

ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ ПО ХИМИИ – 2004

РЕШЕНИЯ «ЗАДАЧ ПО ВЫБОРУ»

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1 (автор А. И. Жиров)

$$1. \nu(\text{AgCl}) = m(\text{AgCl})/M(\text{AgCl}) = m(\text{AgCl})/143,321; \nu(\text{MCl}_2) = 1/2\nu(\text{AgCl})$$

$$M(\text{MCl}_2) = m(\text{MCl}_2)/\nu(\text{MCl}_2); A(\text{M}) = M(\text{MCl}_2) - 70,906$$

	Число граммов безводного хлористаго радия	Число граммов хлористаго серебра	A(M)
I	0.1150	0.1130	220,8
II	0.1148	0.1119	223,2
III	0.11135	0.1086	223,0
IV	0.10925	0.10645	223,3

Среднеарифметическое значение атомной массы составляет 222,6 ($\pm 2,2$), но погрешность будет меньше, если усреднить максимальный разброс: 222,1 ($\pm 1,3$). Погрешность будет совсем небольшой, если усреднять только три последних результата 223,2 ($\pm 0,2$).

Для дополнительно очищенного препарата:

	Число граммов безводного хлористаго радия	Число граммов хлористаго серебра	A(M)
I	0.09192	0.08890	225,5
II	0.08936	0.08627	226,0
III	0.08839	0.08589	224,1

Среднее значение составляет 225,2 ($\pm 1,1$), что вполне согласуется с современными значениями 226,0254. М. Кюри записала: *"Из этих опытов для атомного веса радия выходит число 225. Я приписываю этому числу точность до одной единицы."*

2. Содержание радия в первом препарате можно рассчитать из значения атомной массы 223,2 ($\pm 0,2$): 223,0 — 223,4.

x - мольная доля радия; тогда (1-x) - мольная доля бария.

$$226,03x + 137,33(1 - x) = 223,0 \quad x = 0,966 \text{ (96,6\% моль.)}$$

$$226,03x + 137,33(1 - x) = 223,4 \quad x = 0,970 \text{ (97\% моль) или } 96,8(\pm 0,2)\% \text{ моль.}$$

Содержание по массе металла:

$$(226,03 \times 0,966)/(226,03 \times 0,966 + 137,33 \times 0,034) = 0,979 \quad (97,9\%)$$

$$(226,03 \times 0,970)/(226,03 \times 0,970 + 137,33 \times 0,030) = 0,982 \quad (98,2\%)$$

или 98,0 ($\pm 0,2$)% по массе металла.

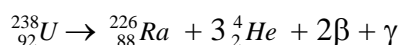
Для очищенного препарата:

$$226,03x + 137,33(1 - x) = 225,2 \quad x = 0,991 \text{ или } 99,1(\pm 0,9)\% \text{ моль.}$$

По массе : 99,5 ($\pm 0,5$)%.

3. М. Кюри явно ожидала для радия атомной массы близкой к 226. В периодической таблице Д. И. Менделеева тех лет в 6 периоде стояли только два элемента: Th (232) в 4-ой группе и U (238) в 6-ой группе, все остальные элементы были еще не открыты. По разности масс оценочное значение для радия должно быть близко к 226.

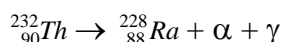
4.



5. В. Маяковский ("Разговор с фининспектором о поэзии").

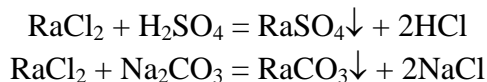
При вековом равновесии соотношение определяется скоростью распада: $N_1\lambda_1 = N_2\lambda_2$. Количество радия в препарате можно определить из задания 1 (можно брать минимальное содержание - $3,9 \cdot 10^{-3}$ моль.) Тогда количество равновесного ${}^{238}_{92}\text{U}$ составит $10,5 \cdot 10^9$ моль или 44,1 т урана, учитывая содержание урана в U_3O_8 , потребуется как минимум 52 т. (М. Кюри использовала не саму руду, а отходы после выделения урана. Основные процедуры разделения выполнялись на заводе по переработке урановой руды Дебьерном, в результате которых оставалось 10 - 20 кг сульфатов с активностью в 30 - 60 раз превышающих активность металлического урана. Эти остатки уже непосредственно перерабатывала М. Кюри в Париже.)

6.



Значение близкое к 228 (содержание ${}^{224}\text{Ra}$ ничтожно из-за малого периода полураспада). Выделить значительные (соизмеримые с граммовыми) количества ${}^{228}\text{Ra}$ практически невозможно из-за малого содержания в равновесии с торием.

7. Химические свойства радия весьма близки к свойствам бария:



Задача 2. (автор В.А.Колесов)

1. Газообразным соединением с кремнием может быть фторид - SiF_4 . Вторым газообразным продуктом имеет большую молярную массу - ксенон. Тогда соединения I-III - фториды ксенона: XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 (составы рассчитываются из плотностей продуктов реакции с кремнием).

2. Исходные смеси (ксенона и фтора) имеют состав:

x - мольная доля фтора; $(1-x)$ - мольная доля ксенона, тогда

$$38x + 131,3(1-x) = D \times 29$$

$$\text{Для I: } 38x + 131,3(1-x) = 2,919 \times 29 = 84,65$$

$$93,3x = 46,65; \quad x = 0,5, \text{ т.е. ксенон и фтор взяты в стехиометрическом соотношении } 1 :$$

$$1. (\text{Xe} - 50\%; \text{F}_2 - 50\%)$$

$$\text{Для II: } 38x + 131,3(1-x) = 1,847 \times 29 = 53,56; \quad x = 0,1666, \text{ т.е. соотношение фтора и ксенона составляло } 5 : 1 \text{ (фтор в заметном избытке). } (\text{Xe} = 16,67\%; \text{F}_2 - 83,33\%).$$

$$\text{Для III: } 38x + 131,3(1-x) = 1,464 \times 29 = 42,456; \quad x = 0,95, \text{ т.е. соотношение фтора и ксенона составляло } 19 : 1. (\text{Xe} = 5\%; \text{F}_2 - 95\%).$$

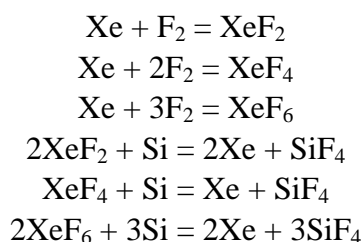
3. Состав продуктов взаимодействия I - III с кремнием.

$$\text{I: } x - \text{доля фторида кремния; } (1-x) - \text{доля ксенона; } 104x + 131,3(1-x) = 4,215 \times 29 = 122,2; x = 0,333. \text{ SiF}_4 - 33,3\%; \text{Xe} - 66,7\%.$$

$$\text{II: } 104x + 131,3(1-x) = 4,058 \times 29 = 117,68; x = 0,5; \text{ SiF}_4 - 50\%; \text{Xe} - 50\%.$$

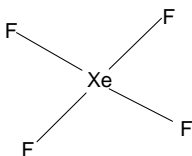
$$\text{III: } 104x + 131,3(1-x) = 3,964 \times 29 = 114,96; x = 0,6; \text{ SiF}_4 - 60\%; \text{Xe} - 40\%.$$

4.

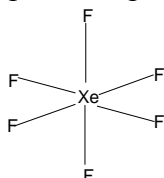


5. XeF₂ - линейная молекула (sp³d -гибридизация или одна трехцентровая четырехэлектронная связь): F—Xe—F

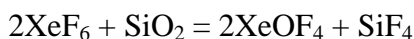
XeF₄ - квадратная молекула (sp³d²-гибридизация или две трехцентровые четырехэлектронные связи):



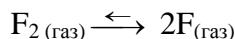
XeF₆ : октаэдр (три трехцентровых четырехэлектронных связи):



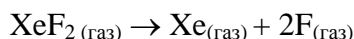
6. Оксофторид ксенона XeOF₄:



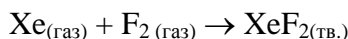
7. Приведенное в условии значение энергии связи относится к связи в молекуле фтора и соответствует энтальпии (теплоте) реакции:



Энергию связи Xe—F можно определить как половину энтальпии (теплоты) для реакции:



Так как стандартная энтальпия образования дифторида ксенона соответствует реакции:



тогда ΔH связи Xe—F для XeF₂ будет равна 1/2(ΔH_f + ΔH_{субл.} - ΔH_{св.}(F₂)) = 1/2(-176 + 51 - 155) = -140 (кДж/моль).

Для XeF₄ ΔH_{св.}(Xe—F) = 1/4(ΔH_f + ΔH_{субл.} - 2ΔH_{св.}(F₂)) = -124 (кДж/моль)

Для XeF₆ ΔH_{св.}(Xe—F) = 1/6(ΔH_f + ΔH_{субл.} - 3ΔH_{св.}(F₂)) = -138 (кДж/моль)

Среднее значение энергии связи составляет 134 кДж/моль.

8. Выход определяется по веществу, взятому в недостатке, в данном случае по ксенону.

В этом году исполняется 100 лет с присуждения Нобелевской премии по химии **У. Рамзау** "В признание открытий в атмосфере различных инертных газов и определения их места в периодической системе элементов".

Задача 3 (автор Ю. Н. Медведев).

1). Осмий.

2). А – OsO₄ – тетраоксид осмия или «Osmium Säure» (нем. – осмиевая кислота).

Б – K[NOsO₃] – осмиамат калия (соль осмиамовой кислоты).

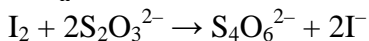
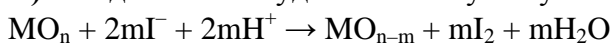
В – K₂[OsO₄(OH)₂] – осмат (VIII) калия, дигидроксотетраоксоосмат (VIII) калия.

Г – K₂OsO₄·2H₂O – осмат (VI) калия.

Д – OsO₂ – диоксид осмия

Пояснение к ответу:

А). Соединение А судя по способу получения – оксид.



$$n(\text{I}_2) = 0,5n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,5 \cdot 0,025 \cdot 0,05 = 6,25 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

$$n(\text{MO}_n) = 1/m \cdot n(\text{I}_2) = 6,25 \cdot 10^{-4}/m \text{ моль}$$

$$M(\text{MO}_n) = 0,07944 \cdot m / 6,25 \cdot 10^{-4} = 127,1m \text{ г/моль}$$

Атомную массу найдем перебором (допустим расчет через эквивалент):

	M(MO _n)	Атомная масса металла			
		n=1	n=2	n=3	n=4
m=1	127,1	111?	95,1?	79,1?	63,1?
m=2	254,2	238,2?	222,2?	206,2?	190,2 – Os

Следовательно, **A** – OsO₄.

Б). К:N = 13,39/39 : 4,81/14 = 1:1, значит KN... . Очевидно, ц. атом – это осмий. Указание на тетраэдрическое окружение ц. атома позволяет приписать еще 3 атома О: K[NOsO₃].

В). Ясно, что это продукт присоединения KOH к OsO₄: OsO₄·nKOH. Указание на коорд. число = 6 позволяет считать, что n = 2: OsO₄·2KOH или K₂[OsO₄(OH)₂].

Д). Для осмия, кроме OsO₄, устойчив лишь оксид осмия (IV) – OsO₂

Г). Данное соединение содержит осмий в степени окисления, промежуточной между IV и VIII: (n+m) [Os] → n OsO₄ + m OsO₂

По условию n = m = 3,125·10⁻⁴ моль (подсчитайте самостоятельно).

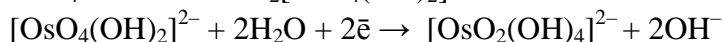
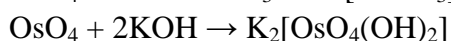
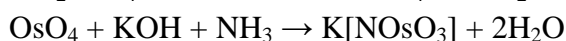
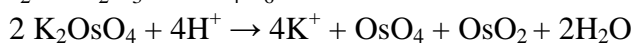
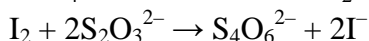
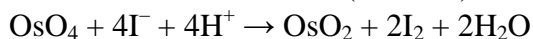
Следовательно, степень окисления осмия +VI. Этим соединением может быть осмат (VI) калия K₂OsO₄. Найдем для проверки молярную массу:

M = m/n = 0,2301/3,125·10⁻⁴ = 368,2 г/моль, в то время как M(K₂OsO₄) = 332,2 г/моль. Недостающие 368,2 – 332,2 = 36 г/моль отвечают 2H₂O, тогда вещество Г – K₂OsO₄·2H₂O.

3). K[NOsO₃], K₂[OsO₄(OH)₂], K₂[OsO₂(OH)₄] (напомним, что в последнем соединении нет молекул воды, в то время как К.Ч. осмия по условию равно 6).

4). +VIII. Например Fe, Ru, Xe.

5). Os + 2NO₂ → OsO₄ + N₂ (или NO)



Задача 4 (автор С.А.Серяков)

1. Вещество **A** содержит серу, на это указывает ряд фактов:

а) название препарата созвучно слову sulfur, б) **A** получается действием сероводорода на соль **A**₆ в кислой среде, в) газообразный продукт окисления - **B**₁ содержит серу (термическое разложение **B**₃), г) соединения серы широко используются в медицине.

Тогда **X** - S, **B**₁ – SO₂, **B**₃ – K₂SO₃, **B**₄ – SO₃, **B**₅ – K₂SO₄, **B**₆ – H₂S₂O₃, **B** – S (S₈).

Определим состав вещества **A**, предположив состав ЭS_{n/2}(n – натуральное):

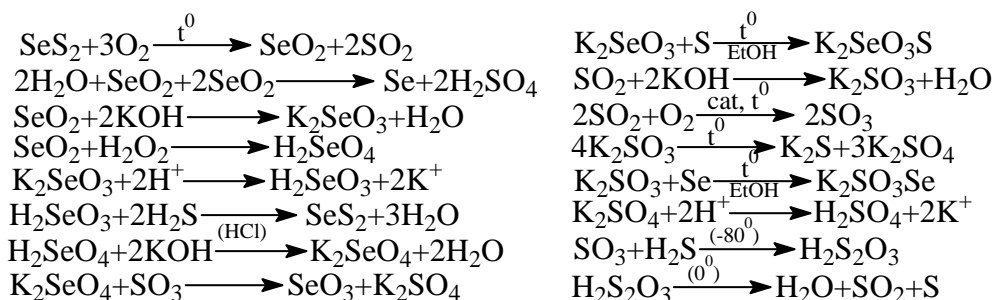
$$M(\text{Э}) = (55\%/45\%)*16n$$

M(Э)	19.6	39.11	58.7	78.2	97.8	117.3	136.8	156.4
n	1	2	3	4	5	6	7	8

Э не может быть F, K, Fe-Ni, Mo, Tc, In, Sn, Ba, Gd – поскольку все эти элементы не образуют сильных двухосновных кислородных кислот (**A**₄). Таким образом Э = Se (M=78.96) **A** - SeS₂, **Y** – Se, **A**₁ – SeO₂, **A**₂ – Se(Se_∞), **A**₃ – K₂SeO₃, **A**₄ – H₂SeO₄, **A**₅ – K₂SeO₄, **A**₆ – H₂SeO₃, **A**₇ – SeO₃.

Действие серы на K₂SeO₃ приводит к K₂SeO₃S_{8-n} – «хвост» из атомов серы присоединяется к атому селена, аналогичные вещества - K₂SO₃Se_{8-n} получают действием селена на K₂SO₃. Среди этих соединений изомерами являются **C**₁ – K₂SeO₃S, **C**₂ – K₂SO₃Se.

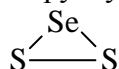
Уравнения реакций:



2. Реакция получения C_1 и C_2 – гетерогенная. Спирт улучшает смачивание водными растворами солей – неполярные селен и серу, снижая поверхностное натяжение между реагирующими фазами. Это увеличивает площадь массообмена, т. е. скорость реакции.

3. На циклическую структуру указывает наличие общих фрагментов - -SS- для А и В.

М. Д. Машковский приводит следующую структуру для SeS_2 :

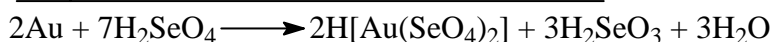
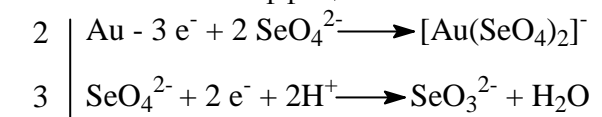


Согласно современной информации подобные соединения содержат в своем составе восьмичленные циклы, включающие атомы селена и серы: $\text{S}_{8-k}\text{Se}_k$. Элементарному составу SeS_2 отвечает, например, комбинация циклов Se_4S_4 и Se_2S_6 в равных количествах.

Дисульфидные и селеносульфидные мостики восстанавливаются, до тиоловых групп, которые, связывают катионы d-элементов, активирующих работу ферментов в сульфидные производные и тем самым нарушают деятельность микроорганизмов.

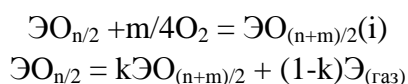
3. В качестве катализаторов окисления SO_2 используются V_2O_5 , Pt в контактном способе и NO в нитрозном способе.

5. Расстановка коэффициентов:



Задача 5 (автор С.А.Серяков).

В соответствии с предположениями экспериментаторов, один из оксидов должен быть наиболее устойчив к термическим воздействиям. Тогда возможные реакции с участием оксида Б:



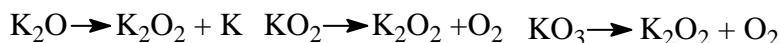
Пусть n, m – целые, значит: $k(n+m)/2 = n/2 \Rightarrow 1-k = m/(m+n)$ для молярной массы Э можно получить следующее соотношение: $M(\text{Э})/8(m+n) = -\Delta m_2 / \Delta m_1$:

n+m	2	3	4	5	6	7
M(Э)	39(K)	58,5(Fe-Ni)	78(Se)	Tc(97,5)	117(Sn)	136,5(Ba)
Оксид I	K_2O_2	Fe_2O_3	SeO_2	$\langle \text{Tc}_2\text{O}_5 \rangle$	нет	нет

Поскольку железо и технеций – нелетучи, а для селена оксиды со степенью окисления меньше +4 не описаны, SeO_2 – не окрашен и состав Г и Д в этом случае нелеп, единственный подходящий вариант – К.

Оксиды калия(А - К), использованные в опытах: Б – K_2O , В – K_2O_2 , Г – KO_2 , Д – KO_3 .

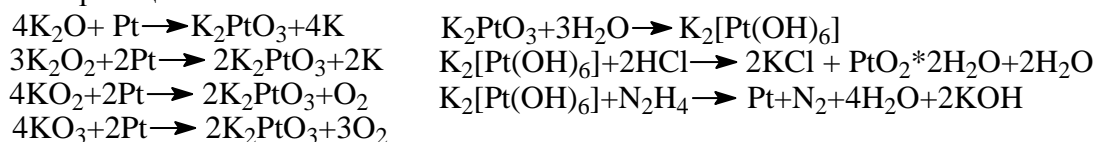
Схемы реакций:



Рассчитывая аналогичным образом состав вещества **Е**, получаем соотношение калия и кислорода 2:3, описанные химические свойства указывают на индивидуальность соединения (образование тригидрата, существование в водном растворе). Все это наводит на мысль, что произошла реакция между материалом стаканчика и оксидами (во многих книгах упоминается, что работа со щелочами и их оксидами в платиновой посуде при высоких температурах сопровождается химическими изменениями последней). Тогда **Е** – K_2PtO_3 , **Ж** – $PtO_2(PtO_2 \cdot 2H_2O)$, **З** – Pt.

Экспериментаторы не предполагали протекание побочных процессов, отсюда – разногласие теории и эксперимента.

Уравнения реакций:

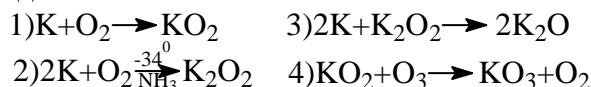


Тригидрат устойчив, поскольку для платины(+4) характерно координационное число VI. В образовавшемся комплексном ионе в качестве лигандов выступают OH^- группы, сформированные из молекул воды. Обычно из раствора получают $K_2[Pt(OH)_6] \cdot 0.5H_2O$.

Диоксид платины, как и сама мелкодисперсная платина используются в качестве катализаторов многих реакций: окисление NH_3 , окисление промышленных газов (CO и др.), гидрирование растительных масел и проч.

При работе с оксидами щелочных металлов при высоких температурах используют серебряные тигли (до 960°).

Способы получения оксидов калия:



Комментарии:

Сгорание калия в кислороде приводит к образованию KO_2 (с небольшой примесью K_2O_2). Пропускание кислорода в раствор калия в жидком аммиаке дает пероксид, восстановление последнего металлическим калием приводит к оксиду, избыток восстановителя отгоняют в вакууме. Действие озона на KO_2 позволяет получить озонид, который экстрагируют из смеси с помощью жидкого аммиака.

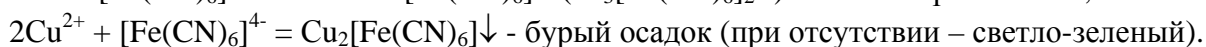
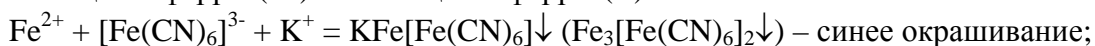
Задача 6 (автор В.А.Емельянов).

1. Из данных C, H, N анализа легко находится соотношение атомов этих элементов в соединениях **А** ($20,15/12 : 1,34/1 : 28,21/14 = 5 : 4 : 6$) и **Б** ($21,48/12 : <0,01/1 : 30,08/14 = 5 : <0,03 : 6$). Одинаковое отношение атомов углерода и азота дает возможность предположить, что эти вещества содержат одинаковую комплексную частицу, но являются солями различных катионов (**А**, по условию, натриевая соль, **Б**, скорее всего, медная). Поскольку в медной соли содержание водорода находится на уровне порога обнаружения, наиболее вероятно, что в натриевой соли он входит в состав кристаллизационной воды. Из данных о выходе продукта можем рассчитать содержание в нем железа и молекулярную массу вещества, приходящуюся на 1 атом железа. При 100 % выходе получилось бы $67,7/0,8$ г продукта, причем эта масса содержит $120/422,2$ моль железа. Отсюда $M = (67,7 \cdot 422,2) / (0,8 \cdot 120) = 297,7$ г/моль. В результате уже проведенных расчетов и рассуждений пока имеем состав $NaFe(CN)_5N \cdot 2H_2O$, не дотягивающий до 297,7 на 38,9 а.е.м., что практически в точности соответствует еще одному катиону натрия и атому кислорода.

Наши выводы легко проверяются по данным анализа **Б**. Его молекулярная масса, при условии что в состав молекулы входят 5 атомов углерода и 6 атомов азота, составляет $12 \cdot 5 / 0,2148 = 279,3$ а.е.м. Эти два элемента и железо дают 199,8 а.е.м.; оставшиеся 79,5 а.е.м. это как раз катион меди и атом кислорода.

Таким образом, соединение **А** – «нитропруссид» натрия, комплексный анион которого получен в результате обычной реакции нитрозирования (взаимодействие с нитритом в кислой среде), на самом деле является нитрозокомплексом. Его формулу следует записывать как $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. По современным представлениям NO-группа в этом комплексе несет положительный заряд и тогда его правильное название по систематической номенклатуре **дигидрат пентацианонитрозилийферрата(II) натрия**. Соединение **Б** – **$\text{Cu}[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5]$ – пентацианонитрозилийферрат(II) меди(II)**.

2. Сульфатами железа(II) и меди(II) раствор испытывают на отсутствие гексацианоферрат(III)- и гексацианоферрат(II)-ионов соответственно:

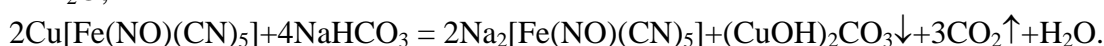
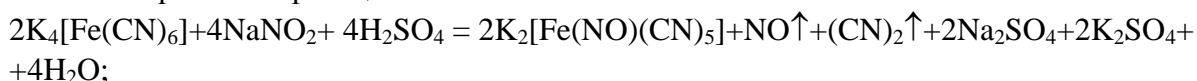


Если эти ионы присутствуют в растворе в заметном количестве, они будут загрязнять нужный продукт.

3. Во-первых, при высокой концентрации азотистой кислоты в растворе значительная ее доля будет просто диспропорционировать на оксид азота(II) и азотную кислоту (и диоксид азота), во-вторых, высокая концентрация окислителя (HNO_2) приведет к окислению более чем одного координированного цианид-иона в молекуле комплекса. Если изменить порядок добавления реагентов, то нагревание исходного гексацианоферрата в кислой среде также приведет к разрушению комплекса, но в этом случае за счет протонирования координированного цианид-иона, замещения его на воду и удаления синильной кислоты из раствора.

Поскольку в результате одноэлектронного окисления азотистой кислотой в растворе желтая кровяная соль достаточно быстро превращается в красную, можно использовать и красную кровяную соль.

4. Уравнения реакций:



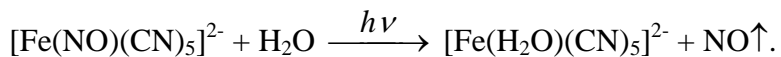
5. При осаждении нитропруссид меди за счет сорбции захватывает заметное количество сульфат-ионов, которые при обработке гидрокарбонатом переходят в раствор.

Уксусную кислоту и ацетат бария добавляют для перевода оставшегося в растворе гидрокарбоната натрия и образовавшегося сульфата натрия в лучше растворимый и хуже сорбирующийся ацетат.

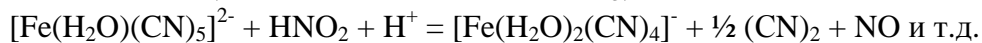
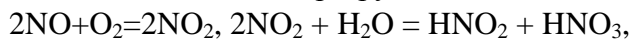
6. При разложении комплексного цианида одним из продуктов должен быть очень устойчивый цианид натрия, другим – соединение железа. Масса остатка от 1 моля комплекса составляет $0,53 \cdot 297,8 = 157,8$ г. За вычетом 2 молей NaCN и массы 1 моля железа остается всего 4 г. Это соответствует 4 молям Н, четверти моля О или трети моля С. Подходит только третий вариант – и, соответственно карбид железа Fe_3C . Собственно, в этом нет ничего удивительного, поскольку цианиды являются сильными восстановителями, а карбид железа термически очень устойчив. Реакция термоллиза выглядит следующим образом:



7. Под действием света происходит разрыв связи Fe-NO с выделением оксида азота:



Образующийся в этой реакции комплекс должен быть окрашен в тот же красный цвет, однако ряд побочных реакций, протекающих особенно активно в присутствии кислорода, вызывает дальнейшее разрушение комплекса, вплоть до катионных форм:

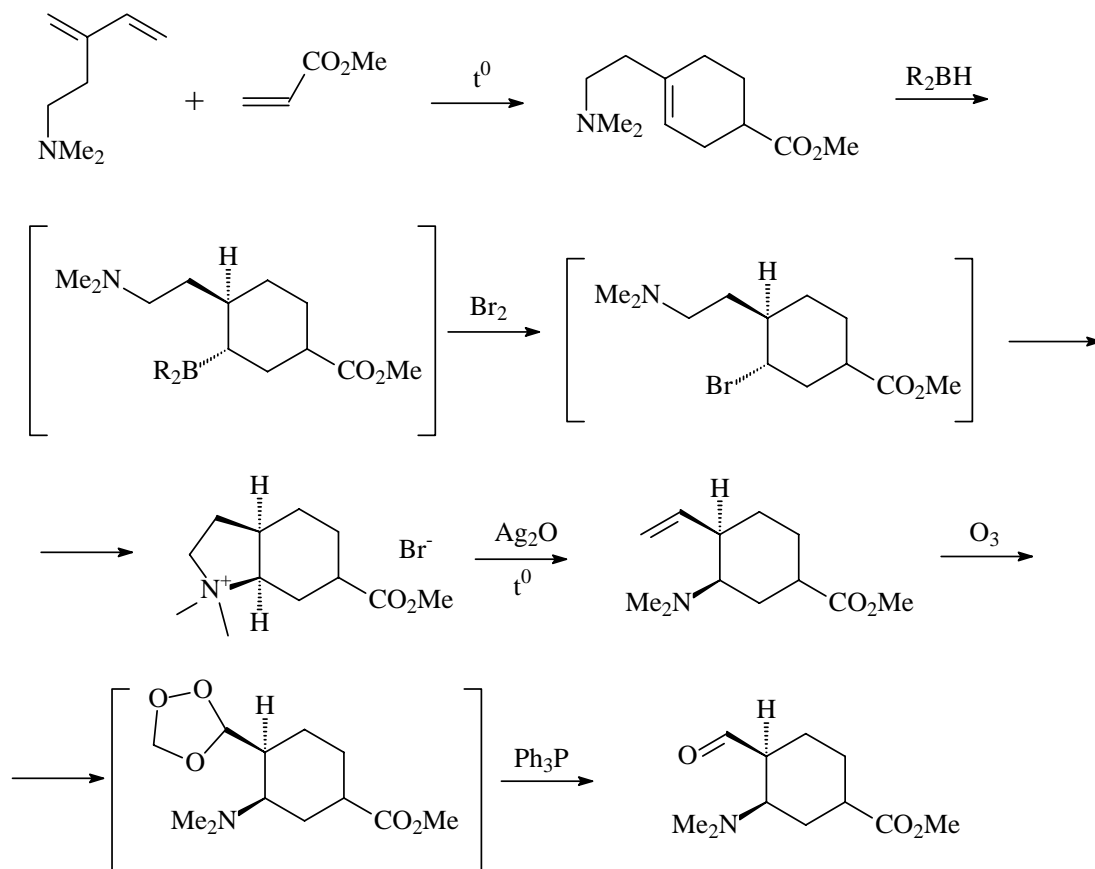


Наличие в системе как окислителей, так и восстановителей, приводит к тому, что железо присутствует в растворе также в двух степенях окисления, электронные переходы между которыми и вызывают появление глубокой интенсивной окраски.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1 (автор И.А.Трушков)

1) Синтез Книжникова описывается следующей схемой:



Интермедиаты, заключенные в скобки, не выделяются в чистом виде:

а) озонид нестабилен и должен быть немедленно подвергнут восстановительному разложению (кроме трифенилфосфина на этой стадии можно использовать диалкилсульфид или цинк в кислоте);

б) при попытке выделения бромиды он подвергается циклизации с образованием циклической соли аммония, хотя, если реакцию бромирования борана проводить при охлаждении, образование бромиды в реакционной среде можно зафиксировать;

в) бораны, содержащие атомы азота или кислорода, обычно образуют внутри- и межмолекулярные комплексы переменного состава, поэтому их не выделяют.

2) Избыток борана (как B_2H_6 , так и алкилборанов) приведет к восстановлению сложного эфира до спирта. $RCOOR' + B_2H_6 \rightarrow RCH_2OH$

Избыток брома может вызвать окисление по атому углерода, связанному с аминогруппой и/или бромирование енольной формы сложноэфирного фрагмента.



3) Молекула содержит три стереоцентра. Следовательно, для нее возможно 8 стереоизомеров (4 диастереомера, каждый – в виде двух энантиомеров).

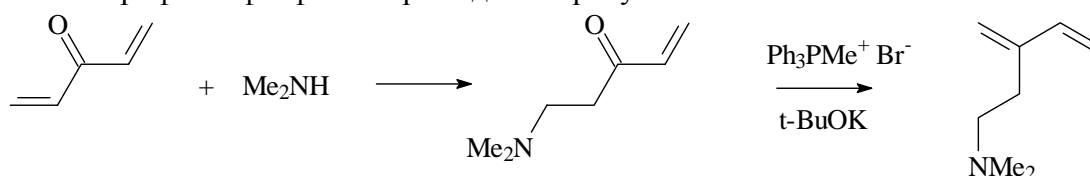
4) По схеме Книжникова образуется два диастереомера продукта **1**:



Диастереомеры имеют разные физические свойства и могут быть разделены, например, с помощью хроматографии.

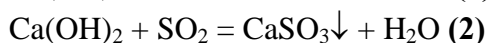
Каждый диастереомер будет получаться в виде рацемической смеси двух энантиомеров. Для разделения энантиомеров можно использовать обработку рацемата 1) (-)-винной кислотой, в результате чего образуются диастереомерные соли, которые могут быть разделены; или 2) обработку (S)-фенилэтиламинном с образованием диастереоизомерных иминов. Разделение последних и гидролиз приводит к получению чистых энантиомеров.

5) Например, реакция дивинилкетона с диметиламином с последующей реакцией Виттига с метилтрифенилфосфоний бромидом в присутствии основания.

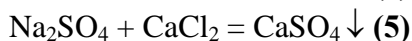
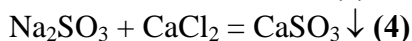
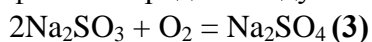


Задача 2 (автор И.А.Трушков)

Выпадение осадка при пропускании газовой смеси через известковую воду может быть вызвано двумя реакциями:



Изменение массы осадка при пропускании газов через раствор NaOH с последующим добавлением CaCl₂ ясно показывает, что в данном случае протекают обе эти реакции, поскольку при стоянии на воздухе медленно происходит окисление сульфита натрия в сульфат кислородом воздуха:



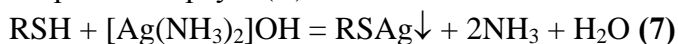
Следовательно, предполагая образование x моль CO₂ и y моль SO₂ при сжигании вещества А, можно составить следующее уравнение:

$$100x + 120y = 1.716$$

Выпадение осадка в реакции серебра может быть обусловлено двумя причинами: реакцией с альдегидами, ведущей к образованию металлического серебра:



и реакцией с тиолами, образующимися при действии на соединение А подкисленным раствором соли ртути(II):



Наличие тиолов в реакционной смеси подтверждается реакцией с иодом, в которую альдегиды не вступают, в то время как тиолы в этих условиях дают дисульфиды:



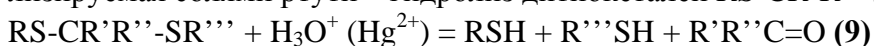
В этой реакции расходуется 0.762 г иода, что соответствует 0.003 моль I₂. Следовательно, в реакцию вступило 0.006 моль тиолов.

Таким образом, можно составить еще одно уравнение:

$$0.006(108+32+z) + 108n = 2.226, \text{ где } z - \text{масса радикала R, а } n - \text{число молей серебра, соответствующее } 2n \text{ молей альдегида.}$$

Из условия задачи ясно, что тиол(ы) и альдегид(ы) образуются при обработке вещества А подкисленным раствором соли ртути (II). Этот реагент используется для получения альдегида из ацетилен(а) (реакция Кучерова), однако в случае замещенных ацетиленов в этой ре-

акции образуются не альдегиды, а кетоны (и не образуются тиолы). Другая реакция, катализируемая солями ртути – гидролиз дитиокеталей $RS-CR'R''-SR'''$:

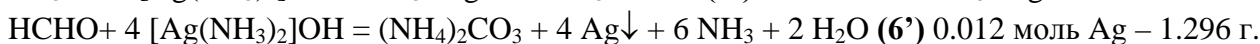
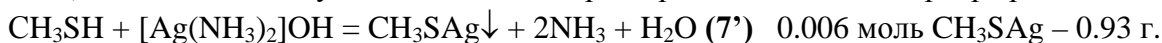


В случае образования кетона осадок с солью серебра дают только тиолы, в случае образования альдегида продуктом реакции также является серебро.

Поскольку при гидролизе из одного моля тиокетала образуется два моля тиолов, а в реакцию с иодом вступает 0.006 моль тиолов, 0.324 г соединения А соответствуют 0.003 моля. Молекулярный вес соединения А равен 108. Следовательно, суммарная масса заместителей R, R', R'', R''' равна $108 - (32 \times 2 + 12) = 32$. Это соответствует двум атомам углерода и восьми атомам водорода. Следовательно, **соединение А** может иметь формулу $CH_3SCH_2SCH_3$; $C_2H_5SCH_2SH$; $CH_3SCH(CH_3)SH$; $HSCHC_2H_5SH$ или $(CH_3)_2C(SH)_2$. Правильной является первая формула, поскольку:

1) четыре остальных соединения являются неустойчивыми (аналогично неустойчивости 1,1-диолов и полуацеталей) и

2) только в этом случае масса осадка при обработке оксидом серебра равна 2.226 г:



Ответы:

1) А - $CH_3SCH_2SCH_3$

2). $Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3\downarrow + H_2O \quad (1)$

$Ca(OH)_2 + SO_2 = CaSO_3\downarrow + H_2O \quad (2)$

$2 Na_2SO_3 + O_2 = Na_2SO_4 \quad (3)$

$Na_2SO_3 + CaCl_2 = CaSO_3\downarrow \quad (4)$

$Na_2SO_4 + CaCl_2 = CaSO_4\downarrow \quad (5)$

$RCHO + 2 [Ag(NH_3)_2]OH = RCOONH_4 + 3 NH_3 + H_2O + 2 Ag\downarrow \quad (6)$

$HCHO + 4 [Ag(NH_3)_2]OH = (NH_4)_2CO_3 + 4 Ag\downarrow + 6 NH_3 + 2 H_2O \quad (6')$

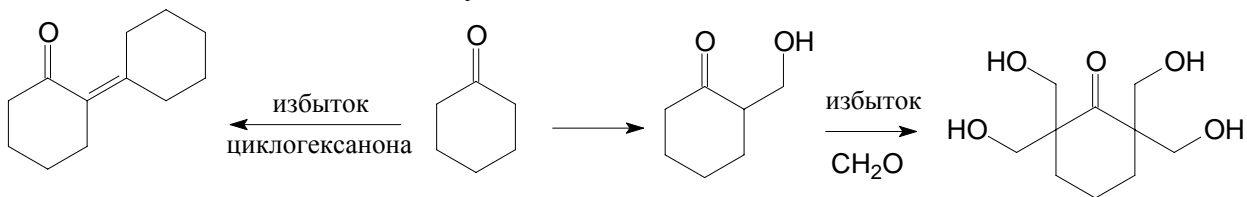
$RSH + [Ag(NH_3)_2]OH = RSAg\downarrow + 2NH_3 + H_2O \quad (7)$

$CH_3SH + [Ag(NH_3)_2]OH = CH_3SAg\downarrow + 2NH_3 + H_2O \quad (7')$

$2 RSH + I_2 = RS-SR + 2 HI \quad (8)$

$RS-CR'R''-SR''' + H_3O^+ (Hg^{2+}) = RSH + R'''SH + R'R''C=O \quad (9)$

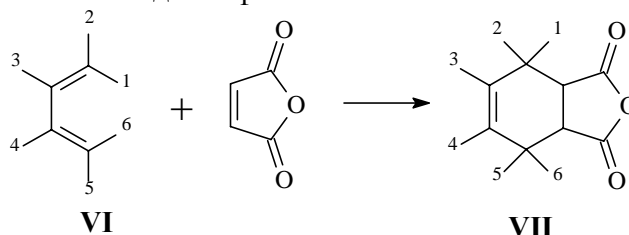
3) Циклогексанон может взаимодействовать как с метантиолом, так и с формальдегидом. Однако первая реакция обратима и в данных условиях (использованных для осуществления обратной реакции расщепления дитиокетала) невозможна. Каталитические количества кислоты инициируют реакцию альдольной конденсации циклогексанона (метиленовая компонента) с формальдегидом (карбонильная компонента). Первоначально образуется 2-гидроксиметилциклогексанон, при недостатке циклогексанона дальнейшее взаимодействие приводит к продуктам бис-, трис- и тетракис(гидроксиметилирования) – вплоть до образования 2,2,6,6-тетра(гидроксиметил)циклогексанона. При избытке циклогексанона протекает реакция его самоконденсации, ведущая к продукту кротоновой конденсации {2-(циклогексилиден)циклогексанону}.



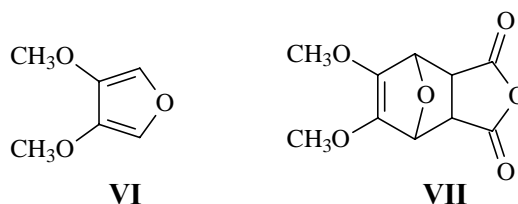
4) Изменение массы осадка при пропускании газов через раствор NaOH с последующим добавлением CaCl₂ обусловлено протеканием реакций (3)-(5). Сразу после пропускания газовой смеси CaCl₂ реагирует только с сульфитом натрия. Через некоторое время часть Na₂SO₃ окисляется до Na₂SO₄, что ведет к увеличению массы осадка (CaSO₃ + CaSO₄) вместо только CaSO₃.

Задача 3 (автор А.А.Зайцев)

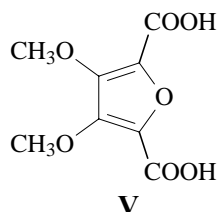
1. Взаимодействие вещества VI с малеиновым ангидридом (превращение VI → VII) – реакция Дильса-Альдера (состава соединения VII – сумма составов VI и малеинового ангидрида), причём вещество VI является диенофилом:



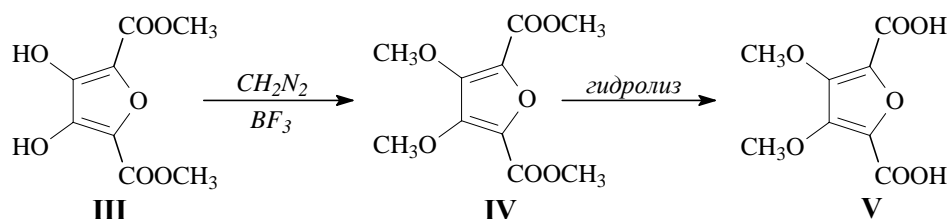
Так как в конечном продукте содержатся две метокси-группы, логично предположить, что и в веществах VI и VII также имеются две OMe-группы (3 = 4 = OMe). Тогда на заместители 1, 2, 5 и 6 в соединении VI приходится 2 атома водорода и 1 атом кислорода (C₆H₈O₃ – C₄ – C₂H₆O₂ = H₂O). Исходя из этого, для VI и VII логично предположить следующие структуры:



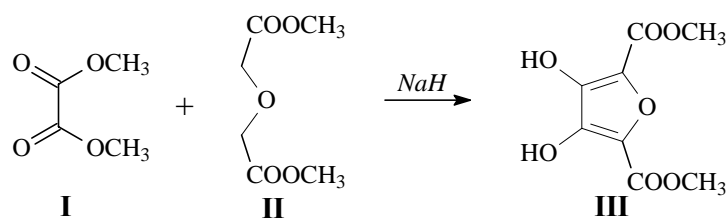
Состав VI отличается от состава III на C₂O₄ (возможно, 2 молекулы CO₂), т.е. формальный результат двух стадий превращения III в VI – это декарбоксилирование. Последнее, по всей видимости, происходит при действии меди в хинолине (стандартный мягкий способ декарбоксилирования кислот). Тогда вещество V имеет следующую структуру:



Отсюда понятно, что превращение IV → V – это гидролиз эфира кислоты V, тогда III → IV – метилирование (но, естественно, не карбоксильных) OH-групп:

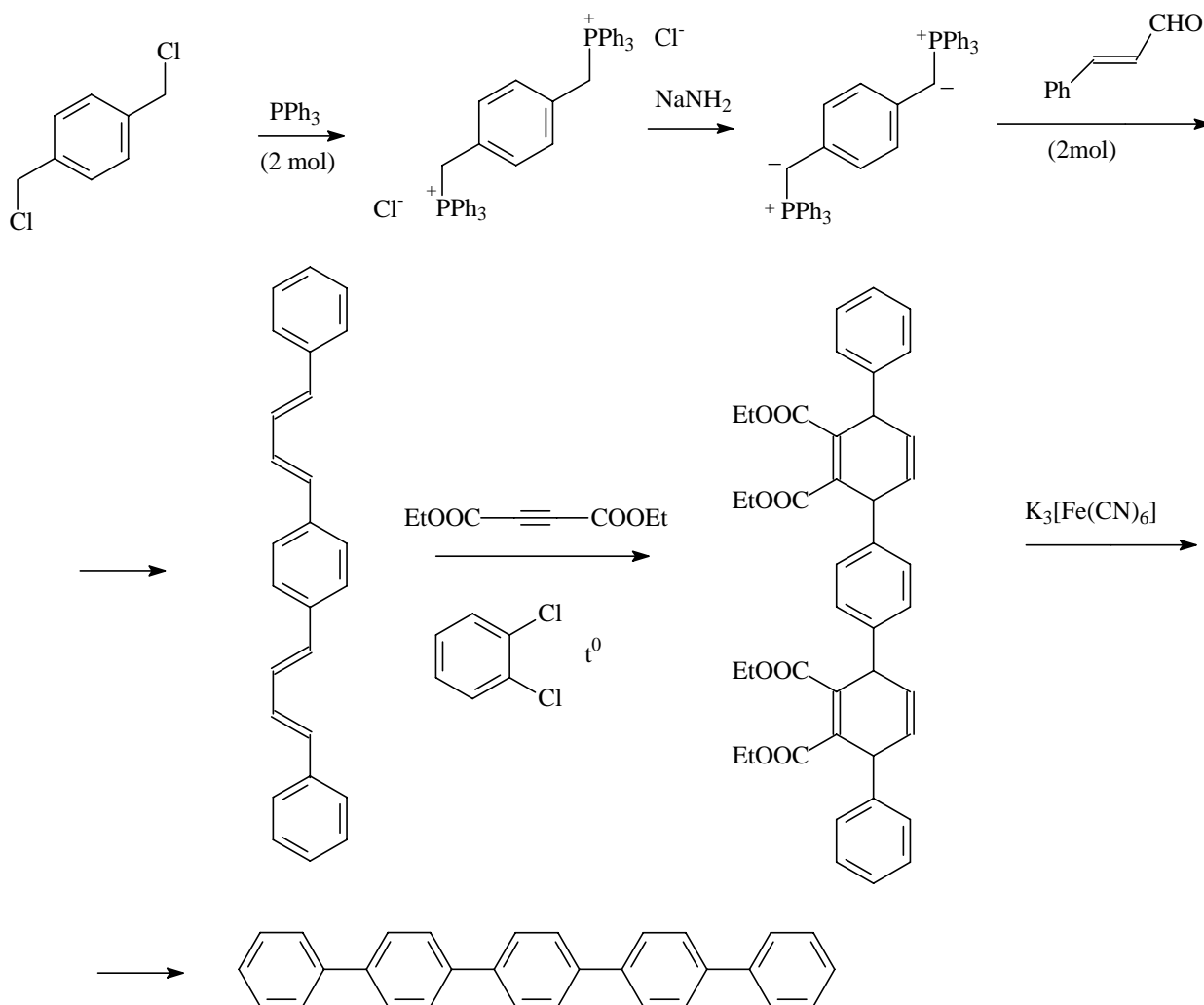


Соединение III получается в результате конденсации диметилксалата (I) и диметилового эфира 2,2'-оксидиуксусной кислоты (II).



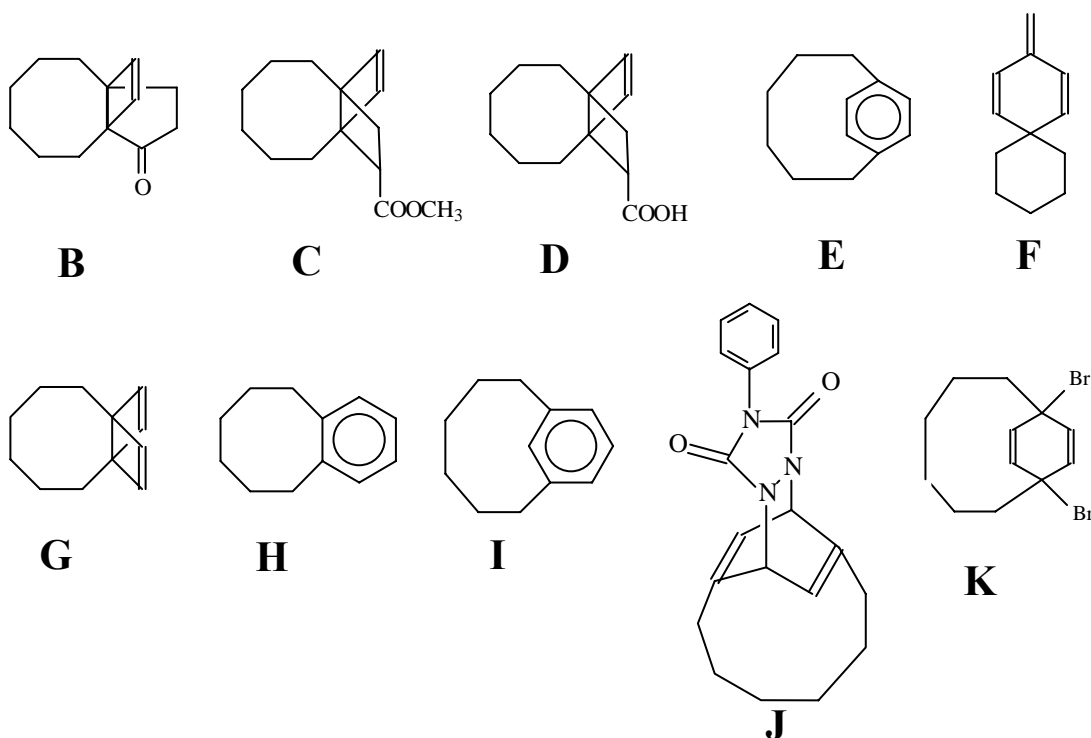
Задача 4 (автор Е.Д.Каньшин)

Ниже приведена схема, в которой указаны структуры всех промежуточных веществ.



Синтез основан на реакциях Виттига и Дильса-Альдера. На первой стадии атомы хлора, находящиеся в бензильных положениях, замещаются на трифенилфосфиновые группировки, данный процесс представляет собой нуклеофильное замещение. В полученном продукте атомы водорода метиленовых групп обладают повышенной кислотностью в силу присутствия как ароматического ядра, так и положительно заряженных атомов фосфора, находящихся по соседству. Именно эти протоны удаляются под действием основания – амида натрия, что приводит к образованию ильида фосфора, взаимодействие которого с кротоновым альдегидом есть ни что иное как реакция Виттига, широко используемая в органическом синтезе для получения новых С=С связей. Следующая стадия является присоединением по Дильсу-Альдеру. Далее полученный аддукт подвергают декарбоксилированию, сопровождающемуся ароматизацией, что дает конечный углеводород.

Задача 5 (автор Решетова М.Д.)



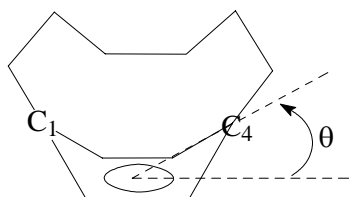
“Benzene is flat. Every undergraduate chemistry student learns early in his career that the extraordinary stability of benzene is associated with the cyclic overlap of six π orbitals. Naturally chemists have addressed themselves to the question of how much bending a benzene ring can withstand without giving up its “aromatic character” (*J.Amer.Chem.Soc.*, v.96, №8, p.2643, 1974) – этими словами начинается статья, описывающая первый синтез [6]парадифлана.

“Ароматичность” соединения обусловлена наличием двух групп макроскопических свойств: 1) химических – ароматические соединения в малой степени проявляют склонность к присоединению, характерную для ненасыщенных систем, но обнаруживают склонность к электрофильному замещению; 2) специфические спектральные свойства, среди которых особенно важны и характерны особенности спектров ЯМР. В молекуле ароматического соединения, помещенной во внешнее магнитное поле, под влиянием последнего индуцируется кольцевой ток. Магнитный момент, обусловленный этим током, над плоскостью ароматического кольца совпадает с направлением внешнего магнитного поля, а за пределами кольца – против внешнего магнитного поля. Это вызывает существенные и характерные изменения величин химических сдвигов протонов в спектрах ЯМР: характерный диапазон химических сдвигов протонов, непосредственно связанных с углеродами ароматического скелета и находящимися вне цикла (например, в бензоле), составляет 7 – 8 м.д. (по сравнению с протонами в винильных положениях 4 – 6 м.д. сдвинуты в более слабые поля); если протоны находятся внутри ароматического цикла (например, в [18]аннулене), химические сдвиги находятся в очень сильных полях (1 ÷ -1 м.д.).

В углеводороде **Е** имеются ароматические протоны (7,17 м.д.), а также протоны, имеющие хим.сдвиги в очень сильных полях (0,33 и -0,4 м.д.) – протоны метиленовой цепочки, которые находятся в сфере влияния собственного магнитного поля, направление которого над плоскостью бензольного кольца совпадает с магнитным моментом внешнего магнитного поля.

Таким образом, согласно спектральным данным углеводород **Е** ароматичен, однако его реакционная способность напоминает свойства 1,3-диенов. Это связано с отклонением

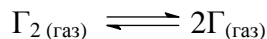
от плоскости кольца атомов C_1 и C_4 : согласно данным рентгеноструктурного анализа 8-карбоксив[6]парацетидина бензольное кольцо в последнем имеет конформацию ванны, в которой атомы C_1 и C_4 , связанные с гексаметиленовым мостиком, отклонены от базовой плоскости ванны на $\theta = 20.5^\circ$.



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1 (автор А. И. Жиров)

1. "...приведенные данные могут быть объяснены распадом частиц галоидов на атомы; такое распадение наступает наиболее трудно при хлоре, наиболее легко при иоде, но и там при обыкновенном давлении не достигается половинной плотности пара, которая бы отвечала полному распадению двухатомных частиц галоидов на атомы. Под значительно уменьшенным давлением, напр. при 0,3 атм. уже при 1500° плотность пара иода = 4,6; а при большем разрежении и при несколько нисшей температуре получается половинная плотности пара 4,4, остающиеся затем постоянными при дальнейшем нагревании." Т.е. термической диссоциацией молекул галогенов:



2. Из данных плотности ("ниже 440°") можно рассчитать молярные массы галогенов (в таблице приведены относительные плотности по воздуху).

$$\text{Хлор } 2,45 \times 29 = 71,05 \quad \Delta = ((35,453 \times 2) - 71,05)/71,05 = 0,002$$

$$\Delta = 0,2\%$$

$$\text{Бром } 5,52 \times 29 = 160,08$$

$$\Delta = 0,17\%$$

$$\text{Иод } 8,78 \times 29 = 254,62$$

$$\Delta = 0,3\%$$

3. Состав "пара" для иода

Ниже 440° - I₂.

440° : x - ω I, (1-x) - ω I₂;

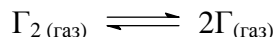
$$126,9x + 253,8(1-x) = 8,72 \times 29 = 252,88 \quad x = 0,007 \text{ (0,7\%)}$$

$$900^\circ: 8,11 \times 29 = 235,19 = 253,8 - 126,9x \quad x = 0,147 \text{ (14,7\%)}$$

$$1200^\circ: 6,07 \times 29 = 176,03 = 253,8 - 126,9x \quad x = 0,613 \text{ (61,3\%)}$$

$$\text{Выше } 1400^\circ: 5,31 \times 29 = 153,99 \quad x = 0,787 \text{ (78,7\%)}$$

4. Для равновесия:

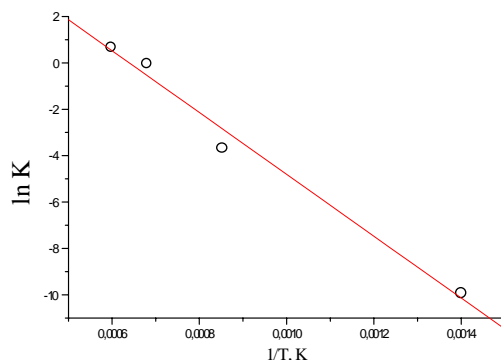


константа равновесия будет иметь вид:

$$K_p = \frac{P_I^2}{P_{I_2}} = \frac{\varphi^2(I)}{\varphi(I_2)},$$

считая, что измерения были выполнены при постоянном (атмосферном давлении). Тогда из линейной зависимости $\ln K_p = -\Delta H/RT + \Delta S/R$ можно рассчитать энергию связи I - I.

T, °C	ω(I)	ω(I ₂)	K _p	ln K _p	1/T, K
440	0,007	0,993	4,93·10 ⁻⁵	-9,92	0,00140
900	0,147	0,853	2,53·10 ⁻²	-3,677	0,0008525
1200	0,613	0,387	0,971	-0,294	0,000679
1400	0,787	0,213	1,979	0,683	0,000598



Тангенс угла наклона прямой составляет -13300 , энергия связи равна $13300 \times 8,31 : 1000 = 111$ кДж/моль (современные справочные данные 149 кДж/моль).

5. Зависимость давления пара от температуры описывается:

$$\ln P = A + B/T,$$

где $B = -\Delta H/R$ (ΔH - энтальпия сублимации (над твердым) или испарения (над жидкостью)). Тогда для двух первых значений $A = 24,158$; $B = -7649,8$. Уравнение давления пара над твердым иодом:

$$\ln P = 24,158 - 7649,8/T \quad (1)$$

Два следующих значения не согласуются с этим уравнением, т.е. эти значения соответствуют давлению пара над жидким иодом. Коэффициенты для этого равновесия: $A = 19,588$; $B = 5924,3$. Уравнение давления пара над жидкостью имеет вид:

$$\ln P = 19,588 - 5924,3/T \quad (2)$$

Общее решение этих двух уравнений даст температуру плавления (температуру тройной точки). $T = 378$ К или 105 °С (справочное значение $113,6$ °С).

Температура кипения - температура, при которой давление пара над жидкостью составляет 760 мм рт. ст. Подставляя в уравнение (2), получаем $T = 457$ К или $184,3$ °С (справочное значение $185,5$ °С).

Энергия молекулярной решетки равна энтальпии сублимации. Исходя из уравнения (1), имеем $7649,8 \times 8,31 : 1000 = 63,6$ (кДж/моль). Справочное значение - $57,6$ кДж/моль.

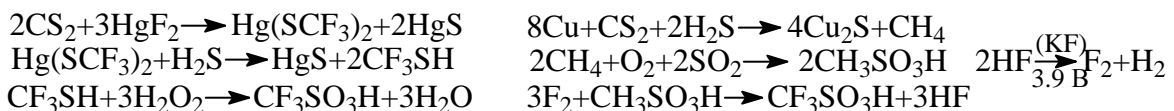
Задача 2 (автор С.А.Серяков)

1. Поскольку кислота **НХ** – органическая, значит, она содержит в своем составе углерод. Тогда каждое из неизвестных веществ также содержит углерод, теперь можно с уверенностью утверждать, что **А** – метан (CH_4), поскольку массовая доля водорода в веществах из числа вообразимых продуктов взаимодействия $\text{H}_2\text{S} + \text{CS}_2$ не менее 25%.

Превращение **А** в **В** – сульфокисление метана, приводит к $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (**В**), этот состав также может быть рассчитан из соотношения **S** : **H** и учета одноосновности **В**(по аналогии с **НХ**). Фторирование **В** в электролизере приводит к замене всех атомов **H** при CH_3 – группе на фтор, что также подтверждается расчетом. **НХ** – $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$.

Относительное уменьшение массовых долей **S** и **H** при переходе от **D** к **НХ** – одинаково, можно предположить, что происходит окисление CF_3SH : это подтверждается определением количества введенных атомов **O**: $n(\text{O}) = \text{Ar}(\text{S}) \cdot (1/\omega_{\text{D}}(\text{S}) - 1/\omega_{\text{НХ}}(\text{S}))/\text{Ar}(\text{O}) = 3$.

D - CF_3SH . Судя по тому что в соединении **С** - доля серы невелика, то (вероятно) оно содержит ртуть, тогда действием сероводорода ее катионы осаждаются и заменяются на водород. **С** – $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$. Уравнения реакций:



2. а) $K_a(\text{HF}) = [\text{H}^+][\text{F}^-]/[\text{HF}] \Rightarrow [\text{F}^-] = K_a(\text{HF})[\text{HF}]/[\text{H}^+]$; $E^0 = E^0(\text{F}_2/\text{F}^-) - RT/F \cdot \ln\{K_a(\text{HF})\}$ Уравнение Нернста примет вид: $E = E^0 + RT/2F \cdot \ln\{[\text{F}_2][\text{H}^+]^2/[\text{HF}]^2\}$

б) Уравнения материального баланса и баланса по зарядам:

$$C_1 = [\text{FX}] + [\text{F}_2] = [\text{F}_2] + [\text{HF}] + [\text{F}^-]; C_2 = [\text{FX}] + [\text{HX}] + [\text{X}^-] = [\text{H}^+] + [\text{HX}] + [\text{HF}]; [\text{H}^+] = [\text{F}^-] + [\text{X}^-]$$

Приближения: $K_a(\text{HF}) \ll K_{1-3} \Rightarrow [\text{F}^-] \approx 0$; $K_2 \gg 1 \Rightarrow [\text{H}^+] = [\text{X}^-]$, $[\text{HX}] \approx 0$. После вычитания первой системы равенств из второй: $C_2 - C_1 = [\text{X}^-] + [\text{HX}] - [\text{X}^-] - [\text{F}_2] \Rightarrow [\text{F}_2] = C_1 - C_2 + [\text{H}^+]$ и далее получим $[\text{HF}] = C_2 - [\text{H}^+]$. $\Delta E_1 = E - E^0 = RT/2F \cdot \ln\{(C_1 - C_2 + 10^{-\text{pH}}) \cdot 10^{-2\text{pH}} / (C_2 - 10^{-\text{pH}})^2\}$.

На первый взгляд кажется что $[F_2]$ в зависимости от рН может быть отрицательна, однако рН связан, в свою очередь, сложным образом с C_1 и C_2 .

3. Вероятные основные процессы с участием:

а) $BF_3:(i)BF_3+SolvH = BF_3Solv^-+H^+$; (ii) $BF_3+HF = BF_4^-+H^+$ процесс(ii) предпочтительнее, т. к. образуется более слабое основание-анион. $\Rightarrow [H^+]-[H^+]_0 = C_3; [HF]-[HF]_0 = -C_3$.

$\Delta E(a) = RT/2F \cdot \ln\{(C_1 - 10^{-pH}) \cdot (10^{-pH} + C_3)^2 / (C_2 - C_3 - 10^{-pH})^2\}$. Заметно, что кислота Льюиса **повысила** потенциал, что иллюстрирует взаимосвязь понятий кислоты и окислителя.

б) NaX: равновесие (3): $K_2[F_2][X^-] = [F^-][FX] = K_{HF}[FX][HF]/[H^+] \Rightarrow$ вследствие малости C_3 – оно не может сильно повлиять на $[X^-]$ и $[H^+](\Rightarrow$ и на $[FX],[HF])^1$, значит $[F_2][X^-] \approx const$.

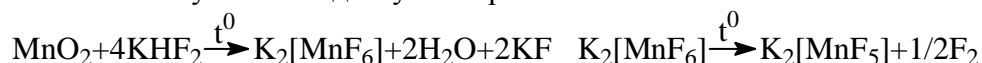
$\Delta E(b) = \Delta E_1 + RT/2 \cdot F \ln([F_2]/[F_2]_0) = \Delta E_1 + RT/2F \cdot \ln([X^-]_0/[X^-]) = \Delta E_1 + RT/2F \cdot \ln\{10^{-pH}/(C_3 + 10^{-pH})\}$ – даже слабое основание **понижает** потенциал системы (делает ее «восстановительней»).

4. В первой реакции принимают участие нейтральные молекулы, поэтому полярность среды и ее способность отдавать протон влияют незначительно. Второй процесс протекает количественно, поскольку кислота очень сильная, образующийся ион X^- обладает малым сродством к протону и слабо поляризуем. Ион F^- сильно сольватируется в протонных растворителях(вплоть до образования HF), т. к. обладает большим сродством к протону ($K_a(HF) \ll K_{1-3}$), поэтому увеличение $K_a(solv)$ способствует росту K_3 . K_a растет в ряду: **$CH_3OH < CF_3CH_2OH < CH_3CO_2H < HCO_2H < CF_3CO_2H$** . $[F_2]$ - уменьшается, $[HF]$ – растет, уменьшая $[H^+]$, значит E – уменьшается.

5. Выбор экспериментаторов привлекает **HCO_2H** , поскольку продукты взаимодействия со фтором – газообразные, после насыщения раствора фтором потенциал поддерживается все время примерно равным потенциалу окисления растворителя, а карбоновые кислоты образуют со фтором нечто похожее на FX.²

6. Предположим, что лаборатория не столь «продвинутая» и не располагает возможностью использовать способ «из баллона» или разложение XeF_2 , CeF_4 , CoF_3 и прочих высших фторидов для получения F_2 . Кроме того, в производстве этих соединений применяют фтор, генерированный в электролизере.

Возможный способ получения из доступных реагентов:

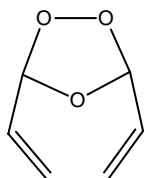


Первая реакция: расплав $KHF_2(60-80^0)$, вторая: нагревание сухой соли при $t^0 > 180^0$.

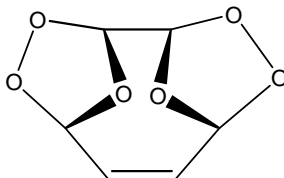
7. Невозможно в рассматриваемой системе осуществить электродный процесс, обратимый ($\oint dE = 0$) по фтору ($F_2 + 2e^- + 2H^+ \rightleftharpoons 2HF$), что необходимо для точного определения потенциала. Причины этого – главным образом побочные реакции на электроде.

Задача 3 (авторы А.С.Белов, В.В.Еремин).

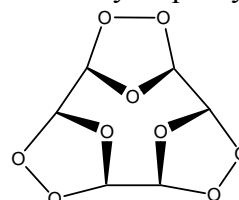
1) Озонолиз бензола происходит последовательно по трем связям углерод-углерод:



A₁



A₂

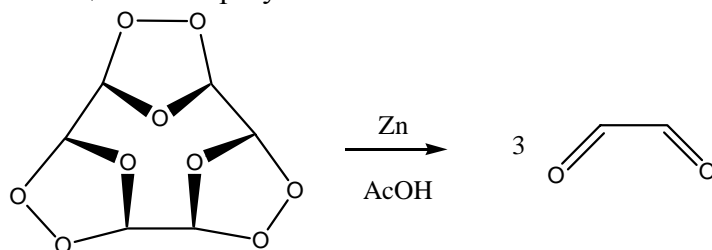


A₃

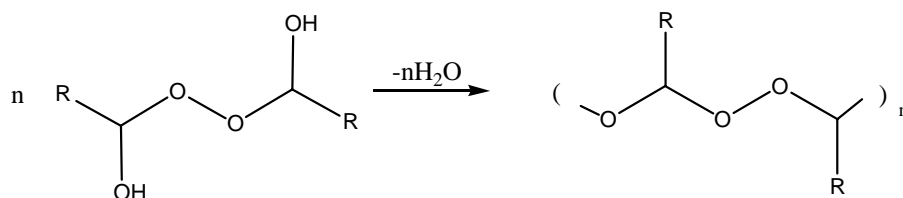
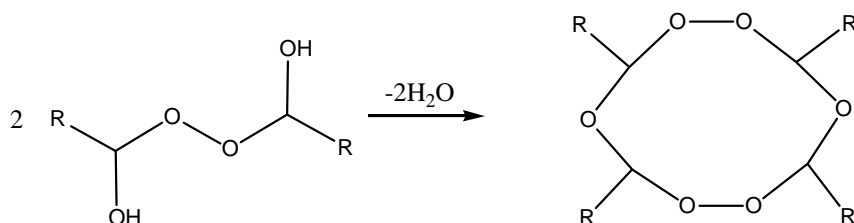
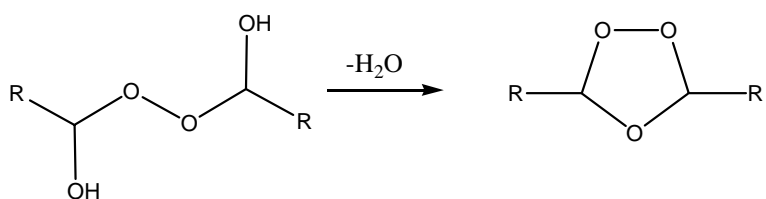
¹ Из уравнения $([F_2]/[FX][HF])_0 = ([F_2]/[FX][HF])'$, полученном при $[X^-][H^+] \approx const$ расход C_3 равен нулю.

² Подробнее с химией молекулярного фтора в растворителях можно познакомиться в цикле статей «Elemental Fluorine» в журнале «Journal of Fluorine Chemistry».

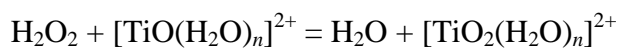
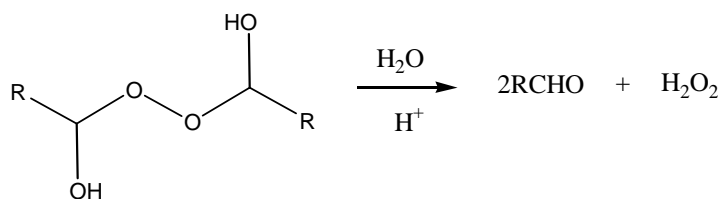
Конечный продукт A_3 представляет собой рыхлую белую массу, довольно взрывоопасную. При его восстановлении цинком образуется глиоксаль:



2)



3) Аналитический сигнал – появление оранжевого окрашивания вследствие образования катиона пероксотитанила:

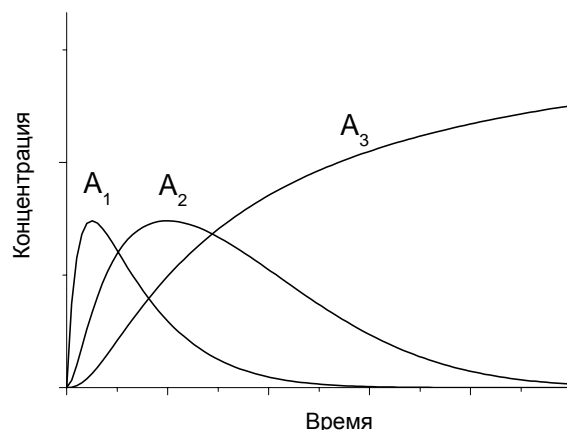


4) а) Вещество A_3 будет непрерывно накапливаться в системе, а концентрации веществ A_1 и A_2 сначала будут возрастать, а затем, достигнув максимума, спадают до нуля, так как все три реакции необратимы, а озон находится в избытке

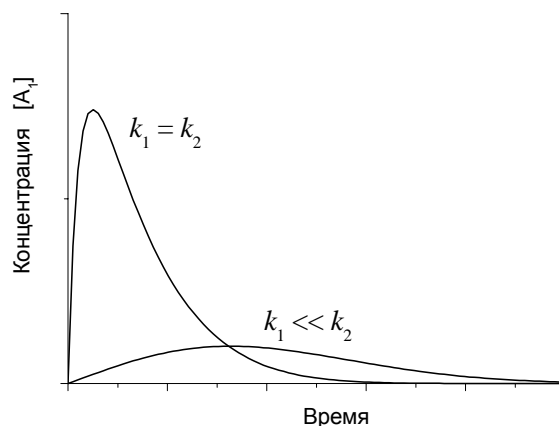
Из кинетической схемы следует, что скорость образования продукта имеет вид:

$$\frac{d[A_3]}{dt} = k_3[A_2][O_3]$$

Эта величина равна нулю как в начальный момент времени, так и в конце реакции, следовательно в какой-то промежуточный момент времени она имеет максимум. Наличие максимума производной $d[A_3]/dt$ означает, что кривая $[A_3](t)$ имеет перегиб.



б) В первом случае, когда $k_1 \ll k_2$, вещество A_1 медленно образуется и быстро расходуется, поэтому его максимальная концентрация невелика. Во втором случае, при $k_1 \approx k_2$, скорости образования и расходования A_1 сопоставимы, поэтому максимальная концентрация достигается раньше и имеет большее значение, чем в первом случае.



в) Первая стадия озонолиза приводит к разрушению устойчивой ароматической системы, поэтому можно ожидать, что это – процесс медленный и константа скорости k_1 будет намного меньше констант скорости последующих стадий. Приближение (б1) больше соответствует действительности.

г) Запишем условия стационарности концентраций веществ A_1 и A_2 :

$$\frac{d[A_1]}{dt} = k_1[C_6H_6][O_3] - k_2[A_1][O_3] = 0$$

$$\frac{d[A_2]}{dt} = k_2[A_1][O_3] - k_3[A_2][O_3] = 0$$

Эти уравнения позволяют получить простое выражение для скорости образования продукта:

$$\frac{d[A_3]}{dt} = k_3[A_2][O_3] = k_2[A_1][O_3] = k_1[C_6H_6][O_3]$$

Общий порядок реакции равен двум.

5) а) В условиях постоянства концентрации озона уравнение из п. (4г) сводится к следующему:

$$\frac{d[A_3]}{dt} = k_1[C_6H_6][O_3] = k_{эфф}[C_6H_6],$$

где $k_{эфф} = k_1[O_3]_0$. Реакция приобретает общий первый порядок.

б) Для реакций первого порядка время полупревращения реагента не зависит от начальной концентрации, так что при увеличении концентрации бензола в 2 раза оно не изменится.

в) Для того, чтобы найти зависимость концентрации продукта A_3 от времени, необходимо сначала рассчитать концентрацию бензола как функцию времени. Превращение C_6H_6 в A_1 – реакция первого порядка в условиях постоянства концентрации озона:

$$\frac{d[C_6H_6]}{dt} = -k_1[C_6H_6][O_3]_0.$$

Это уравнение имеет обычное экспоненциальное решение:

$$[C_6H_6] = [C_6H_6]_0 \exp(-k_1[O_3]_0 t)$$

Теперь можно заметить, что в приближении стационарности A_1 и A_2 скорость расходования бензола в точности равна скорости образования продукта A_3 :

$$\frac{d[A_3]}{dt} = -\frac{d[C_6H_6]}{dt}$$

Это означает, что в любой момент времени сумма концентраций A_3 и C_6H_6 постоянна (и равна начальной концентрации бензола). Отсюда находим концентрацию A_3 :

$$[A_3] = [C_6H_6]_0 - [C_6H_6] = [C_6H_6]_0 \{1 - \exp(-k_1[O_3]_0 t)\}$$

Задача 4 (автор И.А.Леенсон).

1. Для АИБН: $NC-C(CH_3)_2-N=N-C(CH_3)_2-CN \rightarrow 2 \cdot C(CH_3)_2CN + N_2$; $2 \cdot C(CH_3)_2-CN \rightarrow NC-C(CH_3)_2-C(CH_3)_2-CN$ (динитрил тетраметилбутандиовой (янтарной) кислоты. Для ПБ: $C_6H_5-CO-O-O-CO-C_6H_5 \rightarrow 2C_6H_5CO-O \cdot$; далее образовавшиеся бензоилокси-радикалы могут отщеплять CO_2 : $C_6H_5CO-O \cdot \rightarrow \cdot C_6H_5 + CO_2$ (реакции способствует высокая стабильность CO_2 и делокализация неспаренного электрона в бензольном кольце) с последующей рекомбинацией радикалов с образованием бифенила: $2 \cdot C_6H_5 \rightarrow C_6H_5-C_6H_5$ и фенилового эфира бензойной кислоты (фенилбензоата): $\cdot C_6H_5 + C_6H_5CO-O \cdot \rightarrow C_6H_5CO-O-C_6H_5$.

2. Легкому распаду молекул азосоединений способствует образование очень прочной связи в молекуле азота, что значительно снижает энергию активации распада по сравнению с энергией разрыва химических связей.

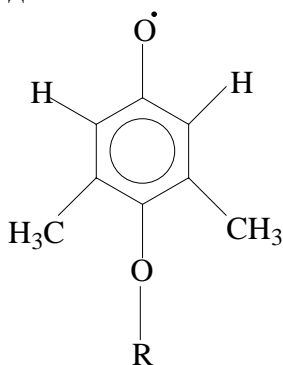
3. Распад ИИБН – реакция 1-го порядка, для которой концентрацию (c) можно выражать в любых единицах (например, через объем выделившегося азота), что видно из интегрального уравнения $\ln(c_0/c) = kt$; соответственно, в размерность константы концентрация не входит. Тогда $c_0 = 1250$ ед., $c(t = 1 \text{ мин}) = 1249,5$ ед. Видно, что за 1 мин реакция прошла на ничтожную глубину, т.е. начальный участок кинетической кривой – прямая линия. Это значит, что скорость реакции в течение 1-й минуты постоянна и равна 0,5 ед./мин. Из уравнения для начальной скорости $v_0 = kc_0$ получаем $k = v_0/c_0 = 0,5/1250 = 4 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1} = 6,6 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$.

4. Сначала рассчитаем константу скорости при 25°C : $k = 10^{15} e^{-130000/8,31 \cdot 298} = 1,66 \cdot 10^{-8} \text{ с}^{-1}$. Время полураспада $t = \ln 2/k = 4,17 \cdot 10^7 \text{ с} \sim 1,3$ года. При распаде на 0,1% (или на 0,001) скорость реакции можно считать постоянной (см. ответ на п.3): $\Delta c/\Delta t = kc_0$, откуда $\Delta t = \Delta c_0/kc_0 = 0,001/k = 6,02 \cdot 10^4 \text{ с} \sim 16,7$ часа. Чтобы вещество распалось за 5 ч на 50%, константа скорости должна быть равна $\ln 2/t_{1/2} = 0,693/18000 \text{ с} = 3,85 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Из уравнения $k = 10^{15} e^{-130000/8,31T}$ получаем $T = 349,6 \text{ К}$ или, с учетом точности исходных данных, $\sim 76,5^\circ\text{C}$.

5. При распаде молекулы АИБН рвутся две связи С–N (затрачивается $2 \cdot 295 = 590$ кДж) и выделяется за счет образования связи С–С 340 кДж. Чтобы рассчитать тепловой эффект образования азота, представим, что разорвалась связь N=N (затрачено 420 моль) и образовалась молекула N₂ (выделилось 945 кДж). Общий итог: затрачено $590 + 420 = 1010$ кДж, выделилось $340 + 945 = 1285$ кДж, т.е. реакция сильно экзотермическая, с тепловыделением 275 кДж/моль. Эта реакция может идти со взрывом, если выделяющаяся теплота не будет успевать отводиться в окружающее пространство, т.е. если реакция будет идти слишком быстро. Подобное произойдет, если проводить разложение большого количества АИБН при слишком высокой температуре.

6. Запишем выражение для начальной скорости реакции, идущей одновременно по двум механизмам: $v_0 = k_1 c_0 + k_{II} c_0^2 = c_0(k_1 + k_{II} c_0)$. Если считать, что реакция 1-го порядка, т.е. $v_0 = k_{эфф} c_0$, то из эксперимента будет определена эффективная константа 1-го порядка $k_{эфф} = k_1 + k_{II} c_0$; не удивительно, что она зависит от c_0 и растет с ростом концентрации. График зависимости $k_{эфф}$ от c_0 представляет собой (как и следовало ожидать) прямую, из наклона которой находим $k_{II} = 1,09 \cdot 10^{-4}$ л/(моль с), а из отсечения на оси ординат – значение $k_1 = 4,2 \cdot 10^{-5}$ с⁻¹.

7. Стабильность радикала указывает на образование семихиноновой ароматической структуры. Такая структура возникает, например, при окислении гидрохинона с образованием O–C₆H₄–O, в котором происходит очень сильная делокализация неспаренного электрона (в "чистом" семихиноне он принадлежит поровну двум атомам кислорода, а значительная его плотность приходится также на бензольное кольцо). В данном случае подобная структура может возникнуть только в результате присоединения активного свободного радикала, образовавшегося при распаде АИБН, по двойной связи С=О в хиноне. Остается определить, по какой из двух связей и по какому ее концу произошло присоединение. Спектр ЭПР указывает на высокую электронную плотность на шести эквивалентных протонах (это могут быть только метильные группы) и на меньшую плотность на двух эквивалентных протонах (протоны кольца). Следовательно, группа, несущая неспаренный электрон (–O•) находится в *орто*-положении к метильным группам и в *мета*-положении к оставшимся атомам Н. Объемистый заместитель (СН₃)₂С–СН не может присоединиться к атому С карбонильной группы, но может присоединиться к атому кислорода. Итак, окончательная структура радикала:



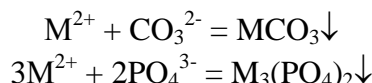
где R – остаток инициатора.

И последний вопрос. АИБН – стандартный инициатор при лабораторном исследовании радикально-цепных реакций полимеризации. Отсюда и выбор "полимерного" журнала.

ХИМИЯ И ЖИЗНЬ

Задача 1 (автор Д.М.Жилин)

1. По первой гипотезе:



По второй гипотезе:



2. По всему озеру, так как в единственной вытекающей из озера реке концентрация солей также понижена.

3. А) Если бы повышение рН было обусловлено внесением карбоната или фосфата натрия, то вся свободная щелочность была бы обусловлена карбонат- или фосфат-ионами. При этом в растворе присутствовали бы ионы натрия в количестве, эквивалентном удвоенному количеству карбоната или утроенному количеству фосфата. В этом случае жесткость (суммарная концентрация ионов Ca^{2+} и Mg^{2+}) составляла бы половину от разницы между свободной и общей щелочностью, то есть $(2.00 - 0.5)/2 = 0.75$ мМ. Она же составляет 0.95 мМ, что практически равно половине общей щелочности (1.0 мМ).

Б) Для того, чтобы в объеме воды $1м \times 20м \times 20м = 400м^3 = 4000000л$ (уж в таком-то объеме вода заведомо перемешивается) создать свободную щелочность (то есть концентрацию карбонат- или фосфат-ионов) 0.5 моль/л, в этот объем необходимо высыпать

$$106г/моль \cdot 0.005моль/л \cdot 400000л = 21000 г = 21 кг$$

карбоната натрия (или близкую к тому массу фосфата натрия), что составляет не менее 50 кг стирального порошка. Это соответствует как минимум пятистам очень неэкономных постирушек в столь незначительном объеме. Маловероятно, чтобы каждый сороковой житель Галича прибыл в одно время и в одно место для столь увлекательного занятия.

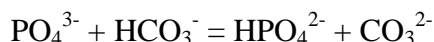
В) Посчитаем рН раствора, содержащего 0.5 мМ карбонат-ионов и $2.0 - 2 \cdot 0.5 = 1.0$ мМ гидрокарбонат-ионов. Из определения константы кислотности следует, что

$$[H^+] = K_a(HCO_3^-) \cdot \frac{[HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}]} = 4.8 \cdot 10^{-11} \cdot \frac{1,0}{0,5} = 9.6 \cdot 10^{-11}.$$

Значит,

$$pH = -\lg[H^+] = 10.$$

Это заметно меньше, чем наблюдаемый рН 10.8. В случае, если щелочность обусловлена фосфатами, расчет становится невозможным, так как сосуществование фосфатов и гидрокарбонатов невозможно:



(см. ответ 4А).

Г) Если предположить, что свободная щелочность обусловлена карбонатами, получаем

$$[Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] = 0.45 \cdot 10^{-3} \cdot 0.5 \cdot 10^{-3} = 2.2 \cdot 10^{-7},$$

что на два порядка превышает ПР($CaCO_3$). Аналогично, если предположить, что свободная щелочность обусловлена фосфатами, то

$$[Ca^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2 = (0.45 \cdot 10^{-3})^3 \cdot (0.5 \cdot 10^{-3})^2 = 2.3 \cdot 10^{-17},$$

что превышает ПР($Ca_3(PO_4)_2$) на 12 порядков. С другой стороны, осадки могут выпадать медленно...

4. Наблюдается сосуществование гидроксид-ионов и слабых оснований (дающих $2.0 - 2 \cdot 0.5 = 1.0$ мМ свободной щелочности). Это странно для любой гипотезы и может быть объяснено только тем, что взаимодействие между ними происходит медленно.

5. Аналогично ответу 3Б. Чтобы снизить жесткость с 3 до 1 мМ (и, соответственно, щелочность с 6 до 2 мМ), нужно на 1 моль щелочности (0.5 моль жесткости) выбросить 0,5 моль Ca(OH)₂. Объем озера примерно

$$25000\text{м} \times 5000\text{м} \times 1.5\text{м} \times 1000\text{м/л} = 2 \cdot 10^{11}\text{л.}$$

Это означает, что в озеро за год (время водообмена) нужно выбросить $4 \cdot 10^8$ моль = $3 \cdot 10^{10}$ г = 30000 т. Это примерно 500 вагонов. Сплошное разорение.

6. Поскольку озеро мелкое, оно должно хорошо прогреваться и в нем может идти реакция



Аналогичный процесс может идти под действием живых организмов, строящих себе внешний скелет.

7. Если в иле обнаружатся значительные количества карбонатов кальция и магния, то гипотеза верна. Иначе – нет.

8. Средняя высота столба воды в озере – 1.5м. Если взять столб с площадью основания 1 дм², то его объем будет равен 15 л. За год происходит полный обмен воды в это объеме. При этом концентрация кальция уменьшается примерно с 2 мМ до 0.4 мМ, а магния – с 3-1=1 мМ до 1-0.4=0.6 мМ. То есть из 1 л выпадает 1.6 ммоль CaCO₃ и 0.4 ммоль MgCO₃. Это соответствует 160 мг CaCO₃ и 33 мг MgCO₃, итого ~0.2 г (можно было бы просто посчитать, что снижение жесткости обусловлено выпадением CaCO₃, ибо их с MgCO₃ молярные массы близки). Значит, из всего столба выпадет $0.2 \cdot 15 = 3$ г осадка. Эта масса занимает объем $3\text{г}/2000\text{г/дм}^3 = 0.0015 \text{ дм}^3$, что при площади основания в 1 дм² дает слой $0.0015\text{дм} = 0.15 \text{ мм}$.

Автор благодарит А.А. Жданова за финансовую и лабораторию L-Micro за аппаратную поддержку работы, результаты которой легли в основу этой задачи.

Задача 2 (автор И.А.Трушков)

Соединение В содержит 62.1% углерода, 27.6% кислорода и 10.3% остальных элементов (в том числе обязательно водорода). Отсюда можно вывести, что соотношение С:О в соединении В равно 3:1, а массовая доля прочих элементов в 6 раз меньше массовой доли углерода. Это позволяет предположить, что соединение В имеет формулу (C₃H₆O)_x. Но необходимо проверить и другие варианты (C₃OZ_n)_x.

X	масса С	масса О	масса Z
1	36	16	6
2	72	32	12
3	108	48	18
4	144	64	24
5	180	80	30...

Соединение Г содержит 71.75% брома. Атомы брома вводятся в результате замещения пентафторидом фосфора атомов кислорода спиртовых и карбонильных групп. Возможны следующие реакции:

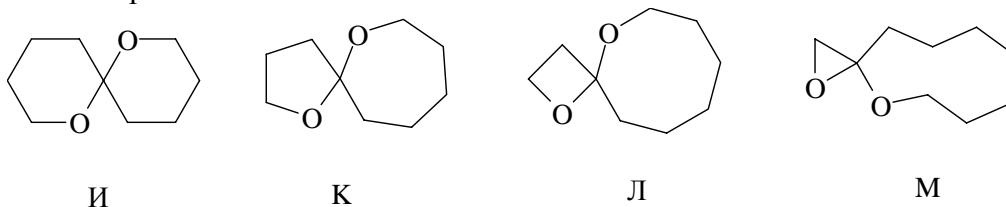


Напротив, простые (ROR') и сложные (RCOOR') эфиры в реакцию не вступают.

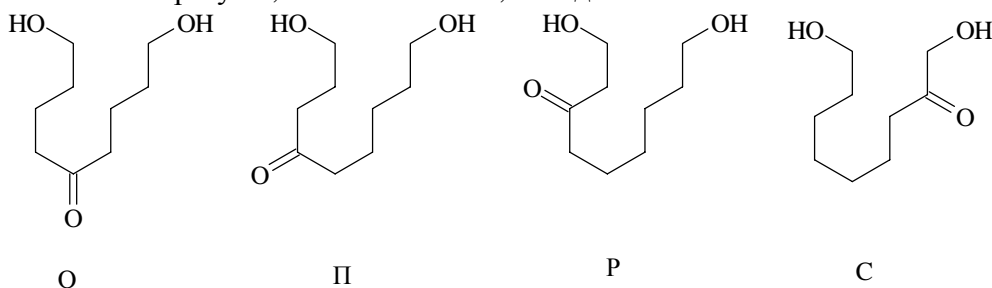
Таким образом, один атом кислорода может замещаться на один или два атома брома.

Число атомов брома	Масса R в RBr _x	Число атомов С в молекуле В
1	31.5	3 (масса С = 36, > 31.5)
2	63	3 или 6 (масса С = 72).
3	94.5	6 или 9 (масса С = 108)
4	126	6, 9 или 12 (масса С = 144)
5	157.5	9, 12 или 15 (масса С = 180)

Таким образом, замещение только спиртовых групп не удовлетворяет условиям задачи: масса атомов углерода в R больше, чем масса самого остатка R. Сравнивая таблицы 1 и 2, получаем, что масса R = 126 (четыре атома брома в соединении Г) может быть получена только в случае x = 3 (108 + 18), что соответствует единственно возможной формуле C₉H₁₈O₃. Следовательно, соединение В содержит две спиртовых группы и одну карбоксильную. Оно может образоваться в результате гидролиза внутримолекулярных бициклических кеталей, которыми являются соединения А и Б. В принципе существует четыре возможных изомера кеталей А и Б такого состава:

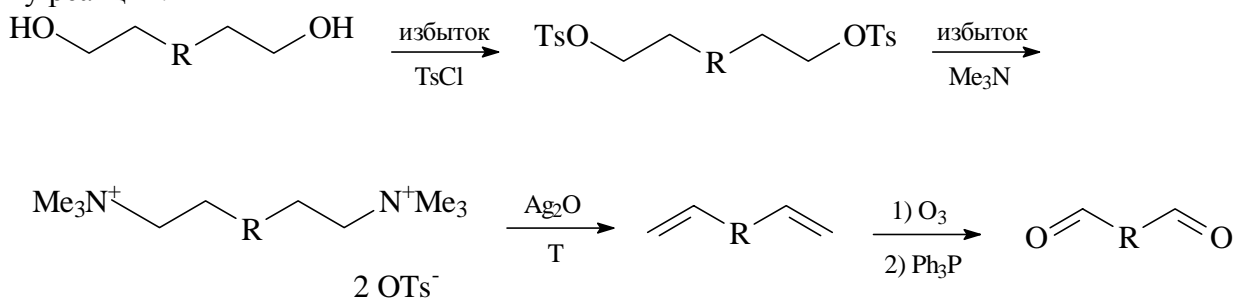


При гидролизе они образуют, соответственно, кетодиолы О-С:

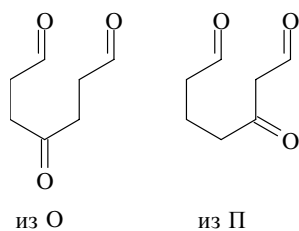


Последние два соединения можно отбросить, поскольку при нагревании в присутствии *para*-толуолсульфокислоты вместо образования исходных кеталей, содержащих четырех- и восьмичленный циклы (и тем более трех- и девятичленный циклы) в этих случаях будут протекать межмолекулярные реакции.

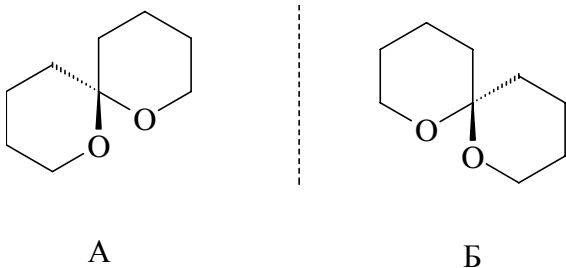
Для определения истинной структуры соединений А и Б рассмотрим приведенную цепочку реакций.



Для исходных соединений со структурой О и П конечные продукты в этой цепочке будут иметь следующие формулы:

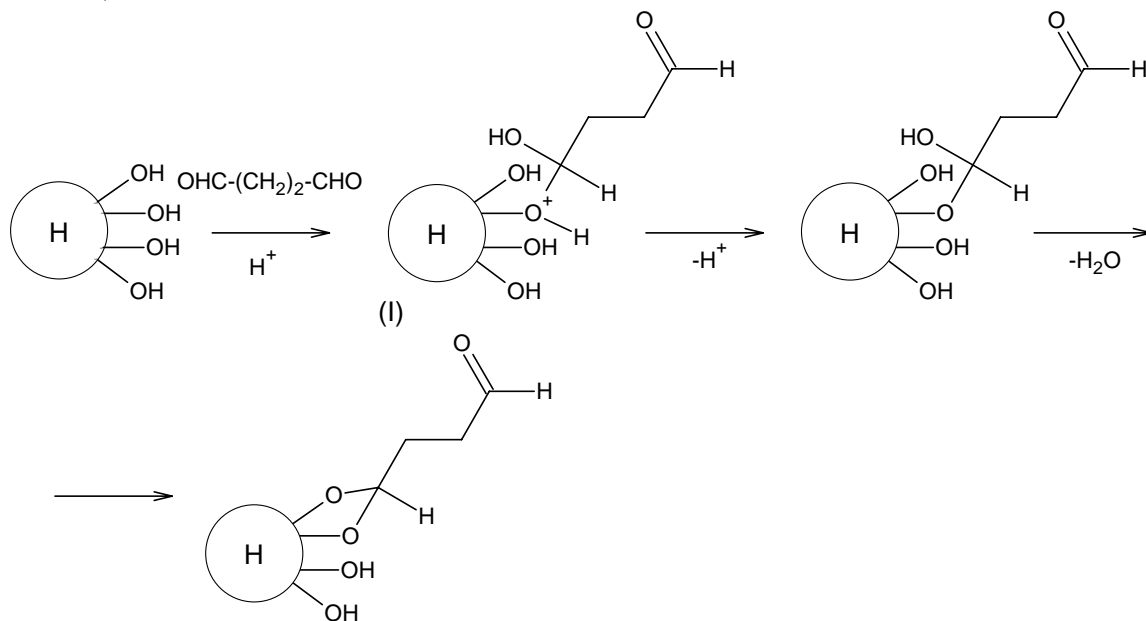


Смесь двух спиртов при действии одного эквивалента реактива Гриньяра образуется только из первого продукта. Таким образом, соединение В имеет формулу HO(CH₂)₄C(O)(CH₂)₄OH, а соединения А и Б представляют собой два энантиомера:

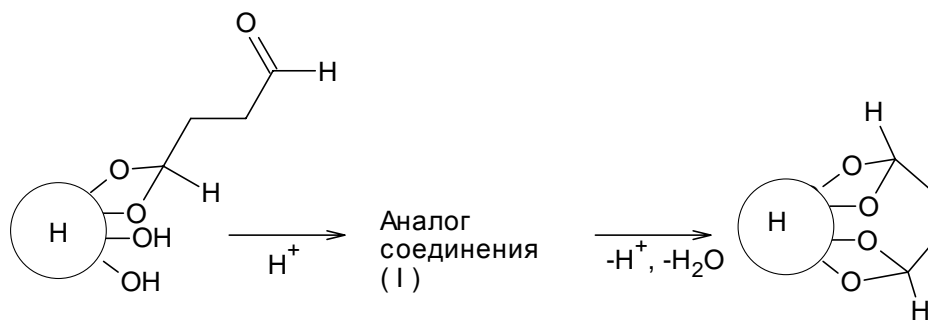


Задача 3 (авторы: А.В. Бачева, А.К. Гладилин)

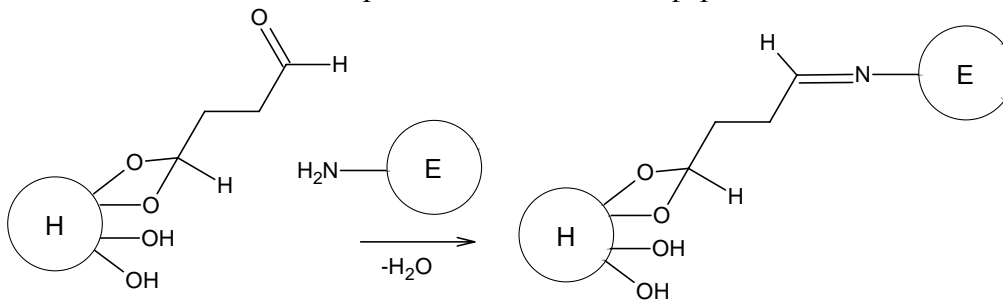
1. Активация носителя



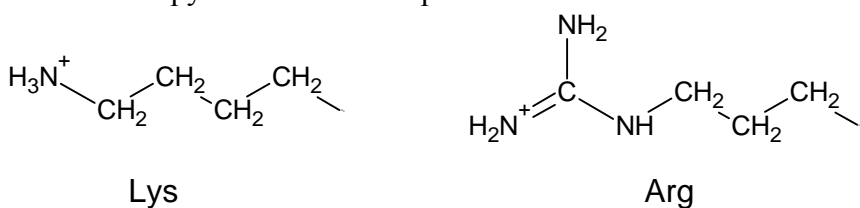
2. Побочная реакция. Кроме взаимодействия диальдегида с носителем по одной СНО группе, возможно взаимодействие по двум СНО группам, приводящее к поперечной сшивке матрицы.



3. Взаимодействие активированного носителя с ферментом



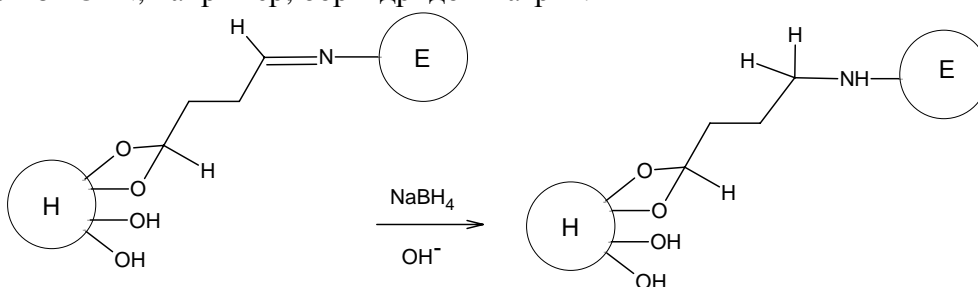
4. Реакция взаимодействия активированного носителя с белком будет проходить по боковым аминогруппам лизина и аргинина:



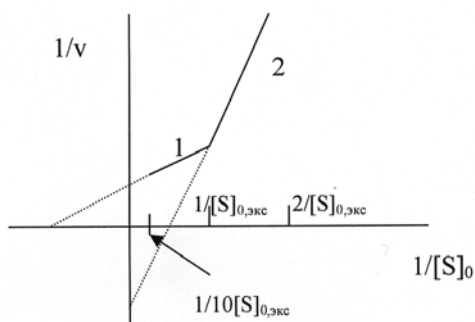
5. Реакция взаимодействия активированного носителя с белком может проходить и по концевой аминогруппе.

6. При взаимодействии белка с носителем образуется основание Шиффа, неустойчивое в кислой среде, устойчивое в нейтральных и щелочных средах.

7. Для увеличения стабильности связи белок-носитель обычно используют восстановление двойной связи C=N, например, боргидридом натрия.



8.



9. Преобразование уравнения (2) к двойным обратным координатам приводит к уравнению:

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_{\max}} + \frac{K_m}{V_{\max}} \cdot \frac{1}{[S_o]}$$

Отсюда видно, что прямая, описываемая данным уравнением, отсекает на оси абсцисс отрезок, равный $-1/K_M$, а на оси ординат – отрезок, равный $1/V_{\max}$.

10. Полианионный носитель характеризуется наличием на поверхности большого количества отрицательно заряженных групп. Эти группы будут концентрировать протоны, в результате чего pH у поверхности носителя, а, следовательно, и в микроокружении фермента будет ниже, чем в объеме растворителя. Для компенсации данного эффекта концентрирования протонов необходимо использовать исходный растворитель с большим значением pH. Другими словами, концентрирование протонов у поверхности полианионного носите-

ля приводит к сдвигу рН-профиля вправо. Аналогичные рассуждения справедливы и для поликатионного носителя.

