

**ВСЕРОССИЙСКАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ОЛИМПИАДА
ШКОЛЬНИКОВ**

Пятый (Всероссийский) этап

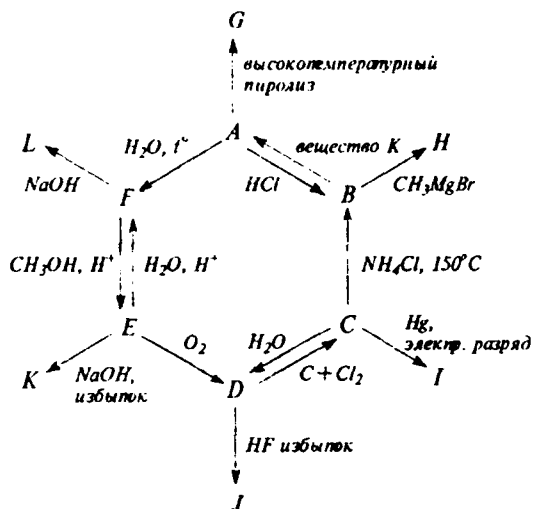
**ЗАДАЧИ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ТУРА
ПО ВЫБОРУ**

Самара

19-23 апреля 1996 г.

— 1 —

1. Ниже на схеме приведены некоторые интересные превращения соединений A-L, содержащих один и тот же элемент.



Отметим, что A — жидкость, J — сильная одноосновная кислота, G — белое твердое вещество, в одной из модификаций — ну очень твердое, L — соль, получающаяся при кристаллизации в определенных условиях. Геометрическое строение аниона этой соли можно представить как комбинацию двух кислородных тетраэдров и двух кислородных треугольников с общими вершинами. Атом неизвестного элемента находится в центрах этих полиэдров. I — жидкость, это соединение было получено первым в серии подобных веществ с интереснейшими строением и свойствами.

- 1) Какие соединения соответствуют буквам A-L?
- 2) Какой элемент входит в состав A-L?
- 3) Напишите уравнения реакций, соответствующие превращениям B в A, A в F, D в J.

—2—

- 4) Нарисуйте строение продукта присоединения I к циклогексену.
- 5) Изобразите геометрическое строение аниона соли I. Учтите, что соль кристаллизуется в виде кристаллогидрата.
- 6) Если знаете, приведите технические названия, используемые для G.

ξ ξ ξ

2. При исследовании кинетики кислотного гидролиза иона сульфитопентаамминкобальта(III) получены следующие результаты:

№ п/п	[CoL ₅], моль/л	pH	Начальная скорость v, моль/(л·с)
1	0,100	2	$2 \cdot 10^{-3}$
2	0,200	2	$4 \cdot 10^{-3}$
3	0,200	3	$4 \cdot 10^{-4}$

При проведении реакции в меченой воде H_2^{18}O оказалось, что в конечном продукте изотоп ^{18}O отсутствует.

- 1) Определите порядок реакции по обоим веществам и напишите кинетическое уравнение реакции.
- 2) Вычислите константу скорости реакции.
- 3) Предложите механизм реакции и укажите лимитирующую стадию.

ξ ξ ξ

3. Навеску 2,000 г гексагалогеноиридата(IV) натрия подвергли длительному кипячению с избытком подкисленного раствора нитрата серебра. Выпавший осадок отфильтровали, осторожно высушили и взвесили. Его масса составила 2,615 г.

- 1) Определите структуру исходного соединения, если известно, что он существует в виде двух оптических изомеров, а в спектрах ЯМР на ядрах соответствующих галогенов наблюдается два пика.

—3—

- 2) Предложите способ синтеза данного соединения из гидратированного оксида иридия(IV).
- 3) Приведите структуры веществ, образующихся при взаимодействии этого соединения с эквимольным количеством аммиака; с двукратным избытком аммиака.

ξ ξ ξ

4. В большинстве учебников утверждается, что соли в водных растворах нацело диссоциируют на ионы. Вам предстоит, рассчитав концентрации всех частиц в насыщенном растворе хлорида свинца, подтвердить или опровергнуть это утверждение.

Растворимость хлорида свинца 11,16 г/л. Последовательные константы образования хлоридных комплексов свинца составляют $K_1 = 41,7$; $K_2 = 6,62$; $K_3 = 0,40$; $K_4 = 0,09$. Гидролизом ионов свинца пренебречь.

ξ ξ ξ

5. На упаковке импортного продукта (пицца с грибами) написано:

Aufbewahrung zu Hause:

Im Kühlschrank (0°C)	1 Tag
* Fach oder Eiswurfelfach (-6°C)	1 Woche
** Fach (-12°C)	2 Wochen
*** Fach oder Tiefkühltruhe (-18°C)	9 Monate

.....

