

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  $(4n+2)$   $\pi$  - электрона, где  $n = 0, 1, 2, \dots$

Таким образом, стабильными являются циклические планарные сопряженные системы с  $n = 2, 6, 10$  и  $14$   $\pi$  - 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 - 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  $\pi$ -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:

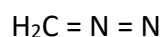
1. Определите состав и строение вещества А (с доказательством однозначности выбора структуры).

- 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 N<sub>2</sub>O, наиболее распространенные газы с относительной молекулярной массой 44 содержат углерод - CO<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O). 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 CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Известно, два изомерных вещества с таким составом: диазометан и цианамид. Однако диазометан не может быть гидролизован до CO<sub>2</sub> в указанных условиях, так как должна произойти окислительно-восстановительная реакция (измениться степень окисления углерода). Следовательно, вещество А - цианамид.

+ -



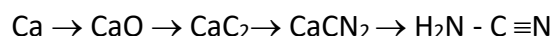
Диазометан



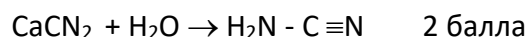
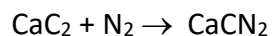
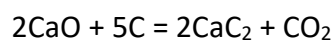
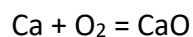
Цианамид

4 балла

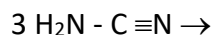
2. Проще всего получить цианамид гидролизом цианмида кальция по следующей схеме:



Уравнения реакций:



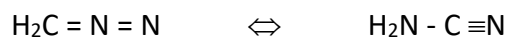
4. При тримеризации цианмида образуется меланин (вещество В):



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

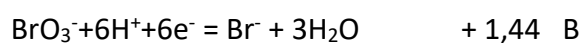
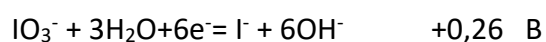
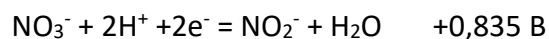
№11-7-2004обл.

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  $\text{Mn}^{2+}$  до  $\text{MnO}_4^-$  действием  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{IO}_3^-$  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:



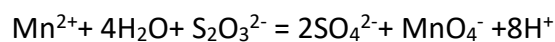
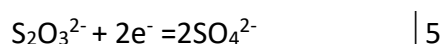
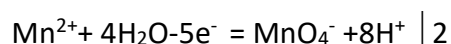
Из теорий окислительно-восстановительных потенциалов следует, что в качестве окислителя всегда действует окисленная форма системы с большим алгебраическим (положительным) значением потенциала.

2 балла

Сравнивая стандартные окислительно-восстановительные потенциалы вышеуказанных систем, можно предположить, что окисление  $\text{Mn}^{2+}$  до  $\text{MnO}_4^-$  могут только персульфат ионы ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ).

1 балл

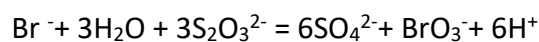
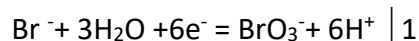
Комбинируя уравнения полуреакций, получаем:



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  $\text{MnO}_4^-$  и  $\text{Mn}^{2+}$ . 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  $\text{pH}$  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  $\text{pH}$  тем большее значение имеет электродный потенциал и, следовательно, окислительная способность. 1 балл.

Результаты расчета: 1 балл.

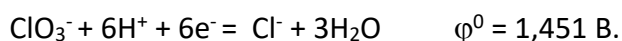
$$\text{pH}=6, \varphi = 1,507 - 0,095 \cdot 6 = 1,507 - 0,57 = 0,937 \text{ В.}$$

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

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

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:

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

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:

