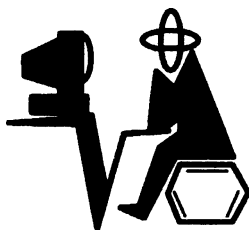


XXX
Менделеевская олимпиада
школьников



I теоретический тур
Задания

Москва
1996

I.1 Навеску сплава (0,914 г) циркония и неизвестного металла количественно прохлорировали хлором при 350°C. Получили слабо окрашенную смесь твердых хлоридов массой 2,405 г. При растворении этой смеси в воде выпадает белый осадок.

ВОПРОСЫ:

1. Рассчитайте массу оксидов, которые можно получить при прокаливании навески сплава, указанной в условии, в муфельной печи.

2. Определите качественный и количественный (массовая доля) состав сплава.

3. Приведите уравнения химических реакций взаимодействия хлоридов с водой.

Примите атомную массу циркония равной 91 г/моль.

I.2 Один из лабораторных способов получения вещества **A** заключается в обработке кипящего четыреххлористого углерода серным ангидридом, взятым в виде олеума. При этом наряду с **A** образуется продукт **B**.

Вещество **A** представляет собой бесцветную прозрачную жидкость с резким запахом, слегка дымит на воздухе, температура кипения 69°C (при давлении 43 мм рт.ст.) или 100°C (146 мм рт.ст.). В чистом виде **A** крайне медленно растворяется в ледяной воде, однако быстро гидролизует при наличии примесей. Для очистки от примесей рекомендуется добавление хлорида натрия и последующая перегонка. На нейтрализацию смеси кислот, образующихся при растворении в воде 1 ммоль **A** идет 32,4 мл 0,185 М раствора щелочи.

Газообразное вещество **B** состоит из плоских молекул. В ИК-спектре поглощения имеется очень интенсивная характерная полоса при 1820 см⁻¹, т.е. примерно в той же частотной области, что и аналогичная полоса поглощения в спектрах формальдегида, ацетона и мочевины.

ВОПРОСЫ:

1. Что представляют собой вещества **A** и **B**? Приведите их структурные формулы и названия.

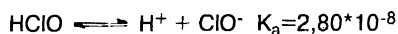
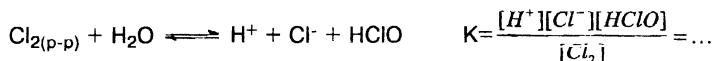
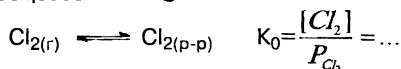
2. Приведите уравнение синтеза **A** и установите массовую долю серного ангидрида в олеуме, если содержание серы как элемента в использованном олеуме 38,5%.

3. Запишите уравнение гидролиза **A**. Какой продукт, как правило, загрязняет вещество **A**? Гидролизует ли вещество **B**?

4. При какой температуре кипит **A** при нормальном атмосферном давлении? Оцените энтальпию испарения **A**.

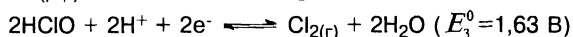
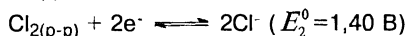
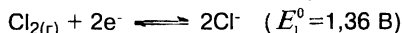
5. Вещество **B** способно образовывать непрочные комплексы с галогенидами некоторых d-элементов. Предскажите причину и характер изменения характеристической частоты в спектре **B** под действием координации.

I.3 При 25°C и давлении хлора 1 атм, растворимость его в воде составляет ~~2028~~ ¹⁸⁰³ мл/л. При этом следует учесть ряд протекающих процессов:



ВОПРОСЫ:

1. Рассчитайте константы равновесия K_0 и K , если:



2. Выведите формулы для расчета $[\text{H}^+]$, $[\text{HClO}]$, $[\text{Cl}^-]$ и $[\text{Cl}_{2(p-p)}]$ через давление Cl_2 .

3. Вычислите концентрацию этих частиц, если при хлорировании воды давление хлора - 1,0 атм.

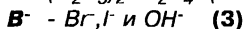
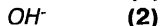
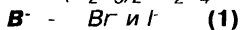
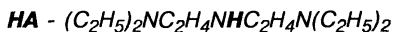
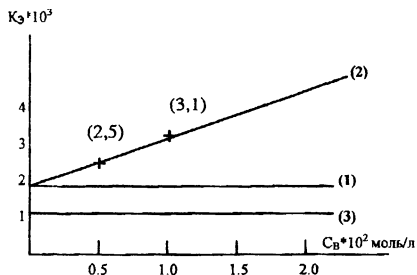
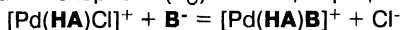
4. Определите массу “антихлора” ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), которую надо использовать, чтобы в питьевой воде убрать активный хлор (Cl_2 , HClO и ClO^-).

5. Каким образом при хлорировании воды расход тиосульфата снижают до 5 мг/л?

При решении задачи не учитывайте диссоциацию воды и наличие в ней растворенных веществ.

$$\text{Уравнение Нернста } E = E^0 - \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[\text{red}]}{[\text{ox}]}$$

I.4 При изучении реакции замещения в квадратных комплексах палладия (II) были получены зависимости экспериментальной константы скорости (K_3) от концентрации заместителя (C_B):



ВОПРОСЫ:

1. Почему зависимости **1** и **3** отличаются от **2**?
2. Напишите математические уравнения для K_3 .
3. Предложите механизмы реакций.
4. Как и почему изменится K_3 , если **A** - $H_2NC_2H_4NHC_2H_4NH_2$?

1.5 Для непредельных углеводородов характерны реакции полимеризации. Их частным случаем, имеющим важное практическое значение, являются реакции димеризации.

При фотохимической димеризации пропадиена образуется смесь двух изомерных димеров **A** и **B**. Один из них (**A**) при нагревании с подкисленным раствором перманганата калия образует кислоту **X**, которая легко отщепляет воду, превращаясь в соединение **Y** состава $C_4H_4O_3$. При окислении второго соединения (**B**) в растворе не обнаруживается никаких органических соединений.

Бутадиен-1,3 при нагревании в запаянной ампуле при 40-50°C образует димер, дегидрирование которого на хромоксидном катализаторе при 450-500°C дает единственный углеводород **C**, содержащий 92,3% углерода и образующий при окислении кислоту **D**. Действие брома на серебряную соль этой кислоты дает соединение **J**, содержащее примерно 50% брома.

Циклопентадиен представляет собой жидкость с т.кип. 42°C, которая при хранении легко превращается в труднолетучее вещество **E**. При его нагревании в колбе с высоким дефлегматором до температуры выше 130°C начинается выделение паров, конденсирующихся при 42°C. Циклопентадиен и вещество **E** можно осторожно восстановить диимином ($HN=NH$), при этом образуются соединения **F** и **G**, соответственно. **F** содержит 85,7% углерода и дает в ПМР спектре один мультиплет в области 1,2 м.д. Соединение **G** имеет плотность паров, в 1,943 раза превышающую плотность паров

F ☒ Если пары вещества **G** осторожно пропустить над нагретым хлоридом алюминия, оно частично превращается в изомерное соединение **H**, представляющее собой кристаллы с камфорным запахом, возгоняющиеся при комнатной температуре. Спектр ПМР соединения **H** содержит сигналы двух типов протонов в соотношении 1:3.

Соединение **H** сходно по структуре с веществом **Z**, полученным впервые А.Н.Бутлеровым при упаривании смеси формалина и нашатырного спирта.

ВОПРОСЫ:

1. Напишите схемы димеризации пропадиена и окисления образующихся димеров.
2. Установите расчетом формулы соединений **C**, **D** и **J**. Напишите схему образования соединения **J** из бутадиена.

3. Напишите схемы превращений цикlopentadiена и его димера, указанные в условиях задачи. Изобразите пространственное строение вещества **Е**, **Г** и **Н**.

4. Изобразите схему образования **З** и укажите области его применения.

1.6 По мере создания новых экспериментальных методов разделения смесей, в частности, метода газо-жидкостной хроматографии, были проверены и уточнены результаты ряда исследований, выполненных в конце прошлого и в первой половине нынешнего века.

Тщательное газо-хроматографическое изучение состава смеси, полученной при интенсивном облучении раствора хлора в углеводороде **А**, показало, что наряду с непрореагировавшим углеводородом **А** в смеси среди продуктов реакции обнаруживается 6 монохлорпроизводных, а также некоторое количество ди- и трихлорпроизводных (разделение геометрических и пространственных изомеров при этом анализе достигнуто не было).

Относительная плотность паров полученных дихлорпроизводных в 1,324 раза превышает плотность паров двух монохлорпроизводных **Х** и **У** и в 1,349 раза выше плотности паров остальных четырех монохлорпроизводных **З₁-З₄**.

ВОПРОСЫ:

1. Установите молекулярную формулу соединений **А**, **Х(У)** и **З**.

2. Установите, сколько изомеров существует у углеводорода **А** и сколько монохлорпроизводных должно образоваться при хлорировании каждого из изомеров.

3. Попытайтесь дать объяснение полученным экспериментальным результатам и предложите схему механизма образования монохлорпроизводных **Х**, **У**, **З₁-З₄**.

4. Во сколько раз должна различаться скорость гидролиза соединений **Х** и **У** при использовании 0,5 М и 1М водно-спиртового раствора гидроксида калия? Ответ мотивируйте.

5. Можно ли различить полученные дихлорпроизводные по продуктам их полного гидролиза? Приведите схемы соответствующих реакций.

1.7 Газообразное органическое вещество **А** обесцвечивает бромную воду, образуя соединение **В**, содержащее 85,57% брома. При добавлении **В** к горячему спиртовому раствору КОН выделяется газ **С**, в спектре ПМР которого обнаруживается только 1 тип протонов. При пропускании газа **С** через избыток раствора метилмагнийбромида выделяется газ **Д** и образуется раствор соединения **Е**. Раствор **Е**

ввели в реакцию с бензофеноном (дифенилкетонем), а продукт реакции **F** обработали раствором хлорида хрома(II) в соляной кислоте. При этом было получено соединение **G**, 3,8 мг которого при сжигании в избытке кислорода образуют только диоксид углерод (13,2 мг) и воду (1,8 мг).

ВОПРОСЫ:

1. Установите молекулярные и структурные формулы соединений **A-G**.
2. Напишите схемы осуществленных превращений.
3. Предложите механизм образования **G** из **F** в форме последовательности элементарных стадий процесса. Дайте необходимые пояснения.
4. Как называется класс соединений, к которому принадлежит вещество **G**?