

ВСЕРОССИЙСКАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ОЛИМПИАДА

УСЛОВИЯ ЗАДАЧ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ТУРА

ОБЯЗАТЕЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ (I ТУР)

Г. КАЗАНЬ

19–26 апреля 1994 г.

Вниманию участников!

Задание каждого класса включает четыре обязательные задачи для соответствующего класса.

9 класс

9.I-1. Два цинковых шарика с отношением диаметров 5:4 поместили в два стаканчика, содержащих по 189 мл 20% го раствора соляной кислоты (плотность I,I). По окончании реакции отношение диаметров шариков составило 4,45:3.

- 1) Определите исходную массу шариков.
- 2) Определите состав полученных растворов.
- 3) Оцените отношение промежутков времени, в течение которых завершится реакция в каждом из стаканчиков.

9.I-2. Соединения А и В содержат один и тот же элемент. При взаимодействии А и В образуется соединение D, а взаимодействие В и С дает Е. Свойства соединений А-Е приведены в таблице.

	A	B	C	D	E
сод.зл-та, %	82,24	97,67	87,42	93,31	93,31
тксп., °C	-33	36	113,5	-	-
тплзв., °C	-77,8	-80	2	160	75,4
плотность, г/л	0,771	1130	1012	1346	-

Определите:

1. какой элемент входит в состав соединений А-Е;
2. состав соединений А-Е;
3. какие процессы происходят в водных растворах веществ А и В (уравнения реакций).

Напишите уравнения реакций взаимодействия А и В, В и С.

9.I-3. На технических весах (точность измерения 0,01 г) взвесили 0,4 г некоторого белого кристаллического вещества. Навеску поместили в заполненный аргоном сосуд объемом 100 см³, в котором находилась также фарфоровая чашка с 10 г оксида фосфора (V). Затем сосуд герметично закрыли и осторожно нагревали в течение 1 час при температуре 210°C. По окончании нагревания сосуд охладили до прежней температуры. Давление внутри него увеличилось в 2,12 раза. По-

лученная смесь газов имела плотность по воздуху 1,45. Сухой остаток после нагревания вещества отсутствует.

Определите неизвестное вещество.

9.1-4. Школьник решил получить нитрат бария обменной реакцией из хлорида бария и нитрата калия, исходя из данных по растворимости солей (г на 100 г воды):

T-ра, °C / В-во	BaCl ₂	KNO ₃	Ba(NO ₃) ₂	KCl
20	36,2	31,6	9,05	34,4
80	52,2	168,8	26,6	51,1

а) На первом этапе он слил насыщенные при 20°C и нагретые до 80°C растворы хлорида бария и нитрата калия. Выпавший при охлаждении осадок он отфильтровал и промыл ледяной водой. Однако раствор полученной соли содержал хлорид (проба с нитратом серебра).

б) Для очистки школьник перекристаллизовал загрязненный нитрат бария, растворяя его в 10%-ном растворе нитрата калия при 80°C и охлаждая полученный раствор до 20°C.

Раствор выпавших при охлаждении кристаллов не давал осадка с нитратом серебра. Для проверки на чистоту школьник растворил 1 г перекристаллизованной соли в 50 мл дистilledированной воды и прилил 50 г 10%-ной серной кислоты. Масса осадка после промывания и высушивания - 0,503 г.

1) В каком соотношении (по массе) оптимально брать растворы хлорида бария и нитрата калия (п.а) для получения нитрата бария?

2) Определите выход (в %) нитрата бария по методу (а). Должен ли нитрат бария содержать примесь хлорида?

3) Определите состав и чистоту продукта (п.б) по имеющимся данным.

4) Какова оптимальная концентрация нитрата калия, используемого в методе (б)?

5) Для каких целей можно использовать полученный школьником

продукт (б) без дальнейших превращений и очистки? Ответ обоснуйте.
(Можно считать, что растворимость соли не зависит от присутствия других солей в том же растворе).

10 класс

10.1-1. При прокаливании без доступа воздуха 10.00 г соли, известной еще со времен алхимии, сначала выделяется оксид А. Продолжение прокаливания приводит к образованию еще двух газообразных (в условиях опыта) оксидов Б и В, а также твердого оксида Г. Оксид А (жидкость при комнатной температуре) растворил оксид В. В результате образовался раствор массой 5.87 г. Отношение молекулярных масс веществ Б и В составляет 0.8. Вещества Б и В имеют одинаковый качественный состав. Массовая доля кислорода в оксидах А, Б, В, Г соответственно равна 0.889; 0.500; 0.600; 0.300.

- 1) Определите формулу соли. Какое она имеет историческое название? Ответ подтвердите расчетами.
- 2) Запишите суммарное уравнение реакции.
- 3) Как назывался получаемый раствор?

10.1-2. Одним из наиболее целесообразных промышленных способов получения ацетальдегида является каталитическое окисление этилена. Его проводят в водном растворе, содержащем небольшое количество хлорида палладия(II), а также окислитель для его регенерации - хлорид меди(II). Ввиду экзотермичности процесса реакционная смесь, состоящая из паров воды, альдегида и этилена выводится из раствора и поступает на ректификацию.

- 1) Напишите уравнения реакций, протекающих в этом производстве.
- 2) Что еще необходимо вводить в раствор для полной регенерации катализатора и обеспечения непрерывности процесса?
- 3) Какие, помимо описанного, способы получения ацетальдегида вам известны?

10.1-3. Оптически активный 1-хлор-2-метилбутиан подвергли свободнорадикальному хлорированию, при этом было выделено несколько фракций веществ, имеющих формулу $C_5H_{10}Cl_2$.

I) Сколько фракций выделено? Напишите структурные формулы соединений, входящих в каждую фракцию.

2) Объясните наличие или отсутствие оптической активности каждой фракции.

IO.I-4. При связывании всего брома, содержащегося в смеси изомеров А массой 2.02 г, образовалось 3.74 г бромида серебра. Обработка такого же количества А спиртовым раствором щелочи привело к выделению 225 мл (н.у.) индивидуального продукта реакции - 1448 Б. В определенных условиях газ Б может быть превращен в жидкую при обычной температуре смесь изомеров В с таким же количественным составом, что и Б. Бромирование одного из изомеров, содержащихся в смеси В, на свету приводит к образованию единственного монобромпроизводного. Окисление любого из изомеров В раствором перманганата калия приводит к образованию изомеров Г, 1 г которых способен прореагировать с 14.25 мл І и водного раствора едкого натра.

1) Какое строение имеют вещества А-Г? Приведите уравнения описанных реакций и укажите условия их протекания.

2) Какой из изомеров не мог содержаться в смеси А?

3) Какие из изомеров В не могут быть получены из вещества Б?

II класс

II.I-1. При добавлении к 100 г раствора вещества А с массовой долей А 4.36% (температура замерзания -1.11°C) 100 г раствора вещества В с массовой долей В 2.51% (температура замерзания -1.09°C) образуется 4.436 г осадка. Полученный после отделения осадка раствор замерзает при -0.73°C и кипит при 100.0°C (давление 1 атм). Криоскопическая постоянная для воды 1.86 кг·град/моль; эбулиоскопическая константа воды 0.52 кг·град/моль.

1) Определите состав А и В.

2) Напишите уравнения происходящих реакций.

II.I-2. Жид А массой 9.6 г, содержащий 54.9% некоторого элемента Э, нагревали при 380°C , в результате чего было получено 8.51 г вещества С черного цвета. Действие соляной кислоты на вещество С ведет к выделению газа В и образование раствора хлорида С элемента Э, существующего в безводном состоянии в двух формах, обладающих

фиолетовой и зеленой окраской. Обработка безводного хлорида С натрием и оксидом углерода(II) ведет к другому соединению, содержащему Э, бесцветному кристаллическому веществу F массой 22.3 г.

1) Определите вещества А, В, С, F, Г. Запишите уравнения описанных реакций.

2) Предложите способ получения безводного С из его водного раствора.

3) Запишите уравнение реакции F со щелочью.

4) Определите состав и высажите предположения о строении продуктов реакции F с пиридином (данные элементного анализа: 19.19% Э, 1.85% Н, 44.28% С, 5.17% N) и с бензолом (24.30% Э, 50.48% С, 2.80% Н). Объясните различие в их составе.

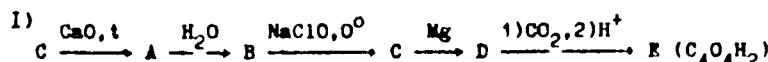
II.I-3. Углеводород А находит практическое применение в производстве лаков и ионообменных смол и содержит 7.74% водорода. Плотность паров А по воздуху не превышает 6. Энергичное окисление А водным раствором перманганата калия ведет к образованию соединения Б ($C_8H_{44}O_4K_2$), которое при действии избытка соляной кислоты превращается в В ($C_8H_6O_4$). Углеводород А способен присоединить две молекулы брома, а при гидратации превращается в смесь изомеров Г (содержит 81.1% углерода и 8.1% водорода по массе), которые не способны реагировать с натрием в обычных условиях и с водородом над никелевым катализатором.

1) Определите строение веществ А-В, запишите схемы описанных превращений.

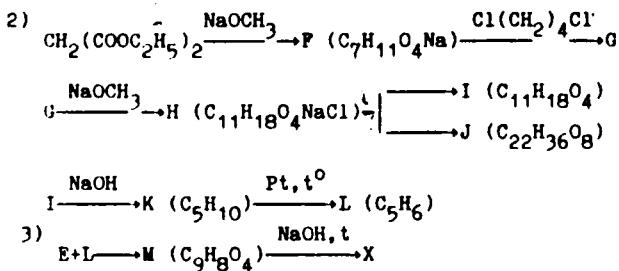
2) Какие соединения входят в состав Г?

3) В чем состоят возможные достоинства использования А при получении лаков и смол?

II.I-4. Синтез углеводорода Х (C_7H_8) можно провести следующим образом:



- 6 -



Вопросы:

- 1) Определите строение веществ A-M и X.
- 2) Напишите уравнения реакций.

ВСЕРОССИЙСКАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ОЛИМПИАДА

УСЛОВИЯ ЗАДАЧ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ТУРА

ЗАДАЧИ ПО ВЫБОРУ (II ТУР)

г. КАЗАНЬ

19–25 апреля 1994 г.

Вниманию участников!

Задание 9 класса включает девять задач по выбору, из которых учащиеся могут выбрать любые три задачи. Задание 10 и 11 класса включает восемь задач по выбору, общих для 10 и 11 класса. Из задач по выбору 10 и 11 класса учащиеся также могут выбрать любые три задачи. При проверке будут оцениваться только три задачи по выбору.

9 класс

9.2-1. В цехе по производству соляной кислоты установлено 600 электролизеров с ртутными катодами. Каждый электролизер имеет мощность 240 кВт и работает с выходом по току 94% при напряжении 4,6 В. В разлагателе образуется 50%-ный раствор гидроксида натрия, который затем упаривается до содержания щелочи 96% и поступает на грануляцию.

1) Напишите уравнения реакций электролиза, получения щелочи и кислоты.

2) Рассчитайте суточную производительность цеха по хлороводороду и щелочи.

3) Какова суточная потребность цеха в чистой воде, если производится 31,5%-ная соляная кислота?

(Потерями воды при электролизе и упаривании пренебречь).

9.2-1.. Вещество А содержит 15,77% по массе элемента X, а также серу и кислород. При слиянии растворов веществ А и В, в состав которого входит щелочной элемент Y, образуется осадок С и выделяется газ D, имеющий плотность по водороду 22. При взаимодействии В с раствором галогеноводородной кислоты Е образуется соль F (один из продуктов реакции). Раствор 1,0 г F при приливании избытка раствора нитрата серебра дает 1,825 г осадка G.

Определите элементы и все соединения, обозначенные буквами.

Напишите уравнения соответствующих реакций.

9.2-3. Через водную суспензию оксида марганца(IV) при интенсивном перемешивании и охлаждении был пропущен ток оксида серы(V). Полученный бледно-розовый раствор был нейтрализован давлением гидроксида бария. После отделения образовавшегося раст-

вора к фильтрату был добавлен карбонат натрия до прекращения выделения осадка. Осадок был отделен фильтрованием, а при упаривании полученного раствора были получены бесцветные кристаллы вещества X. Раствор X не дает осадка при добавлении нитрата серебра, хлорида бария, не обесцвечивает бромную воду. При нагревании X выше 100°C его масса уменьшается на 14,9%, а дальнейшее нагревание до 300°C приводит к уменьшению массы еще на 26,5% (от исходной навески). Раствор, образовавшийся в результате поглощения продуктов разложения бромной водой образует белый осадок при добавлении к нему раствора хлорида бария, равный по массе осадку, образующемуся при добавлении хлорида бария к раствору твердого остатка продукта прокаливания.

Определите:

- 1) состав X;
- 2) состав продуктов термического разложения;
- 3) состав осадков, образующихся при добавлении хлорида бария к продуктам термического разложения;

Напишите уравнения реакций, протекающих в процессе синтеза и выделения X.

9.2-4. Образец химически чистого медного купороса массой 5 г растворен в 75 мл воды, и полученный раствор подвергнут электролизу током силой 2 А.

- 1) Напишите уравнение реакции электролиза раствора.
- 2) Вычислите массовые доли растворенных веществ в растворе в моменты времени, отвечающие качественному изменению состава раствора.
- 3) Изобразите графически изменение массовых долей растворенных веществ в зависимости от времени электролиза.
- 4) Можно ли создать такие условия проведения процесса, чтобы график представлял собой горизонтальную линию, т.е., чтобы при пропускании электрического тока концентрация исходного раствора не менялась? Ответ мотивируйте.
- 5) Укажите дополнительные условия, которые должны были бы быть введены в условия задачи, чтобы проведенные расчеты не были чистой формальностью.

9.2-5. Профессор Соображенов открыл существование параллельного мира, населенного аналогами людей - гомоноидами. В этом параллельном мире квантовые числа имеют следующие значения:

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$L = 0, 1, 2, \dots, (n - 1)$$

$$m_L = -(L + 1), \dots, -1, 0, 1, \dots, (L + 1)$$

$$m_s = \pm 1/2.$$

I) Постройте первые два периода периодической таблицы параллельного мира, используя наши символы для элементов с теми же порядковыми номерами.

2) Что пьют и чем умываются гомоноиды? (Напишите и обоснуйте формулу, используя наши символы элементов).

3) Напишите для параллельного мира уравнения реакций, соответствующие в нашем мире горению метана в кислороде и поглощению продуктов сгорания раствором гидроксидом лития. Обоснуйте ваш выбор элементов параллельного мира, использованных в этих реакциях.

9.2-6. Юный химик нашел небольшой контейнер с тяжелым металлическим порошком. Этот порошок ярко вспыхивал при бросании его в пламя и загорался от спички. Юный химик решил использовать этот порошок для изготовления взрывчатой смеси с перманганатом калия. После нескольких опытов он нашел соотношение металла и перманганата, дающее при поджигании смеси максимальный эффект. В такой смеси на 10 г $KMnO_4$ приходилось 22.6 г металла.

При сжигании металла в атмосфере хлора юный химик получил хлорид. После его растворения в соляной кислоте из раствора были выделены кристаллы желтого цвета.

В следующем опыте юный химик сжег 10 г порошка и получил 11.79 г оксида. Оксид растворился в избытке уксусной кислоты, а при добавлении к полученному раствору раствораacetата натрия выпал зеленоватый осадок.

1) Определите металл, из которого состоял порошок.

2) Какова формула хлорида и желтых кристаллов?

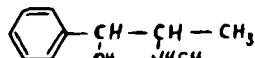
3) Какой оксид образуется при горении металла на воздухе?

Напишите уравнение реакции горения смеси порошка с перманганатом.

9.2-7. При обжиге 2.00 г смеси двух твердых веществ в кислороде образовался темный порошок Х и газ А, при поглощении которого избытком раствора гидроксида кальция было получено 2.46 г белого осадка. На полное растворение Х необходимо 180 мл 0.5 М НСl. Обработка того же количества исходной смеси водой привела к образованию раствора, имеющего щелочную реакцию, 1.48 г серого, нерастворимого в воде осадка и выделению 184 мл (н.у.) газа Б. Сжигание Б приводит к образованию 368 мл газа А и 0.148 г воды.

Определите качественный и количественный состав смеси, запишите уравнения всех реакций

9.2-8. Медицинский препарат эфедрин имеет следующую формулу:



Он используется как сосудосуживающее, бронхорасширяющее и подавляющее насморк средство. Предложите методику синтеза этого препарата из бензола, пропана, метиламина и неорганических реагентов.

9.2-9. Бинарная соль А окрашивает пламя в фиолетовый цвет. При приливании раствора А к 10%-му раствору сульфата меди сначала выпадает темный осадок, а раствор светлеет. В избытке раствора А часть осадка растворяется с образованием красно-бурового раствора Б. После тщательного промывания осадка удается получить вещество В светло-желтого цвета. Причем из 16 г раствора сульфата меди удается количественно выделить 1.91 г вещества В.

Вещество В растворяется в нашатырном спирте с образованием темно-синего раствора Г. Однако, при пропускании через этот раствор ацетилена выпадает осадок Д, способный к разложению до простых веществ при нагревании. Приливание к раствору Б нашатырного спирта приводит к выпадению осадка Е, также способного к разложению до простых веществ при нагревании.

- 1) Определите вещества А-Е.
- 2) Объясните описанные явления и запишите уравнения проходящих реакций.

IO и II классы

IO(II).2-1. Юный химик нашел небольшой контейнер с тяжелым металлическим порошком. Этот порошок ярко вспыхивал при бросании его в пламя и загорался от спички. Юный химик решил использовать этот порошок для изготовления взрывчатой смеси с перманганатом калия. После нескольких опытов он нашел соотношение металла и перманганата, дающее при поджигании смеси максимальный эффект. В такой смеси на 10 г $KMnO_4$ приходилось 22.6 г металла.

При сжигании металла в атмосфере хлора юный химик получил хлорид. После его растворения в соляной кислоте из раствора были выделены кристаллы желтого цвета.

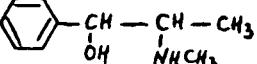
В следующем опыте юный химик смешал 10 г порошка и получил II.79 г оксида. Оксид растворился в избытке уксусной кислоты, а при добавлении к полученному раствору раствора ацетата натрия выпал зеленоватый осадок.

- 1) Определите металл, из которого состоял порошок.
 - 2) Какова формула хлорида и желтых кристаллов?
 - 3) Какой оксид образуется при горении металла на воздухе?
- Напишите уравнение реакции горения смеси порошка с перманганатом.

IO(II).2-2. При обжиге 2.00 г смеси двух твердых веществ в кислороде образовался темный порошок X и газ A, при поглощении которого избытком раствора гидроксида кальция было получено 2.46 г белого осадка. На полное растворение X необходимо 180 мл 0.5 М HCl. Обработка того же количества исходной смеси водой привела к образованию раствора, имеющего щелочную реакцию, 1.48 г серого, нерастворимого в воде осадка и выделению 184 мл (н.у.) газа Б. Сжигание Б приводит к образованию 368 мл газа А и 0.148 г воды.

Определите качественный и количественный состав смеси, запишите уравнения всех реакций

IO(II).2-3. Медицинский препарат эфедрин имеет следующую формулу:



On используется как сосудосуживающее, бронхорасширяющее и подавляющее насморк средство. Предложите методику синтеза этого препарата из бензола, пропана, метиламина и неорганических реагентов.

IO(II).2-4. Бинарная соль А окрашивает пламя в фиолетовый цвет. При приливании раствора А к 10%-му раствору сульфата меди сначала выпадает темный осадок, а раствор светлеет. В избытке раствора А часть осадка растворяется с образованием красно-бурового раствора Б. После тщательного промывания осадка удается получить вещество В светло-желтого цвета. Причем из 16 г раствора сульфата меди удается количественно выделить 1.91 г вещества В.

Вещество В растворяется в нашатырном спирте с образованием темно-синего раствора Г. Однако, при пропускании через этот раствор этилена выпадает осадок Д, способный к разложению до простых веществ при нагревании. Приливание к раствору Б нашатырного спирта приводит к выпадению осадка Е, также способного к разложению до простых веществ при нагревании.

- 1) Определите вещества А-Е.
- 2) Объясните описанные явления и запишите уравнения происходящих реакций.

IO(II).2-5. Хорошо растворимое в воде органическое соединение А не реагирует с натрием, а при сжигании в атмосфере кислорода или при кипячении с подкисленным водным раствором KMnO_4 образует только CO_2 и воду. Пары 0.123 г соединения А при 100°C и давлении 745 мм рт.ст. занимают объем 51.9 мл. Если 10 г вещества А прокипятить с 10 мл соляной кислоты (1 моль/л), то полученная жидкость с избытком водно-аммиачного раствора оксида серебра дает реакцию серебряного зеркала и при добавлении к осадку, полученному добавлением раствора CuSO_4 к раствору щелочи, вызывает образование темно-синего раствора, выделяющего красный осадок при нагревании.

- 1) Установите все возможные молекулярные формулы вещества А.
- 2) Установите структурную формулу А.
- 3) Локажите однозначность выбора структуры А среди возможных соединений. Напишите уравнения реакций.
- 4) Предложите способ получения А из неорганических веществ.

IO(II).2-6. Углеводород А реагирует с бромом с образованием соединения, содержащего 86% брома по массе. После длительного нагревания А в атмосфере аргона при 400°C в запаянной ампуле жидкость перестает обесцвечивать бромовую воду. Если смесь равных объ-

емов паров А и водорода пропустить над никелевым катализатором, то образуется смесь веществ, в которой преобладает углеводород Б, способный реагировать с натрием. Из реакционной смеси, образующейся при нагревании раствора хлорида железа в пиридине с углеводородом Б, можно выделить красную жидкость В, сожжение 5.67 мг которой в атмосфере кислорода дает только 13.99 мг CO_2 , 3.34 мг воды и 2.12 мг нелетучего красно-коричневого твердого вещества Г. Соединение В перегоняется без разложения с водяным паром, устойчиво к действию соляной кислоты, растворов щелочей и солей, но разрушается при действии брома или концентрированной азотной кислоты. Соединение В устойчиво к действию водного раствора KMnO_4 , а при действии разбавленной азотной кислоты образует неустойчивый при хранении синий раствор, из которого В может быть выделено обратно при действии цинковой пыли.

Установите молекулярные и структурные формулы соединений А-В и напишите уравнения осуществленных превращений.

IO(II).2-7. Соединение с систематическим названием I,7-диметилбисикало[2,2,1]гептан в устаревшей химической литературе можно встретить также под названиями I-метил-I,4-этилidenциклогексан или I,7-диметил-I,4-метиленциклогексан.

- 1) Изобразите структурную формулу этого углеводорода.
- 2) Изобразите пространственное строение молекул этого соединения.
- 3) Сколько структурных изомеров монохлорпропизводного могут соответствовать этому углеводороду? Обозначьте их буквами А ... Я.
- 4) Какие из структурных изомеров А-Я будут иметь геометрические и стереоизомеры? Отметьте соответствующие изомеры словами "цис-транс" и "стерео". Изобразите пространственное строение любой пары цис-транс- и стереоизомеров.
- 5) Скорости замещения атомов водорода на хлор при газофазном галогенировании на свету возрастают в отношении 1:4:5 для первичных, вторичных и третичных С-Н связей соответственно. Предполагая, что та же закономерность справедлива и для рассматриваемой в п. 1) структуры, рассчитайте долю изомеров А-Я в смеси, которая могла бы получиться при хлорировании исходного углеводорода.
- 6) Экспериментальные данные показывают, что для некоторых из

изомеров А-Я соотношения количеств в смеси, получаемой при хлорировании углеводорода, близки к расчитанным (п. 5), а для других - сильно отличаются от рассчитанных. Укажите, для каких изомеров А-Я эти отклонения наиболее значительны и объясните, почему.

IO(II).2-8. а) Из моллюсков *Colisus* был выделен токсин нервно-паралитического действия. α -Конотоксин представлял собой олигопептид, состоящий из 12 аминокислотных остатков:

$\text{Ala}_1, \text{Arg}_1, \text{Asn}_1, \text{Cys}_4, \text{Gly}_1, \text{His}_1, \text{Pro}_1, \text{Tyr}_1, \text{Ser}_1$
Продукт реакции Эдмана был идентифицирован как фенилтиогидантиновое производное цистеина. Первым продуктом карбоксипептидазной реакции также был цистеин. В молекуле α -конотоксина содержалось 2 дисульфидных связи: между 1 и 3 и между 2 и 4 остатками цистеина. В результате кислотного гидролиза были получены следующие пептиды:
1. Cys-Cys-Asn; 4. Ala-Cys-Gly;
2. Cys-Asn-Pro-Ala; 5. Arg-His-Tyr-Ser;
3. Gly-Arg-His; 6. Tyr-Ser-Cys.

Какова структура α -конотоксина?

б) При помощи рекомбинантных ДНК были синтезированы синтетические производные α -конотоксина. Оказалось, что замена Gly на Phe не повлияла на токсические свойства (аналог 8). В результате синтеза следующего производного (аналога 16), содержащего на I аминокислотный остаток меньше с NH_2 -конца, было установлено, что замена Gly и второго Cys на Ala увеличивает токсичность олигопептида на 2 порядка.

Какова первичная структура синтетических токсинов?

в) Замена второго Cys на Ala и удаление концевого Cys позволило получить антитоксин.

Сколько нуклеотидов будет содержать синтетический сиквенс ДНК для получения антитоксина, если мРНК для α -конотоксина имела следующее строение:

3'-UCUUGCGAUCCUGGCCUCUGGACGCCAUUAACGUUOC-3'

ВСЕРОССИЙСКАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ОЛИМПИАДА

РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ТУРА

ОБЯЗАТЕЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ (I ТУР)

г. КАЗАНЬ

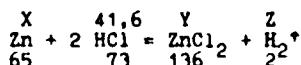
19-25 апреля 1994 г.

9 класс

-9.1-I. (Автор - З.Г.Злотников)

Масса шарика пропорциональна объему, объем пропорционален диаметру в кубе, т.е. отношение начальных масс $m_1/m_2 = 125/64 = 1,95$.

Пусть растворилось X г цинка (в обоих стаканчиках), тогда $(m_1 - X)/(m_2 - X) = 88,1 : 27 = 3,26$.



$$m_{\text{HCl}} = (\nu\rho\omega)/100\% = (189*1,1*20)/100 = 41,6 \text{ (г)}.$$

$$X = 37 \text{ (г)} \quad Y = 77,5 \text{ (г)} \quad Z = 1,14 \text{ (г)}.$$

Составим систему уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} m_1/m_2 = 1,95 \\ \frac{m_1 - 37}{m_2 - 37} = 3,26 \end{array} \right.$$

$$m_1 = 1,95 m_2; 1,95 m_2 - 37 = 3,26 (m_2 - 37)$$

$$m_1 = 124,5 \text{ (г)}; m_2 = 63,8 \text{ (г)}.$$

Состав раствора одинаков в обоих стаканчиках:

$$m_{\text{р-ра}} = m_{\text{HCl}} + m_{\text{Zn}} - m_{\text{H}_2} = 189*1,1 + 37 - 1,14 = 243,8 \text{ (г)}.$$

$$\omega(\text{ZnCl}_2) = 77,5/243,8*100 = 31,8\%.$$

Скорость реакции пропорциональна площади поверхности цинка, которая больше у шара с большим диаметром. Таким образом, реакция завершится быстрее в стаканчике с большим шариком. Отношение $S_1/S_2 = d_1^2/d_2^2 = 25/16 = 1,56$, т.е. скорость будет в 1,5 - 1,6 раза больше (в время - меньше) в стаканчике с большим шариком.

В действительности поверхность в ходе реакции уменьшается, у меньшего шара - относительное уменьшение поверхности значительно. Поэтому реальное отношение промежутков времени будет больше 1,6.

9.1-2. (Автор - А.И.Жирков)

Из приведенных в таблице данных следует, что в-во А является газом ($t_{\text{кип.}} < 20^{\circ}\text{C}$); В и С - жидкости ($t_{\text{плав.}} < 20^{\circ}\text{C}$, а $t_{\text{кип.}} > 20^{\circ}\text{C}$); D и E - твердые в-ва ($t_{\text{плав.}} > 20^{\circ}\text{C}$).

По плотности можно оценить молекулярную массу А:

$$M_r = \rho \cdot 22,4 = 17,2 \text{ (г/моль).}$$

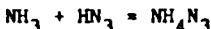
Атомная масса элемента составляет $A_r = 17,2 = 0,8224 = 14$ (о.в.в.м.), считая, что в состав молекулы входит один атом элемента. Это значение соответствует азоту, а соединение А - аммику (NH_3).

Для соединения В, где содержание азота составляет 97,67% на один атом азота приходится $(14;0,0233) : 0,9767 = 0,334$ (г/моль), что соответствует одному атому водорода на три атома азота, т.е. состав HN_3 (азотистоводородная кислота).

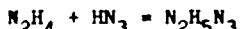
Для соединения С на один атом азота приходится $(14;0,1258) : 0,8742 = 2$ (г/моль), т.е. два атома водорода, что соответствует соединению N_2H_4 (гидразин).

В соединениях D и E содержание азота одинаково: $(14;0,0669) : 0,9331 = 1$, т.е. один атом водорода на один атом азота, но соединения отличаются по свойствам (температуры плавления).

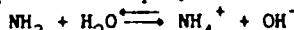
Взаимодействие А и В приводит к образованию азида аммония:



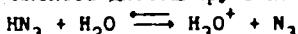
а при взаимодействии В и С образуется вид гидразония:



В водном растворе аммиак образует ионы:



а азотистоводородная кислота диссоциирует на ионы:



9.1-3. (Автор - А.А.Горбатенко)

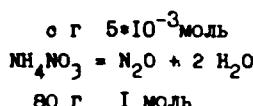
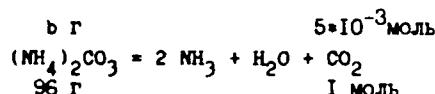
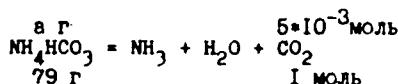
Отсутствие сухого остатка свидетельствует о полном разложении вещества на газообразные продукты. Органические вещества в отсутствие окислителей так не разлагаются. Из неорганических веществ без сухого остатка разлагаются соли аммония (P_2O_5 поглощает возможные продукты - аммиак и воду).

Определим, какой газ и в каком количестве образовался при раз-

ложении. В приведенных условиях давление возросло в 2,12 раза, т.е. число моль также увеличилось в 2,12 раза. В сосуде было $0,1/22,4 = 4,46 \cdot 10^{-3}$ моль, стало $9,46 \cdot 10^{-3}$ моль, значит образовалось $5 \cdot 10^{-3}$ моль газа.

Обозначим молярную массу газа X . Тогда $(40 \cdot 4,46 \cdot 10^{-3} + x \cdot 5 \cdot 10^{-3}) / (29 \cdot 9,46 \cdot 10^{-3}) = 1,45$. Решая, находим $X = 44$ (г/моль). Газом с такой молярной массой может быть CO_2 , N_2O , C_3H_8 , причем последний не подходит.

Рассмотрим уравнения возможных реакций разложения:



Находим: $a = 0,395$ г; $b = 0,480$ г; $c = 0,400$ г.

Таким образом, подходят гидрокарбонат аммония и нитрат аммония.

9.I-4. (Автор - В.В.Загорский)

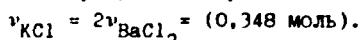
Для удобства пересчитаем растворимость в моль/100 г воды:

T-ра, °C / В-во	BaCl ₂	KNO ₃	Ba(NO ₃) ₂	KCl
20	0,174	0,313	0,0346	0,462
80	0,250	1,671	0,102	0,686

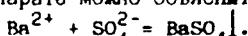
Для реакции: $\text{BaCl}_2 + 2 \text{ KNO}_3 \rightarrow \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \downarrow + 2 \text{ KCl}$ массовое соотношение растворов хлорида бария и нитрата калия составляет $136,2 : 131,6 \cdot 2 / 313 = 1 : 1,074$.

Выход нитрата бария (с учетом оптимального соотношения):

$\nu_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2} = \nu_{\text{BaCl}_2} = 0,174$ (моль/100 г воды). Остается в растворе: $0,0346 \cdot 2,074 = 0,0718$ моль $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Выкристаллизуется: $0,174 - 0,0718 = 0,102$ моль $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Выход: $0,102 / 0,174 = 0,59$ или 59%. Образуется по реакции:



По данным растворимости в растворе может оставаться $\nu_{\text{KCl}} = 0,462 \cdot 2,074 = 0,958$ (моль). Таким образом, для хлорида калия раствор является ненасыщенным. Примеси хлорид-иона в полученном препарате можно объяснить сокристаллизацией.



$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 50 \cdot 0,1 = 5 \text{ (г)}; \nu_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,0510 \text{ (моль)}.$$

$$\nu_{\text{BaSO}_4} = 0,503 : 233,3 = 0,00216 \text{ (моль)}.$$

Серная кислота была взята в избытке, ионы бария осаждены полностью. Содержание бария в препарате (б) составляет $1 / 137,33 \cdot 0,00216 = 0,2966$ (29,66%).

Если полученный препарат является индивидуальным соединением, то $M = 137,33 / 0,2966 = 463$ (г/моль). $\nu_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2} = 261$ г/моль, т.о. в составе соединения кроме нитрата бария может быть:

1) вода, возможный состав продукта $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
 $n = (463 - 261) / 18 = 11$, т.е. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (хотя по приведенным данным растворимости при 20 и 80°C образование гидратов маловероятно).

2) нитрат калия, т.е. продукт - двойная соль $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot m\text{KNO}_3$.
 $m = (463 - 261) / 101 = 2$, т.е. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{KNO}_3$.

$\omega_{\text{Ba}} = 29,64\%$, т.е. полученный препарат двойной соли является чистым.

В 10%-ном растворе нитрата калия на 100 г воды приходится 11,11 г KNO_3 , что соответствует 0,11 моль. При 80°C растворится 0,102 моль нитрата бария. Молярное отношение в условиях эксперимента (б) составляло $0,102 / 0,11 = 0,927$. Т.к. в соединении соотношение равно 2, то для его получения необходимо вести перекристаллизацию нитрата бария в растворе, содержащем $0,102 \cdot 2 = 0,204$ моль нитрата калия в 100 г воды, что соответствует $\omega_{\text{KNO}_3} = 17,1\%$.

(для повышения выхода можно уменьшить концентрацию нитрата калия

до 31,6 г на 100 г воды).

Полученная двойная соль без дополнительной очистки может быть использована в пиротехнике для приготовления составов зеленого пламени (калий придает пламени бледно-фиолетовый цвет).

10 класс

10.I-I. (Автор -П.А.Оржековский)

I. Очевидно, вещество А - вода. Массовая доля кислорода в этом оксиде очень велика 0.889. Следовательно, на первом этапе прокаливания выделяется кристаллизационная вода.

2. Так как $M_A / M_B = 0.8$ и эти оксиды имеют одинаковый качественный состав, справедливо следующее алгебраическое уравнение $(16X/0,5) : (16Y/0,6) = 0.8$ (Х и Y - число атомов кислорода в молекуле каждого из оксидов). Из уравнения следует $Y = 1,5X$.

Если предположить, что оксиды не образуют димеров, то реальное значение $X=2$; $Y=3$. Из этого следует, что Б имеет формулу ЭO_2 , тогда $M_B = 16 * 2 / 0.5 = 64$ (г/моль). Значит $A_p(\text{Э}) = 32$. Элемент Э - сера; вещество В - SO_3 .

3. Получаемый по этой реакции во времена алхимии (XVII век) раствор серной кислоты назывался купоросным маслом. Неизвестная соль - купорос. Купорос - это кристаллогидрат сульфата двухвалентного металла (меди, железа, цинка, никеля). Сульфаты кристаллогидратов щелочных и щелочноземельных металлов при прокаливании до оксидов серы, не разлагаются.

В результате прокаливания образуется смесь двух оксидов серы. Это дает основания предполагать, что исходная соль - железный купорос.

$\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + (2n-1)\text{H}_2\text{O}$
Это означает - вещество Г - оксид железа Fe_2O_3 . Массовая доля кислорода в этом оксиде 0.300, что соответствует условиям задачи.

4. Определим формулу кристаллогидрата. В соответствии с уравнением масса серной кислоты будет равна: $10 \cdot 98 / (152 + 18n) \cdot 2$; масса воды $10 \cdot (2n-1) \cdot 18 / (152 + 18n) \cdot 2$. Составим алгебраическое уравнение:

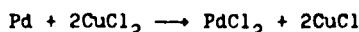
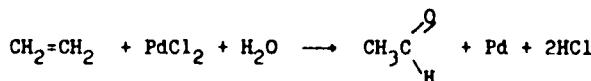
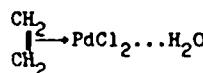
$$\frac{10 \cdot 98 + 10 \cdot (2n-1) \cdot 18}{(152 + 18n) \cdot 2} = 5.97.$$

Решение уравнения приводит к тому, что $n = 7$, следовательно форму-

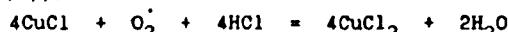
ла соли $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$.

10.1-2. (Автор - З.Д.Белых)

Первоначально образовавшийся этил-комплекс этилена с катализаторами водой превращается в ацеальдегид:



Для окончания регенерации необходимо вводить кислород (окисление хлорида меди(I)).

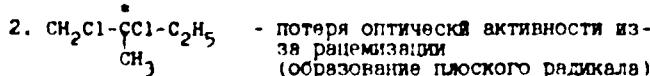


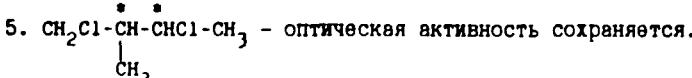
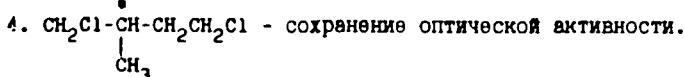
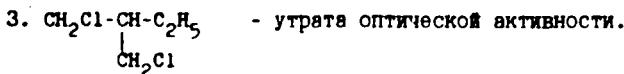
Существуют следующие основные способы получения ацетальдегида:

- гидратация ацетилена в жидкой фазе по Кучерову;
 - гидратация ацетилена в паровой фазе на твердом катализаторе;
 - неполное катализическое окисление этанола.

10. I-3. (Автор - З.Д.Белых)

В результате хлорирования образуются продукты, которые имеют следующие формулы:



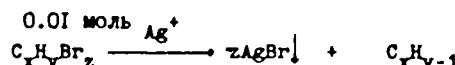


Возникает новый асимметрический атом. Две диастереомерные формы можно разделить.

Ю. I-4. (Автор - А.И. Курамшин)

I. В спиртовом растворе щелочи осуществляется реакция эллиминирования галоидных алкалиев. То, что вещество A относится к этому классу химических соединений, подтверждает выпадение осадка бромида серебра. Очевидно, $\nu_A = \nu_B$. $\nu_A = 0.225 / 22.4 = 0.01$ (моль). Молярная масса A равна $M_A = 2.02 / 0.01 = 202$ (г/моль).

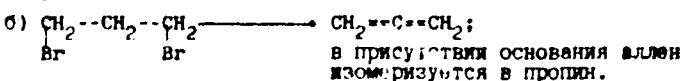
2. Выпадение осадка бромида серебра протекает по следующей схеме:



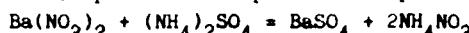
$\frac{1}{\text{AgBr}} = 3.74 / 188 = 0.02$ (моль). Это означает, что в состав одной молекулы AgBr есть 2 атома брома.

Составим алгебраическое уравнение $12X + Y + 2 \cdot 80 = 202$; из этого уравнения следует $12X + Y = 42$. Очевидно $X=3$; таким образом, A имеет формулу $C_3H_6Br_2$.

3. Дегидрогалогенирование А в спиртовом растворе щелочи про-
текает по схеме $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$. Возможны варианты:



т.о. А - нитрат бария $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$; В - сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Реакция, происходящая при слиянии растворов:

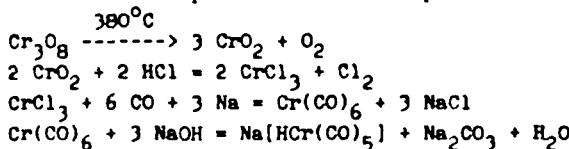


II.I-2. (Автор - А.Б.Соломонов)

Расчет эквивалента Э в соединении А по количеству содержащегося в нем кислорода не приводит к атомным массам элементов, удовлетворяющим условиям задачи:

Для А получаем $M_r = 9.76n$ (n - валентность элемента в А), при переборе всех возможных целых n такого решения не находим. Поэтому можно заключить, что Э проявляет в А нецелочисленную валентность. Предположим, что Г - оксид с целочисленной валентностью А. Тогда в $9.6 \text{ г А} = 9.6 \cdot 0.549 = 5.27(\text{г})$ Э, эквивалент Э в оксиде Г равен $5.27 \cdot 8 / 3.24 = I_3(\text{г})$, $M_r = 13n$. При $n=4$ получаем $M_r = 52 \text{ г/моль}$, тогда Э - это хром. Действительно CrO_2 - соединение черного цвета. Состав А: Cr_3O_y , $x:y = (54.9/52) : : (45.1/16) = 3 : 8$, Cr_3O_8 . Скорее всего, С - это CrCl_3 . На это дополнительно указывает существование у него двух форм, фиолетовой и зеленой. Количество CrCl_3 $8.52 \cdot (52 + 2 \cdot 16) = 0.102$ моль. Можно определить, что Р - гексакарбонил хрома. Действительно, $M_r(P) = 22.3/0.102 = 220(\text{г/моль Cr})$, для $\text{Cr}(\text{CO})_6$ $n = (220 - 52)/28 = 6$.

Итак, А - Cr_3O_8 , Г - CrO_2 , В - Cl_2 , С - CrCl_3 , Р - $\text{Cr}(\text{CO})_6$.
Уравнения описанных реакций:

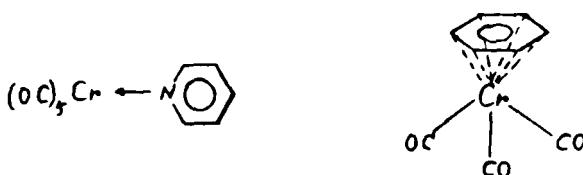


Состав продукта реакции Р с пиридином отвечает формуле $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$:
 $\text{C:H:N:Cr} = (44.28/12):(1.85/1):(5.17/14):(19.19/52):(29.51/16) = 10:3:1:1:5$. Этот состав обусловлен тем, что молекула пиридина замещает одну группу CO в Р, используя электронную пару весьма донорного атома азота.

Состав продукта реакции Р с бензолом отвечает формуле $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{C}_6\text{H}_6)$: $\text{Cr:C:H:O} = (24.3/52):(50.48/12):(2.8/1):(22.24/16) = 1:9:6:3$. Этот состав обусловлен тем, что сразу 6 электронов

ароматической системы бензола используются при связывании с хромом, замещая 3 двухэлектронных лиганда CO.

Поскольку донорность атома азота в пиридине гораздо выше, чем его ароматической системы (ароматическая система пиридина менее донорна, в свою очередь, чем ароматическая система бензола), координация пирилина с хромом через атом азота выгоднее. В результате пиридин оказывается не 6-ти, а 2-х электронным донором, чем и обусловлены отличия в составе двух аддуктов.



II.I-3. (Автор - А.Н.Веденников)

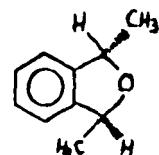
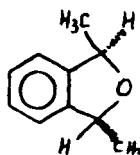
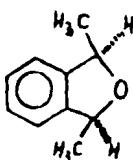
Судя по содержанию водорода, состав А - $(\text{CH})_n$:

$$\text{C : H} = (92.26/12) : (7.74/1) = 1 : 1.$$

Судя по плотности паров А, $n < 13$ ($29 * 6/(12 + 1)$). В то же время, определив состав Г ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$):

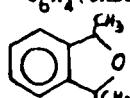
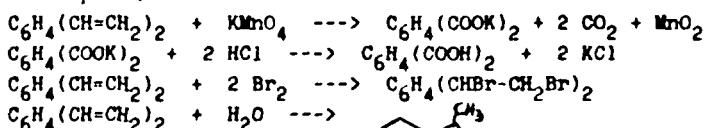
$$\text{C:H:O} = (81.1/12) : (8.1/1) : (10.8/16) = 10 : 12 : 1,$$

можно заключить, что n кратно 10 и, следовательно, с учетом найденного ограничения, $n = 10$. Высокая ненасыщенность Б и В в сочетании с их устойчивостью к KMnO₄ указывает на их ароматический характер. В - это, скорее всего, о-, м- или п-бензодикарбоновая кислота, а Б - ее калиевая соль. Тогда А - это о-, м- или п-диизомерный ароматический углеводород. Судя по его отношению к брому, А содержит в боковых цепях группы с двумя C=C или одной C≡C связью. Насыщенный характер Г, продукта гидратации А (он не реагирует с водородом над никелем) указывает на то, что Г может быть только простым эфиром. Единственная удовлетворяющая отмеченным условиям структура А - о-дивинилбензол, используемый в смеси с изоамирами для синтеза пространственно скрученных полимеров. В - это о-бензодикарбоновая кислота, а Б - ее калиевая соль. Г - смесь трех стереоизомерных циклических эфиров (2,5-диметилфталанов):



цис-2,5-диметилфталан зеркальные изомеры транс-2,5-диметилфталана

Схемы реакций:



При сополимеризации А с другими непредельными соединениями образуются пространственные полимеры, что важно для обеспечения их низкой растворимости и высокой химической стойкости.

II.I-4. (Автор - А.В.Ворогушин)

А - CaC_2

Е - $\text{HOOC}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOH}$

Б - $\text{HC}\equiv\text{CH}$

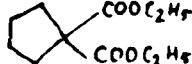
Р - $\text{Na}^+(\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2)^{\oplus}$

С - $\text{C}\equiv\text{C}-\text{CCl}$

О - $\text{Cl}(\text{CH}_2)_4-\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$

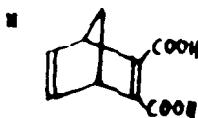
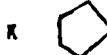
Д - $\text{ClMgC}\equiv\text{CMgCl}$

І



Н $[\text{Cl}(\text{CH}_2)_4-\overset{\ominus}{\text{C}}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2] \text{Na}^{\oplus}$

Ј $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC} > \text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}}{\underset{\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}}{\text{CH}}} < \text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}$



(норборнадиен)

ВСЕРОССИЙСКАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ОЛЫМПИАДА

РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ТУРА

ЗАДАЧИ ПО ВЫБОРУ (II ТУР)

Г. КАЗАНЬ

19–25 апреля 1994 г.

9 класс

9.2-I. (Автор - П.А.Эржековский)

При электролизе на катоде из раствора образуется натрий, который растворяется в ртуть. На аноде выделяется хлор:



В разлагатель поступает вода и из катодного пространства ртуть. В результате реакции выделяется водород и образуется раствор щелочи:



Таким образом, требуется вода для реакции с натрием и для образования раствора. В испарителе часть воды удается выделить.

После реакции хлора с водородом:



полученный хлороводород поступает на абсорбцию водой. На этот процесс также требуется вода!

При электролизе ток имеет силу $240000/4,6 = 52174(\text{A})$. За сутки через каждый электролизер проходит заряд $52174*24*3600 = 4,51*10^9 (\text{Кл})$. Число моль электронов, проходящих через электролизер за сутки равно $4,51*10^9/96500 = 46,71(\text{кмоль})$. Во всех электролизерах за сутки образуется натрия $46,71*600*0,94 = 26344,44(\text{кмоль})$.

Суточная производительность цеха по получению твердой щелочи будет равна $26344,44*40/1000 = 1053,78(\text{т})$. Масса плава (96%-ный NaOH) $1053,78/0,96 = 1109,24(\text{т})$. Воды в плаве 55,46 т. В разлагатель, таким образом, поступает 1053,78 т воды. Масса раствора щелочи, полученного за сутки в разлагателе $1053,78/0,5 = 2107,56 \text{ т}$. Масса упаренной воды будет равна $2107,56 - 1109,24 = 998,32 \text{ т}$.

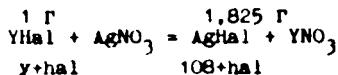
Производительность цеха по хлороводороду будет равна $26344,44*36,5/1000 = 961,57(\text{т/сут})$. Суточная производительность цеха по соляной кислоте будет равна $961,57/0,315 = 3052,61(\text{т/сут})$. Таким образом, для поглощения хлороводорода в сутки требуется воды $3052,61 - 961,57 = 2091,04 \text{ т}$.

В разлагателе на химическую реакцию в сутки требуется $26344,44*18/1000 = 474,2 \text{ т}$ воды.

Таким образом, для реакции с натрием требуется 474,2 т воды. Значит на первом этапе производства суточная потребность в воде равна 529,66 т. Общая суточная потребность цеха в воде будет равна $529,66 + 2091,04 = 2620,7 \text{ т}$.

9.2-1. (Автор - А.А.Горбатенко)

Соль F - очевидно галогенид щелочного элемента YHal. При взаимодействии с нитратом серебра образуется осадок AgHal.



Обозначим атомную массу Y через y, а галогена - через hal. Запишем уравнение $108 + \text{hal} = 1,825 (\text{y} + \text{hal})$. Выразим y через hal.
 $y = (108 - 0,825 \text{hal})/1,825$. Составим следующую таблицу:

Галоген	hal	y	Щелочная элемент
Cl	35,5	43,1	не существует
Br	80	23,0	Na
I	127	1,95	не существует

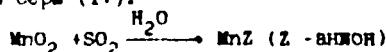
Следовательно, Y=Na, а соль F представляет собой бромид натрия, кислота E - HBr, осадок G - бромид серебра.

Легко установить, что D представляет собой углекислый газ, т.к. $M_p(D) = 2*22+44$ (0.8.8.м.), а, значит, В - карбонат или гидрокарбонат ватрия.

Вещество A представляет собой одно из возможных: $X_2(SO_3)_n$, $X_2(S_2O_3)_n$, $X_2(SO_4)_n$, $X_2(S_2O_7)_n$, $X_2(S_2O_8)_n$, $X_2(S_2O_5)_n$, $X_2(S_2O_6)_n$, где n - степень окисления элемента X. Составим уравнения для массовой доли X в каждом из возможных соединений и выражая ее атомную массу X через n, находим единственный ответ: X = Al, а вещество A - сульфат алюминия, осадок C - гидроксид алюминия.

9.2-3. (Автор - А.И.Ширков)

Образовавшийся в результате реакции раствор содержит соль Mn^{2+} , следовательно в реакции оксид марганца(IV) был окислителем в реакции с оксидом серы (IV).



Дальнейшие химические превращения можно описать схемой:

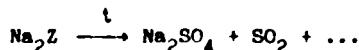
$MnZ + Ba(OH)_2 \rightarrow BaZ + Mn(OH)_2$ (вместе с гидроксидом марганца будут осаждаться сульфат бария и сульфат бария, если эти ионы прис-

существовали в растворе).



т.о. X - натриевая соль кислородсодержащего аниона серы, который не может быть сульфатом, гидросульфатом, пиросульфатом, сульфитом, метабисульфитом.

Осадок, образуемый хлоридом бария может быть сульфатом бария, т.о. твердый остаток разложения - сульфат натрия, а удаляющийся при нагревании X продукт - SO_2 (молярное соотношение $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{SO}_2 = 1:1$).

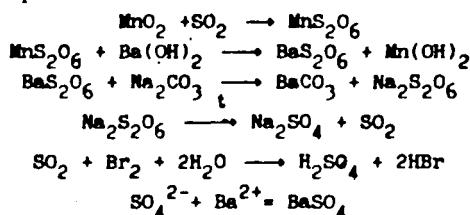


$$\Delta \text{Na}_2\text{SO}_4 = 100 - 14,9 - 26,5 = 58,6 (\%)$$

$\Delta \text{SO}_2 = 58,6 \cdot 64 : 142 = 26,4 (\%)$, что соответствует потере массы на второй стадии разложения ($t > 300^\circ\text{C}$). На первой стадии: $14,9 \cdot 142 : 58,6 = 36$ (г/моль), что может соответствовать удалению двух молекул воды.

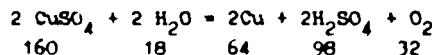
т.о. X - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (дигидрат дитионата натрия).

Уравнения реакций:



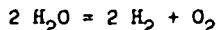
9.2-4. (Автор - С.С.Чуранов)

Электролиз водного раствора сульфата меди протекает по следующему уравнению:



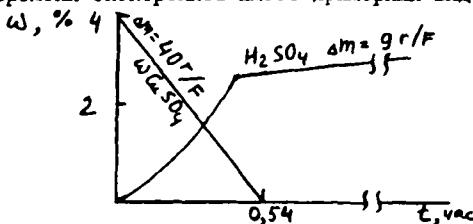
а) Для приготовления раствора взято $5/250 = 0,02$ (моль) медного купороса, содержащего $0,02$ моль сульфата меди, массой $0,02 \cdot 160 = 3,2$ (г). По окончании его превращения выделится $0,02$ моль меди массой $64 \cdot 0,02 = 1,28$ (г), $0,01$ моль кислорода массой $32 \cdot 0,01 = 0,32$ (г) и образуется $0,02$ моль сесной кислоты массой $98 \cdot 0,02 = 1,96$ (г).

Массовая доля соли в исходном растворе $\omega_0 = 3,2/(5 + 75) = 0,04$ или 4%. Масса раствора в момент полного разложения сульфата меди 80 - 1,28 - 0,32 = 78,4(г). Массовая доля серной кислоты $\omega_2 = 1,96/78,4 = 0,025$ или 2,5%. В дальнейшем будет происходить электролиз водного раствора серной кислоты с электрохимическим разложением воды:



до тех пор, пока концентрация серной кислоты не увеличится настолько, что раствор практически потеряет электропроводность (можно принять, что в 75-80%-ной серной кислоте при мольном соотношении I:I только небольшая часть серной кислоты будет ионизирована). Массовая доля серной кислоты в растворе будет возрастать линейно по мере разложения воды и для создания концентрации 75-80% ее раствора следует удалить более 75 г воды (больше $72/18 = 4$ (моль) воды).

б) Моль электронов имеет заряд 96500 Кл. Для разложения 0,02 моль сульфата меди потребуется $2 \cdot 0,02 = 0,04$ (моль) электронов зарядом $0,04 \cdot 96500 = 3860$ Кл. Для разложения 4 моль воды потребуется $4 \cdot 2 = 8$ (моль) электронов. При силе тока 2 А по закону Фарадея необходимое для разложения сульфата меди и воды время составит $3860/2 = 1930$ с и $8 \cdot 96500/2 = 386000$ с, что составит $1930/3600 = 0,54$ (час) и $386000/3600 = 107,2$ (час). График изменения концентрации от времени электролиза имеет примерный вид:



в) Поскольку в процессе электролиза удаляется медь и кислород, их потеря может быть компенсирована двумя способами - проведением электролиза с медным анодом или проведением электролиза при перемешивании раствора с оксидом меди(Γ). В первом случае количество окисляющейся на аноде меди будет равно количеству меди, выделяющейся на катоде, во втором, количество растворяющегося оксида меди будет компенсировать выделение кислорода и меди.

г) В условиях задачи требуется оговорить, что электродные процессы протекают по единственному направлению, т.е. не получается соединения меди(I), пероксosoединения и др., что следует пренебречь потерями воды за счет нагревания раствора при прохождении электротока, ввести выход по току, и, конечно, ограничить пределы электропроводности раствора серной кислоты.

9.2-5. (Автор - В.В.Загорский)

В соответствии с новыми квантовыми числами меняется количество электронов для $L > 0$: при $L = 1$ (2 период) получаем набор из 5 чисел ("ячеек" для электронных пар) у p-электронов, а не 3-х, как в "нормальном" мире. Следовательно, число элементов в периодах, кроме первого, увеличится.

Периодическая таблица параллельного мира:

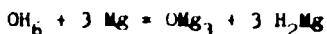
H ₄	.	He ₄ ⁺
Li	Be	B
C	N	O
F	Ne	Na
Mg	Al	Si

Водород и в нашем, и в параллельном мире один и тот же. Что же будет кислородом при 12 элементах во втором периоде? Аналогом нашего кислорода может быть "их" Mg (не хватает 2 электронов на внешнем уровне) или "их" Ne (одна заполненная ячейка на p-подуровне). Не следует исключать и "их" Na. Таким образом, получается 3 варианта "кислорода". Возможные формулы "их" воды:



В аналоге метана должен содержаться "элемент жизни" параллельного мира. Таким элементом второго периода должен быть тот, у которого в состоянии максимальной гибридизации все орбитали содержат

по одному электрону (число электронов на втором уровне равно числу орбиталей уровня) - это способствует образованию максимального количества связей и длинных цепей на основе этого элемента. Таким элементом у "них" является O (sp^5 -гибридизация). Из электронного строения следует, что наш Li соответствует "их" Li. С учетом многовариантности "кислорода" приводим простейшие уравнения (кислород - Mg):



Решение такой задачи позволяет понять, что наш мир сильно зависит от квантовых чисел.

9.2-6. (Автор - В.В.Загорский)

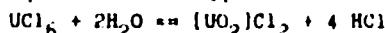
I) Зеленоватый осадок с NaOAc - результат характерной аналитической реакции на Na^+ :



то есть неизвестный металл - уран.

Определить U можно также на основании содержания кислорода в оксидах. Это усложняется составом оксида - при горении на воздухе образуется сложный оксид U_3O_8 или $U(UO_4)_2$.

2) При сжигании U в Cl_2 образуется UCl_6 . При его растворении в HCl происходит образование соли уранила:



Это и есть желтые кристаллы.

3) Исходя из оптимальной пропорции, $KMnO_4$ надо смешивать с U в соотношении 10:22.6 или $2KMnO_4 : 3 U$.

Тогда реакция:



С точки зрения "ряда напряженний" такая реакция кажется сомнительной, однако вытеснение калия и марганца ураном из оксидов энергетически выгодно.

Задача не является фантастической - в наше время юные химики "находят" не только уран...

9.2-7. (Автор - А.И.Курамшин)

1) Вещество А дает осадок с гидроксидом кальция. А - может быть оксидом углерода(IV) или оксидом серы(IV). Из этого следует, что Б - это сероводород или газообразное органическое вещество. По условию 0.008 моль Б окисляется с образованием 0.016 моль А, т.е. на 1 моль Б приходится 2 моль А. При сжигании сероводорода это соотношение должно быть 1:1. Из приведенных рассуждений следует, что Б - органическое вещество, в состав молекулы которого входит 2 атома углерода. Б - при н.у. газ, поэтому в его состав не может входить кислород (ацетальдегид при н.у. - жидкость). Из условия на 0.016 моль газа А приходится 0.0082 моль воды. Значит, формула Б - C_2H_2 - ацетилен.

2) Ацетилен может выделяться при гидролизе CaC_2 , MgC_2 , Однако после гидролиза образуется щелочной раствор. Из этого следует, что один из компонентов смеси, вероятнее всего, CaC_2 . Этого вещества содержится в смеси $0.008 \cdot 64 = 0.512(g)$ (25.6%).

3) При гидролизе исходной смеси образовалось 1.48 г осадка. Масса этого осадка и масса карбida кальция, содержащегося в смеси, в сумме составляют 2 г. При гидролизе смеси, следовательно, второй компонент не изменился (иначе масса осадка увеличилась бы).

Масса выпавшего карбоната кальция 2.46 г, что составляет 0.0246 моль. Таким образом, при обжиге образовалось больше оксида углерода(IV), чем при сжигании газа Б (0.016), на 0.0086 моль. Из этого можно сделать вывод, что второе вещество смеси - негидролизующийся карбид какого-либо металла.

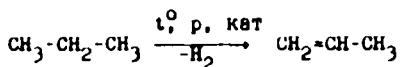
4) Обжиг исходной смеси приводит к образованию оксидов двух металлов, на растворение которых было израсходовано $0.18 \cdot 0.5 = 0.09(\text{моль}) HCl$. На растворение оксида кальция пошло $0.008 \cdot 2 = 0.016(\text{моль}) HCl$, таким образом, на другой оксид израсходовано 0.074 моль.

В карбиде кальция содержалось углерода $0.008 \cdot 12 = 0.1(g)$. Молярная масса эквивалента металла равна $M_3 = (1.48 - 0.1) / 0.074 = 18.6(\text{г/моль})$. Если валентность равна II, то $M = 37.2$ - не подходит, III - 56 - железо. На 1.36 г Fe - 0.103 г С; или на 0.024 моль Fe - 0.0086 моль С. Из этого соотношения следует, что второй карбид - Fe_3C .

Таким образом, смесь состоит из 25.6% CaC_2 и 74.4% Fe_3C .

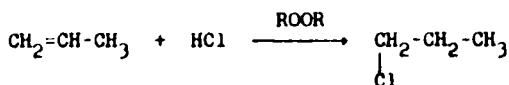
9.2-8. (Автор - П.А.Оржековский)

I) Дегидрирование пропана:



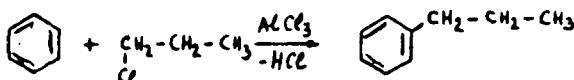
Реакция идет при нагревании, повышенном давлении и в присутствии платинового катализатора (Pd, Ni).

2) Присоединение хлороводорода против правила Марковникова.



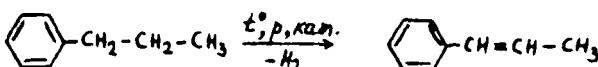
Пропилен растворяется, например, в бензоле, в раствор добавляется перекись, например, перекись бензоила и пропускается хлороводород.

3) Алкилирование бензола по Фриделс-Крафтцу.



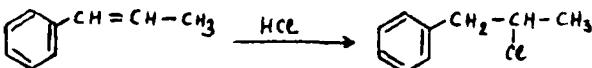
Реакция идет в присутствии безводного хлорида алюминия при умеренном нагревании.

4) Дегидрирование.



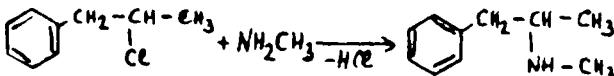
Реакция идет при нагревании, повышенном давлении и в присутствии платинового катализатора (Ni, Pd).

5) Присоединение хлороводорода.



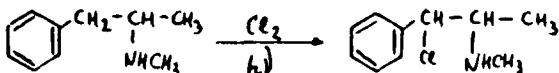
Расторвать хлороводород, например, в диоксане г вливать к веществу.

6) Нуклеофильное замещение хлора на метиламин.



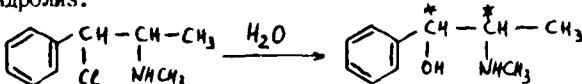
Реакция идет в щелочном растворе при некотором нагревании.

7) Хлорирование.



Реакция идет при облучении ультрафиолетом. Селективность реакции обусловлена повышенной стабильностью промежуточно образующегося радикала бензильного типа.

8) Гидролиз.



Реакция идет в щелочном растворе при умеренном нагревании.

9.2-9. (Автор - А.В.Ворогушин)

1) Цвет пламени при внесении в него соли A указывает на то, что в ее состав входит калий.

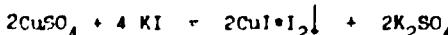
2) 16г 10%-го раствора содержит 1.6 г сульфата меди, что составляет 0.01моль.

При образовании вещества В, по-видимому, протекает реакция ионного обмена. В имеет формулу $\text{Cu}_{n,m}\text{X}_m$, значит $M = 1.91g \cdot n / 0.01$; $63n + m \cdot M(X) = 1.91n / 0.01$; $127n = m \cdot M(X)$.

$n = 1$	$m = 1$	$M(X) = 127$	иод	возможно
	$m = 2$	$M(X) = 63.5$	меди	не подходит
$n = 2$	$m = 3$	$M(X) = 85$	рубидий	не подходит
	$m = 5$	$M(X) = 51$	ванадий	не подходит
	$m = 7$	$M(X) = 36$	хлор	не подходит

Таким образом В - CuI , а А - KI . Это означает, что ионный обмен имеет окислительно-восстановительный характер.

3) При первоначальном приливании раствора А к раствору сульфата меди образовался осадок иодида меди(I) с адсорбировавшимся на нем иодом. Осветление раствора говорит о том, что сульфат меди в избытке.



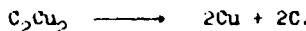
В условиях избытка иодида калия иод из осадка переходит в раствор.



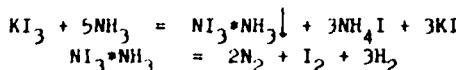
Осадок до очистки имеет темный цвет за счёт загрязнения иодом.

4) Приливание к осадку В нашатырного спирта приводит к его

растворению $\text{CuI} + 2\text{NH}_3 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{I}$. Этот комплекс и входит в состав раствора Г. Цвет раствора обусловлен частичным окислением одновалентной меди. Пропускание ацетилена приводит к образованию осадка ацетиленида меди.



5) Приливание нашатырного спирта к раствору Б приводит к следующему:



IO и II классы

IO(II).2-1. См. решение задачи 9.2-6.

IO(II).2-2. См. решение задачи 9.2-7.

IO(II).2-3. См. решение задачи 9.2-8.

IO(II).2-4. См. решение задачи 9.2-9.

IO(II).2-5. (Автор - С.С.Чуранов)

Молекулярная масса вещества А может быть вычислена по формуле $M = mRT/pV = 0.123 * 0.082 * 373 * 760/(0.0519 * 745) = 73.9$ (г/моль) (при расчете взято $R=0.082$ л*атм/(моль*град) с пересчетом давления в атмофера). По данным сгорания (образование только CO_2 и H_2O) А может содержать углерод, водород и, возможно, кислород, то есть общая формула $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_k$. Величина M может быть выражена неопределенным уравнением $M = 12x + y + 16k = 74$. Это диофантово уравнение имеет четыре решения при $x,y,k \leq 10$:

$k=0, x=6, y=2$ и формула вещества C_6H_2 (1).

$k=1, x=4, y=10$ и формула вещества $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ (2).

$k=2, x=3, y=6$ и формула вещества $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ (3).

$k=3, x=2, y=2$ и формула вещества $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3$ (4).

Вещества с формулами (1) и (4) не удовлетворяют условиям задачи,

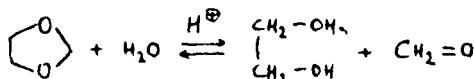
т. к. непредельный углеводород единственный (!) C_6H_2 не должен растворяться в воде и обязан, как ацетилен, реагировать с натрием, а вещество с формулой (4) – моль-озонид ацетилена (крайне неустойчиво и взрывается при действии натрия) и глиоксалевая кислота $HOCCOOH$ (также реагирует с натрием).

Изомерные спирты состава $C_4H_{10}O$ (2) реагируют с натрием, в изомерные им простые эфиры малорастворимы в воде и не реагируют с соляной кислотой. Вещества формулы (3) принадлежат ряду $C_nH_{2n}O_2$. Ациклические соединения такого ряда должны иметь двойную связь $C=O$ (эндиолы $C_3H_6O_2$ с гидроксилом при $C=C$ -связи неустойчивы). Все ациклические изомеры C_2H_5COOH , $HOCH_2CH_2CHO$, $CH_3CH(OH)COOH$, CH_3COCH_2OH , CH_3COOCH_3 и $HCOOC_2H_5$ (пероксиды исключены из рассмотрения) также не удовлетворяют условиям задачи. (Поведение А положено на поведение сахараозы после ее разрушения в кислой среде с образованием глюкозы, но упомянутый среди изомеров метилформиат после кислотного гидролиза, действительно, будет реагировать с водно-аммиачным раствором оксида серебра, но не дает описанных реакций с щелочной суспензией гидроксида меди). К рядам $C_nH_{2n}O$ относятся также гидроксипроизводные и простые эфиры спиртов циклоалканового рядов (не удовлетворяют, как и пероксины, условиям задачи и гетероциклы с одним атомом кислорода в цикле). При кипячении 10/74 моль А с раствором, содержащим 0,01 моль хлороводорода, KCl играет роль катализатора, и гидролиз дает альдегид и полигидроксильное производное, то есть в цикле должны быть одно- и двухуглеродный фрагменты, связанные атомами кислорода.

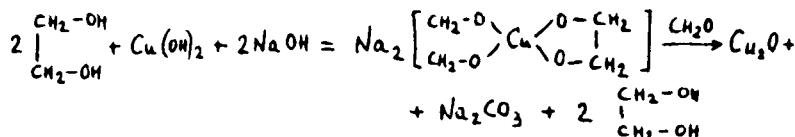
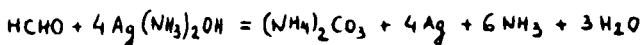
Единственной структурой, удовлетворяющей условиям задачи является 1,3-диоксолан – этиленациеталь формальдегида:



Подобно всем ацеталиям это соединение устойчиво к действию натрия, но легко гидролизуется в кислой среде с образованием формальдегида и 1,2-этандиоля (этиленгликоля):

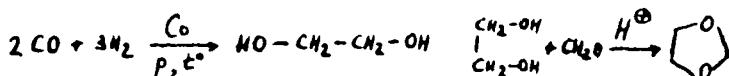


Образующийся при реакции раствор HCHO дает реакцию серебрянного зеркала и восстанавливает обрезающийся в щелочной среде гликолят (хелатный комплекс меди(II)):



Кипячение A с подкисленным раствором KMnO_4 ведет к гидролизу и окислению обоих продуктов до CO_2 и H_2O .

Вариант синтеза A из неорганических веществ:

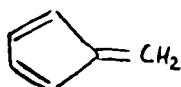


IO(II).2-6. (Автор - С.С.Чуранов)

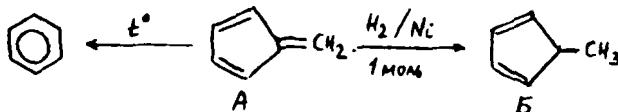
Углеводород A (C_xH_y) обладает ненасыщенным характером и при действии брома (избыток) образует соединение $\text{C}_x\text{H}_y\text{Br}_a$. Из данных о составе бромпроизводного $(12x + y)/(80a) = I3 : 80$ (масса радикала, приходящаяся на один атом брома) следует, что соотношение C : H : Br = 1 : 1 : 1 и простейшая формула углеводорода $(\text{CH})_{2k}$, то есть C_2H_2 , C_4H_4 , C_6H_6 и так далее (углеводороды с нечетным числом атомов водорода не существуют). Продукт присоединения избытка брома в этом случае имеет формулы $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2$, $\text{C}_4\text{H}_4\text{Br}_4$ и т.д. и принадлежит к ряду производных циклоалканов с $k > 3$ (циклогексановые и циклодекановые структуры реагируют с образованием ациклических соединений типа $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$). Соединение A при нагревании в инертной атмосфере изомеризуется в соединение, не склонное к реакциям присоединения. Это возможно для неароматических соединений - изомеров бензола C_6H_6 . Для структур, с $k > 4$ и большие не удается найти устойчивые к брому соединения требуемого состава.

Присоединение водорода к A при мольном соотношении 1:1 должно дать углеводород состава C_6H_8 (Б). Реакция Б с ватрием указывает

на кислотные свойства Б, то Б - не ацетиленовое соединение, так как В инертно к действию перманганата калия и не проявляет свойств непредельных соединений. Высокая устойчивость В позволяет предположить, что это ароматическое соединение. Анализ данных о продуктах сгорания В (Г, скорее всего, Fe_2O_3) дает соотношение С : Н : Fe = 12 : 14 : 1. Возможная формула В $(\text{C}_6\text{H}_7)_2\text{Fe}$, то есть В - производное кислого углеводорода Б, имеющего формулу C_6H_8 . А имеет формулу C_6H_6 , содержит три π -связи, одна из которых структурно отличается от других (преимущественное образование одного вещества Б в реакции с H_2). В составе 5- или 6-звенного цикла не может быть ацетиленовой связи, значит, А - триен. Среди возможных изомеров условию задачи отвечает фульвен:



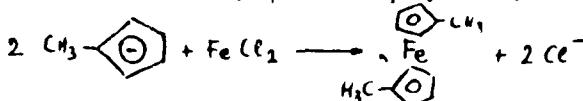
который при нагревании изомеризуется в более стабильный бензол. Присоединение водорода осуществляется преимущественно по α -экзоциклической двойной связи:



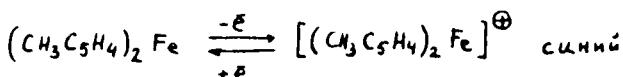
В 5-метилцикlopентадиене-1,3 атом водорода при пятом углеродном атоме кислый, при его протонизации и отщеплении образуется достаточно стабильный ароматический анион:



Ароматичность сохраняется и даже возрастает при образовании комплекса с ионом Fe^{2+} , при этом образуется 1,1'-диметилфирроцен:



Поскольку молекула диметилферроцена менее симметрична, чем молекула самого ферроцена (твердое вещество), диметилферроцен представляет собой жидкость. Она устойчива к действию многих реагентов, а при действии окислителей железо меняет формальную степень окисления +2 на +3 с образованием катиона феррициния, имеющего характерную синюю окраску:

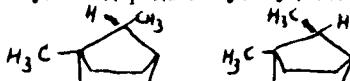


IO(II).2-7. (Автор - С.С.Чуранов)

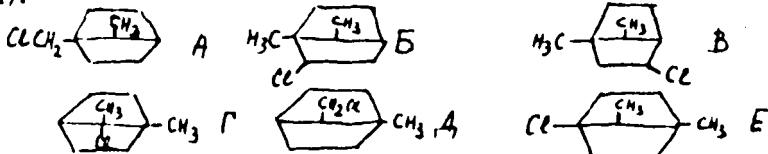
а) Структурная формула углеводорода:



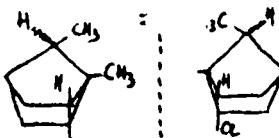
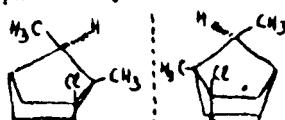
б) Молекулы углеводорода могут существовать в виде двух стереоизомеров :



в) Может существовать шесть структурных изомеров монозамещенных (монохлорпроизводных) такого углеводорода (структурные изомеры):



Геометрическая изомерия возможна для изомеров Б и В, стереоизомеры возможны для всех изомеров поскольку хиральная сама исходная молекула, а введение дополнительного заместителя понизит симметрию молекул.



Примеры геометрических и одновременно стереоизомеров: антиподы цис-Б и транс-Б.

д) Формально количественное соотношение структурных изомеров в смеси должно определяться вероятностным фактором (числом С-Н связей) с учетом скорости, поэтому соотношение количеств А:Б:В:Г:Д:Е = 3:16:16:25:3:25 или, процентное содержание А,Б,В,Г,Д,Е равно соответственно 3, 18, 18, 28, 3, 28 процентам.

е) Использованное значение соотношения скоростей замещения соответствует энергетике свободнорадикального замещения при образовании обычных свободных радикалов. Однако, образование изомера Е невозможно, так как свободный радикал плоского строения в голове мостика образоваться не может, возникнут трудности при образовании стереоизомеров Б и В особенно для цис- по отношению к мостику и к метильной группе мостиковой связи из-за пространственных затруднений в развитии радикального процесса.



не будут образовываться по пространственным соображениям.

IO(II).2-8. (Автор -?)

а) Cys-Cys-Asn-Pro-Ala-Cys-Gly-Arg-His-Tyr-Ser-Cys-NH₂

б) Cys-Cys-Asn-Pro-Ala-Cys-Phe-Arg-His-Tyr-Ser-Cys-NH₂

в) Cys-Ala-Asn-Pro-Ala-Cys-Ala-Arg-His-Tyr-Ser-NH₂

66 нуклеотидов, поскольку молекула ЛНК - двуцепочечная.