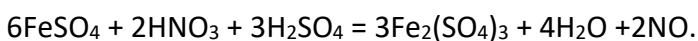
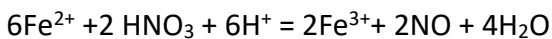
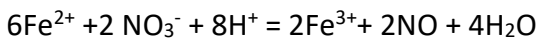
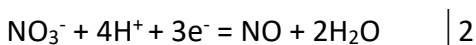
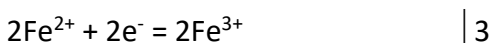
**№11-6-2004обл.** Опишите обнаружения приводимых ниже анионов с помощью названных методов. Укажите условия проведения реакций, мешающие ионы, цвет осадка, окраску раствора или другие характеристики, с помощью которых можно предположить наличие соответствующих анионов. Напишите уравнения соответствующих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

1. Опишите обнаружения  $\text{NO}_3^-$ - ионов с помощью сульфата железа ( II). (5 баллов).

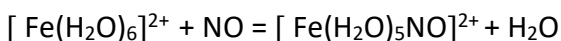
- 1.1. Образование какого соединения свидетельствует о наличии нитрат ионов в системе? (0,5 балла)
- 1.2. В результате каких реакций образуется это соединение? Напишите уравнения соответствующих реакций в ионном и молекулярном виде. Коэффициенты окислительно-восстановительных реакций подберите ионно-электронным 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  $\text{FeSO}_4$  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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  восстанавливает  $\text{NO}_3^-$  до  $\text{NO}$ , которая с избытком  $\text{Fe(II)}$  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  $\text{NO}^+$ . Коричневая окраска обусловлена полосой переноса заряда в системе  $\text{Fe} - \text{N} - \text{O}$ .

Мешающими являются: 0,5 балла.

нитрит -ион  $\text{NO}_2^-$  (дает такую же реакцию даже в присутствии разбавленной серной или уксусной кислоты);

иодид- $\text{I}^-$  и бромид-ионы  $\text{Br}^-$  ( окисляются концентрированной серной кислотой до свободных



I<sub>2</sub> и Br<sub>2</sub>, раствор буреет;

тиоцианат-ион SCN<sup>-</sup> (дает красную окраску с Fe(III));

анионы -окислители - IO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

анионы восстановители- SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, S<sup>2-</sup>.

Условия проведения реакции:

1,5 балла.

Реакцию проводят в сильноокислой среде, пользуясь кристаллическим FeSO<sub>4</sub> 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

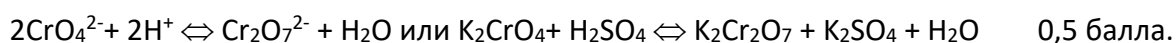
2.2. Опишите методику определения хромат-ионов с помощью солей бария. Напишите уравнения соответствующих реакций в ионном и молекулярном виде. Укажите условия проведения реакции.

1,5 балла.

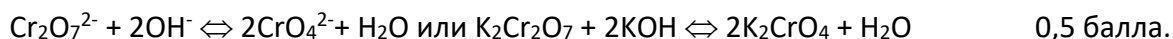
2.3. Почему окисление хромитов в хроматы осуществляют в присутствии щелочи, а соединения хрома ( VI) применяют в качестве окислителей в кислых растворах?

2 балла.

2.1.



желтый            оранжевый



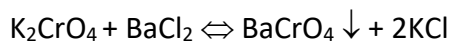
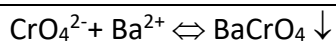
оранжевый        желтый

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, BaCl<sub>2</sub> и прибавляют несколько капель раствора, содержащего хромат-ионов, затем пробирку нагревают в водяной бане. При этом выпадает желтый кристаллический осадок.



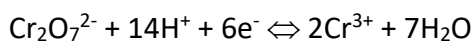
0,5 балла.

Условия проведения реакции:

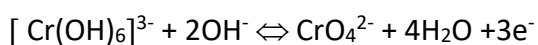
Σ1 балл.

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  $\text{BaCrO}_4$ .
4. Вещества, восстанавливающие  $\text{CrO}_4^{2-}$  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  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , а в щелочной - в виде ионов  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$  или  $\text{CrO}_4^{2-}$ . 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: