемого равновесия можно легко заметить по изменению цвета раствора.

0,5 балла.

2.2.

Наливают в пробирку 1-2 капли раствора какой-либо соли бария, например, BaCl₂ и прибавляют несколько капель раствора, содержащего хромат-ионов, затем пробирку нагревают в водяной бане. При этом выпадает желтый кристаллический осадок.



0,5 балла.

Условия проведения реакции:

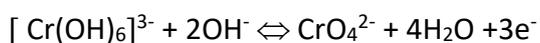
Σ1 балл.

1. Реакцию следует проводить в слабокислой среде (pH=3-5).
2. Для полноты осаждения следует добавлять ацетатную буферную смесь.
3. Осаждение ведут при нагревании, способствующем выделению в осадок BaCrO_4 .
4. Вещества, восстанавливающие CrO_4^{2-} до Cr (III), должны быть удалены.

2.3. Мы видели, что в кислых и щелочных растворах соединения хрома (III) и хрома (VI) существует в разных формах: в кислой среде в виде ионов Cr^{3+} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, а в щелочной - в виде ионов $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ или CrO_4^{2-} . Поэтому взаимопревращение соединений хрома (III) и хрома (VI) протекает по - разному в зависимости от реакции среды. В кислой среде устанавливается равновесие:



а в щелочной:



В соответствии с принципом Ле-Шателье при повышении кислотности среды равновесие смещается в направлении восстановления хрома (VI), а при уменьшении кислотности - в направлении окисления хрома (III). Иначе говоря, окислительные свойства соединений хрома (VI) наиболее сильно выражены в кислой среде, а восстановительные свойства соединений хрома (III) - в щелочной. 2 балла.

Всего баллов:

Председатель обл. жюри:

Члены обл.жюри: