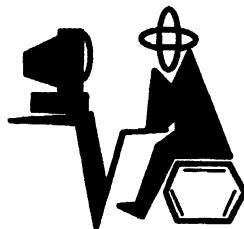


**XXX**  
**Менделеевская олимпиада**  
**школьников**



**I теоретический тур**  
**Решения**

Москва  
1996

## I.1 (Сычев Ю.Н.)

**1.** Масса хлора, вступившего в реакцию, равна:  $2,405 - 0,914 = 1,491$  г, что составляет  $1,491/35,5 = 0,042$  моль-эквивалента хлора  $v(Cl_2)$ . По закону эквивалентов с этой навеской сплава провзаимодействует такое же число моль-эквивалентов кислорода. Тогда  $m(O_2) = 0,042 \cdot 8 = 0,336$  г и масса оксидов будет равна  $m(\text{оксидов}) = 0,914 + 0,336 = 1,25$  г.

**2.** Суммарное количество моль-эквивалентов металлов в образце сплава равно:

$$\frac{m^* 4}{91} + \frac{0,914 - m}{A} * x = 0,042 \quad (1)$$

Здесь А - атомная масса неизвестного металла,  $m$  - масса циркония в образце сплава,  $x$  - валентность неизвестного металла.

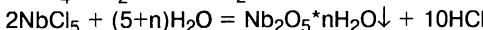
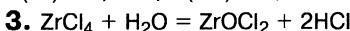
Если бы исходная навеска содержала только цирконий, то число моль-эквивалентов было бы равно  $0,914/91 \cdot 4 = 0,040 < 0,042$ . Отсюда: а)  $x > 4$ ; б)  $x \leq 4$  и  $A < 91$ . С учетом условий хлорирования и цветности смеси хлоридов вторым металлом может быть либо железо ( $x=3$ ), либо ниобий ( $x=5$ ). Более вероятен ниобий, т.к. при взаимодействии в водой образуется белый осадок. Если бы в сплаве вместо ниobia присутствовало железо, осадок бы не выпал.

Преобразуем формулу (1):

$$m = \frac{91 * A * 0,042 - 91 * 0,914 * x}{4 * A - 91 * x}$$

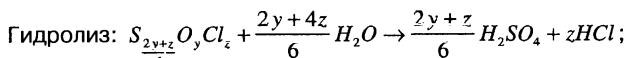
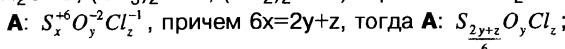
Для ниobia  $A=93$  г/моль,  $x=5$ . Отсюда  $m=m(Zr)=0,728$  г и  $m(Nb)=0,186$  г;

$w(Zr)=79,65\%$ ;  $w(Nb)=20,35\%$ .



## I.2 (Медведев Ю.Н.)

**1. Б** - плоская молекула ( $sp^2$ ), вероятен фрагмент  $C=O$  (по аналогии с  $H_2C=O$ ,  $(CH_3)_2C=O$ ,  $(NH_2)_2C=O$ ) - фосген  $COCl_2$ .



$$v(H^+) = v(OH^-) = 0,0324 \cdot 0,185M = 6 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Т.к. при гидролизе 1 ммоля **A** образуется  $(\frac{2y+z}{6} * 2 + z)$  моль ионов  $H^+$ , то

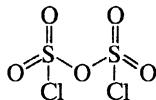
$$(\frac{2y+z}{6} * 2 + z) \cdot 10^{-3} = 6 \cdot 10^{-3}, \text{ откуда}$$

$$y=9-2z;$$

z	0	1	2	3	4	5
y	9	7	5	3	1	<0
x	3	2.5	2	1.5	1	

Результат  $x=2.5$  и  $x=1.5$  нельзя удвоить, т.к. в этом случае увеличивается  $v(H^+)$  и должен возрасти расход  $OH^-$ . Остаются  $S_2O_5Cl_2$  и  $SOCl_4$ . Т.к. размещение четырех атомов Cl и атома O вокруг атома S стерически затруднено, то **A** -  $S_2O_5Cl_2$ . ( $M=215\text{г/моль}$ ).

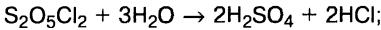
Итак, **A** - хлористый пиросульфурил,  $S_2O_5Cl_2$



**B** - фосген

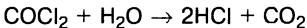


**2.** Пусть в 100 г олеума содержится  $x$  г  $SO_3$  и  $(100-x)$  г  $H_2SO_4$ . Тогда  $m(S)=32x/80 + (100-x) \cdot 32/98=38.5$ , откуда  $x=79.0\%$ .



**3.** Как правило, имеется примесь хлорсульфоновой кислоты  $HSO_3Cl$  как промежуточного продукта при гидролизе. Добавление  $NaCl$  приводит к образованию хлорсульфоната натрия, а чистый  $S_2O_5Cl_2$  отгоняют.

Гидролиз фосгена протекает по уравнению



$$4. \lg \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H * (T_2 - T_1)}{2.303 * R * T_2 * T_1};$$

$$\lg \frac{146}{43} = \frac{\Delta H(100 - 69)}{2.303 * 8.314 * 373 * 342};$$

$$\Delta H_{\text{кп}}^0 = 41838 \text{ Дж/моль} \approx 41.8 \text{ кДж/моль.}$$

$$\lg \frac{766}{43} = \frac{41838(T_2 - 342)}{2.303 * 8.314 * T_2 * 342};$$

Т.о.  $T_2=425$  К или  $152^\circ C$ .

**5.** При координации фосгена по типу  $Cl_2C=O:\rightarrow Me$  электронная плотность от атома кислорода смещается к атому металла, кратность, энергия и прочность связи  $C=O$  уменьшаются, и уменьшается характеристическая частота в спектре.

### I.3 (Розанцев Г.М.)

$$\lg K = \frac{n(E_i - E_j)}{0.059};$$

1. Из уравнения Нернста :

$$\lg K_0 = 2 \cdot (1.36 - 1.40) / 0.059; K_0 = 4.40 \cdot 10^{-2}; \\ \lg K_1 = (1.36 - 1.63) / 0.059; K_1 = 2.65 \cdot 10^{-5}.$$

$$K = \frac{K_1}{K_0} = 2.65 \cdot 10^{-5} / (4.40 \cdot 10^{-2}) = 6.02 \cdot 10^{-4}.$$

$$2. C_{Cl_2} = C = [Cl_2] + 0.5([HClO] + [ClO^-] + [Cl^-]); [Cl^-] = [HClO] + [ClO^-]$$

$$[Cl_2] = K_0 \cdot P_{Cl_2} = K_0 P; [Cl^-] = C - [Cl_2] = C - K_0 P;$$

$$[HClO] = \frac{K * [Cl^-]}{[H^+] * [Cl^-]} = \frac{K * K_0 * P}{[H^+] (C - K_0 * P)};$$

$$[ClO^-] = \frac{K_a * [HClO]}{[H^+]} = \frac{K_a * K * K_0 * P}{[H^+]^2 * (C - K_0 * P)};$$

$$[H^+] = [Cl^-] + [ClO^-] = C - K_0 * P + \frac{K_a * K * K_0 * P}{[H^+]^2 * (C - K_0 * P)};$$

$$(C - K_0 P)[H^+]^3 - (C - K_0 P)^2[H^+]^2 - K_a K K_0 P = 0;$$

Последним слагаемым можно пренебречь. Тогда

$$[H^+] = 0.039;$$

По уравнениям из пункта 2:

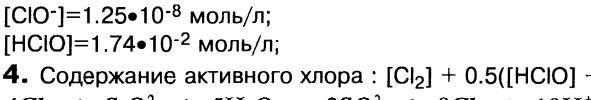
$$[Cl_2] = 4.40 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л};$$

$$[Cl^-] = 3.9 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л};$$

$$[ClO^-] = 1.25 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л};$$

$$[HClO] = 1.74 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л};$$

4. Содержание активного хлора :  $[Cl_2] + 0.5([HClO] + [ClO^-]) = 5.27 \cdot 10^{-2}$ ;



Расход очень большой. Он может быть реально еще больше, т.к. тиосульфат разлагается в кислом растворе (хотя скорость окисления выше скорости разложения).

Воду выдерживают до удаления большей части хлора и лишь затем добавляют тиосульфат.

#### I.4 (Розанцев Г.М.)

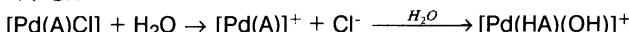
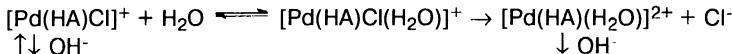
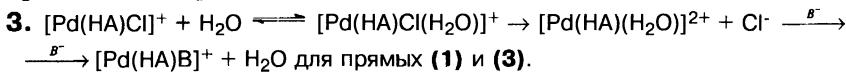
1. Если комплекс в избытке - это условие псевдопервого порядка. В случае **HA**  $(C_2H_5)_2NC_2H_4NHC_2H_4N(C_2H_5)_2$ , а **B** -  $Br^-$  и  $I^-$ , реакция идет через интермедиант, включающий растворитель. Поэтому  $K_3$  не зависит от  $C_B$ . Если **B** -  $OH^-$ , то реакция идет через интермедианты с растворителем и **B**, т.е. по двум потокам. Это возможно благодаря атаке  $OH^-$  протона в группе  $--NH--$ . При замене ее на  $CH_3$  процесс идет независимо от природы **B**.

$$K_3 = K_S = 2 \cdot 10^{-3} (\text{B}^- - Br^-, I^- \text{ для (1)})$$

$K_{\Theta} = K_S' = 1 \cdot 10^{-3}$  ( $\text{Br}^-$  -  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{OH}^-$  для (3))

$$K_{\Theta} = K_S + K_B \cdot C_B; K_B = \frac{(3.1 - 2.5) \cdot 10^{-3}}{(10 - 0.5) \cdot 10^{-2}} = 0.12;$$

$K_{\Theta} = 2 \cdot 10^{-3} + 0.1C_B$  ( $\text{Br}^-$  -  $\text{OH}^-$  для (2))

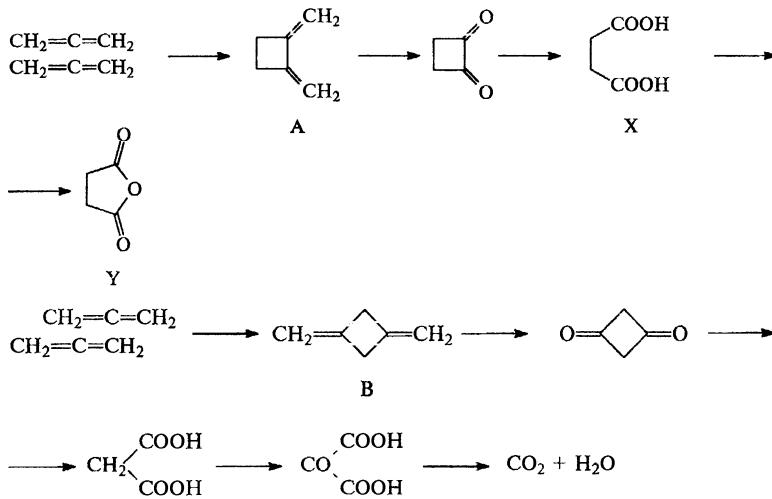


для прямой (2).

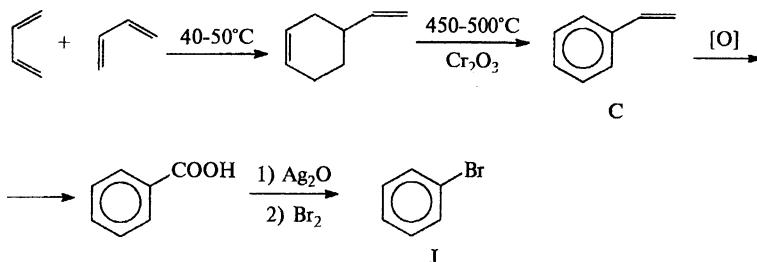
4.  $K_{\Theta}$  увеличивается, т.к. этот лиганд создает меньшие стерические затруднения для атаки  $\text{Br}^-$ .

### I.5 (Ворогушин А.В.)

При фотохимической димеризации пропадиена образуется смесь изомерных диметиленциклобутанов

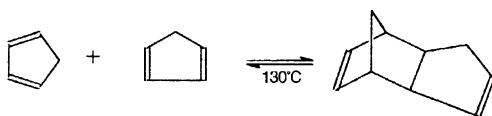


При нагревании бутадиена в запаянной ампуле проходит димеризация по типу реакции Дильса-Альдера с образованием винилциклогексена, который при дегидрировании дает стирол (92,3% углерода).



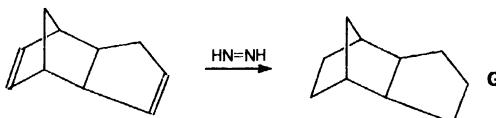
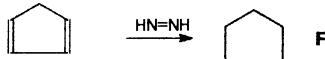
Окисление стирола проходит по двойной связи с образованием бензойной кислоты, серебряная соль которой при обработке бромом дает бромбензол (51% брома).

Циклопентадиен при хранении димеризуется по типу реакции Дильса-Альдера, давая димер следующего строения (**E**)

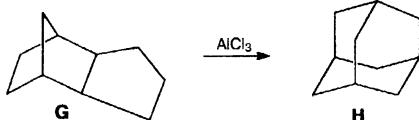


Деполимеризация проходит легко при нагревании выше  $130^\circ\text{C}$ .

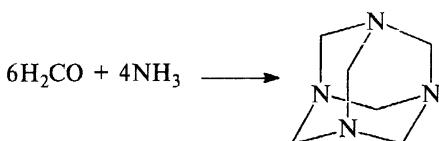
При восстановлении димином циклопентадиен превращается в циклопентан **F**, а в димере восстанавливаются обе двойные связи, давая **G** ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ ).



С хлоридом алюминия **G** образует адамантан **H** ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ )



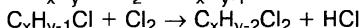
При нагревании смеси раствора формальдегида и амиака образуется уротропин - тетраазадамантан (в уротропине узловые группы CH адамантана заменены на третичные атомы азота).



Уротропин используется как лекарственное вещество, для синтеза взрывчатых веществ, в органическом синтезе.

### I.6 (Чуранов С.С.)

Взаимодействие углеводорода  $\text{C}_x\text{H}_y$  ( $M=12x+y$ ) с хлором на свету протекает по уравнению



Монохлорпроизводные углеводорода  $\text{C}_x\text{H}_y$  **X** и **Y** имеют формулу  $\text{C}_x\text{H}_{y-1}\text{Cl}$  ( $M=12x+y-1+35,5$ ), а дихлорпроизводные имеют формулу  $\text{C}_x\text{H}_{y-2}\text{Cl}_2$  ( $M=12x+y-2+71$ ).

Из соотношения  $(12x+y+69)/(12x+y+34,5)=1,324$  получаем  $12x+y=72$ . Это неопределенное уравнение имеет химически приемлемое решение при  $x=5$  и  $y=12$ , т.е. формула углеводорода **A** -  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ .

Из аналогичного уравнения для четырех монохлорпроизводных **Z<sub>1</sub>-Z<sub>4</sub>** получаем  $(12x+y+69)/(12x+y+34,5)=1,349$ ;  $12x+y=64,35$  и неопределенное уравнение не имеет решения в целых числах. Если принять, что молекулярная формула монохлорпроизводных **X** и **Y** -  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$ , молекулярная масса равна 106,5. Тогда молекулярная масса соединений **Z** равна  $106,5+1,324/1,349=104,5$ . Уравнение  $12x+y+35,5=104,5$  или  $12x+y=69$  имеет решение при  $x=5$ ,  $y=9$ . Следовательно, формула соединений **Z** —  $\text{C}_5\text{H}_9\text{Cl}$ , и соединения **X** и **Y** не являются изомерами **Z<sub>1</sub>-Z<sub>4</sub>**, причем **Z<sub>1</sub>-Z<sub>4</sub>** не являются производными углеводорода **A** состава  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ .

Углеводород  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  имеет 3 изомера, которые при хлорировании могут образовать следующие монохлорпроизводные:

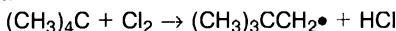
*н.* пентан  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  — 3 структурных изомера  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$ ,

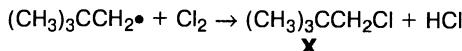
2-метилбутан  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$  — 4 структурных изомера  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$ ,

неопентан  $(\text{CH}_3)_4\text{C}$  — 1 структурный изомер  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$ .

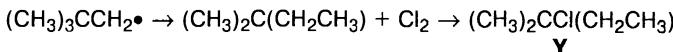
Известно, что скорости хлорирования при первичном, вторичном и третичном атомах углерода различаются в 2-5 раз, поэтому реакция проходит неизбирательно и обычно образуются все возможные структурные изомеры. Получение 2 изомеров монохлорпроизводных  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$  и образование изомеров  $\text{C}_5\text{H}_9\text{Cl}$  свидетельствует о том, что соединение **A** не может быть *н.*пентаном или 2-метилбутаном.

Реакция хлорирования происходит по свободнорадикальному механизму. При хлорировании неопентана образуется первичный свободный радикал.

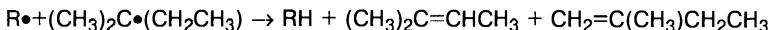




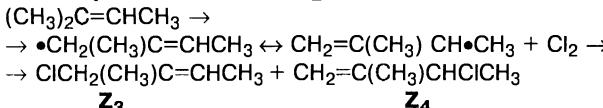
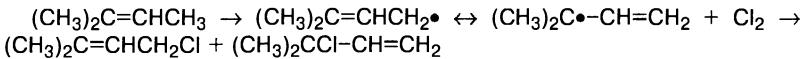
Первичные свободные радикалы имеют большую энергию образования (менее стабильны), чем вторичные и третичные, и, если предположить, что малоустойчивый первичный свободный радикал перегруппировывается в более стабильный третичный радикал, то можно объяснить образование второгоmonoхлорпроизводного из неопентана.



Эта гипотеза позволяет объяснить образование monoхлорпроизводных **Z** ( $C_5H_9Cl$ ), которые являются производными алкена  $C_5H_{10}$ . Третичные радикалы легко превращаются в непредельные углеводороды



Образовавшиеся непредельные углеводороды могут подвергаться хлорированию в аллильное положение, скорость которого выше, чем скорость хлорирования алканов. Это связано с дополнительной стабилизацией промежуточно образующихся мезомерных аллильных радикалов.



На втором этапе реакции образуются 4 изомерных monoхлорпроизводных аллильного типа  $C_5H_9Cl$  ( $M=104,5$ ), плотность паров которых в 1,349 раз меньше плотности дихлорпроизводных  $C_5H_{10}Cl_2$  ( $M=141$ ;  $141/104,5 = 1,349$ )

Гидролиз monoхлорпроизводных  $C_5H_{11}Cl$ , имеющих атом галогена при первичном **X** и третичном **Y** атоме углерода, проходит по различным механизмам. Первичные хлорпроизводные гидролизуются, преимущественно, по бимолекулярному механизму, и скорость их гидролиза пропорциональна концентрации как галогенопроизводного, так и щелочи ( $V=K[C_5H_{11}Cl][KOH]$ ), и при увеличении концентрации щелочи вдвое скорость реакции увеличивается тоже вдвое.

Третичное галогенпроизводное (**Y**) гидролизуется, преимущественно, по мономолекулярному механизму: скорость реакции определяется только концентрацией галогенида и не зависит от концентрации щелочи.

Дихлорпроизводные типа  $RCHCl_2$  и  $RCCl_2R'$  при полном гидролизе дадут карбонильные соединения

$\text{RCHCl}_2 \rightarrow \text{RCHO}$  (обнаруживается реакцией серебряного зеркала).

$\text{RCCl}_2\text{R}' \rightarrow \text{RCOR}'$  (образование оксимов, гидразонов и отсутствие реакции серебряного зеркала)

Ди- и трихлорпроизводные, имеющие атомы хлора при разных атомах углерода, дадут диолы и триолы, которые обнаружаются по реакции с гидроксидом меди в щелочном растворе.

### 1.7 (Инюшин И.)

Соединение **B** имеет формулу  $\text{RBr}_n$ , и молекулярная масса группировки R равна  $M(R)=14,43 \cdot 80n/85,57=13,5n$ . Величины  $M=13,5$ ;  $27$ ;  $40,5$  при  $n=1-3$  не позволяют найти формулы **A** и **B**. Молекулярную массу  $M=54$  (при  $n=4$ ) имеют соединения состава  $\text{C}_4\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2$ . Соединение  $\text{HN}=\text{C}=\text{C}=\text{NH}$  не существует, соединение  $\text{HC}=\text{C}-\text{CHO}$  не может быть газообразным. Таким образом, вещество **A** имеет формулу  $\text{C}_4\text{H}_6$ , которой соответствуют четыре ациклических углеводорода, образующие тетрабромиды  $\text{C}_4\text{H}_6\text{Br}_4$ : бутин-1, бутин-2, бутадиен-1,2 и бутадиен-1,3 (а также непредельные циклоалкены).

Действие спиртового раствора щелочи на галогенпроизводные сопровождается отщеплением галогенводорода и образованием непредельных соединений. Тетрабромиды этилацетилена и 1,2-бутадиена могут отщепить только две молекулы  $\text{HBr}$ , и образующиеся при этом соединения  $\text{C}_4\text{H}_4\text{Br}_2$  не могут быть газообразными.

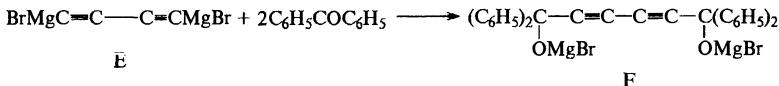
Тетрабромиды 1,3-бутадиена и диметилацетилена могут отщепить 4 молекулы  $\text{HBr}$  с образованием газообразного диацетилен **C** по схеме:



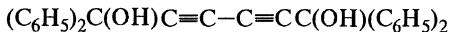
Диацетилен **C** (бутадиин) имеет один тип протонов в спектре ПМР и реагирует с  $\text{CH}_3\text{MgBr}$



Димагниевое производное **E** реагирует с бензофеноном с образованием соответствующего димагниевого гликолята **F**

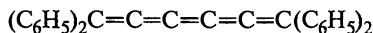


При действии соляной кислоты из **F** должен был образоваться соответствующий гликоль состава  $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{O}_2$ :



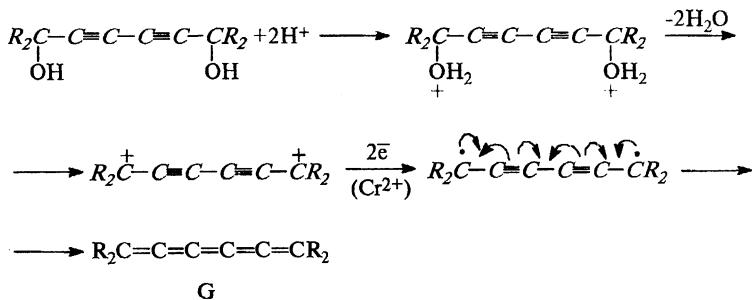
Хлорид хрома (II) обладает восстановительными свойствами и может вызвать восстановление продукта реакции.

По данным анализа 3,8 мг **G** образуют при сожжении  $13,2/44=0,3$  ммоль  $\text{CO}_2$  ( $m_{\text{C}}=3,6$  мг) и  $1,8/18=0,1$  ммоль  $\text{H}_2\text{O}$  ( $m_{\text{H}}=0,2$  мг), то есть **G** представляет собой углеводород с соотношением C:H=3:2. Поскольку он был получен с использованием бензофенона ( $\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$ , содержащего 13 атомов С и 10 атомов Н, и диацетилена  $\text{C}_4\text{H}_2$ , то в структуре **G** должно быть 2 фрагмента  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}$  ( $\text{C}_{26}\text{H}_{20}$ ). Таким образом **G** должно иметь при соотношении C:H=3:2 формулу  $\text{C}_{30}\text{H}_{20}$  или  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2[\text{C}_6](\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , которой отвечает структура



(образование циклического аналога невозможно вследствие линейности группировок  $\text{C}\equiv\text{C}$  и  $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ ).

Образование такой структуры может быть объяснено следующей схемой, где  $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ :



Углеводороды типа **G** с системой связей  $\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}$  называют *кумуленами*.