Storage: Refrigerator (0°C)	1 day
* Freezer (-6°C)	1 week
** Freezer (-12°C)	2 weeks

4—

*** Freezer (-18°C) 9 months

.....
Conservation:

au réfrigérateur (0°C) 1 jour

* compartiment à glace (-6°C) 1 semaine

** congélateur (-12°C) 2 semaines

*** congélateur (-18°C) 9 mois

1. Найдите ошибку в текстах и исправьте ее (решение и ответ лучше давать на русском языке).
2. Определите, при какой температуре следует хранить продукт в течение 4 месяцев.

Примечание: Считайте, что скорость порчи продуктов подчиняется обычным кинетическим закономерностям, в том числе закону Аррениуса (скорость реакции пропорциональна

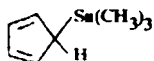
$$e^{-E/RT} \approx 10^{-E/2,3 RT},$$

где E — энергия активации, R — газовая постоянная, T — абсолютная температура).

ξ ξ ξ

6. Когда аспирант Вася пришел в лабораторию, Шеф плакал. На столе лежала запаянная ампула с веществом А, полученным недавно аспиранткой Ксюшей.

Вася знал, что данные ди-фракции электронов в газовой фазе свидетельствовали о такой структуре вещества А:

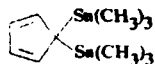


А

—5—

а спектр протонного магнитного резонанса (ПМР) вещества А состоял из двух одиночных сигналов с соотношением интенсивностей 5 : 9.

Ксюша рассказала, что при действии на вещество А триметилстанил-лития $(\text{CH}_3)_3\text{SnLi}$ она получила вещество В со структурой (по данным газовой электронографии), дающее в спектре ПМР три сигнала с интенсивностями 1:1:9.



В

Шеф вытер скучную мужскую слезу и сказал проникновенно:

— Объясни-ка, Васенька, почему так прост спектр ПМР вещества А, а спектр вещества В чуть-чуть сложнее?

Вася, не моргнув глазом, тут же выпалил интуитивную гипотезу.

Шеф устало погладил верного Пентиума по лоснящейся клавиатуре и очень серьезно сказал:

— Уж больно ты, Василий, умен. Иди и экспериментально проверь свою гипотезу.

— Какую догадку высказал Вася и как он проверит ее правильность?

ξ ξ ξ

7. Каждая связь в молекуле химического вещества может быть охарактеризована своим дипольным моментом, который является вектором. Его абсолютная величина равна произведению длины рассматриваемой связи на абсолютную величину заряда на связанных атомах, а направление отвечает движению от положительно заряженного партнера к отрицательному. Дипольный

момент молекулы является векторной суммой дипольных моментов всех входящих в ее состав частей.

Предполагая в грубом приближении, что дипольные моменты связей С-Н и С-С равны нулю, а дипольный момент связи С-Cl равен по абсолютной величине X , оцените:

1. Дипольный момент молекулы дихлорметана, а также 1,2-, 1,3-, и 1,4-дихлорбензолов.
2. Дипольный момент молекулы 1,2-дихлорэтана.
3. Дипольный момент молекулы метанола равен приблизительно дипольному моменту хлорметана. Что Вы можете сказать о дипольном моменте молекулы 1,4-дигидроксibenзола.

ξ ξ ξ

8. Бесцветная жидкость А (т.кип. 143 °С) представляет собой производное бензола, в состав молекулы которого входят С, Н, S и один из галогенов. При окислении в мягких условиях вещество А переходит в белое твердое вещество Б, которое при дальнейшем окислении в более жестких условиях образует продукт В. Если в раствор соединения Б в инертном растворителе пропустить избыток хлора, то образуется соединение Г (оранжевая жидкость), легко реагирующее с натриевой солью вещества А с образованием соединения Б и пищевого продукта Д. Продуктами взаимодействия соединения Г с этилатом натрия в мольном соотношении 1:1 являются вещества Д и Е. Соединение Е легко перегруппировывается в свой изомер Ж. Окисление вещества Ж перманганатом калия при нагревании приводит к соединению З, содержащему те же элементы, что и соединение А, а также кислород.

Известно, что:

- а) отношение массовых долей С и S в соединениях А, Б, В, Г одинаково и равно 9:4;
 - б) отношение массовых долей С:S:O в соединении З равно 3:1:1;
 - в) если предположить, что каждая стадия описанных превращений протекает количественно, то на 10 г вещества А может быть получено 13 г вещества З.
- 1) Определите вещества А—З, приведите их названия и напишите уравнения всех реакций.
 - 2) Какие физические и химические свойства, по Вашему мнению, следует ожидать от вещества А? Приведите возможные уравнения реакций. Проведите сопоставление с аналогичным веществом, в котором атомы галогена заменены на водород.

ξ ξ ξ

9. Раствор бензола в четыреххлористом углероде был обработан безводным хлоридом алюминия. После окончания реакции реакционная смесь была разложена тремя способами:

- 1) отгонка жидких компонентов под вакуумом и кристаллизация полученного остатка;
- 2) разложение реакционной массы водой, отгонка органического растворителя, фильтрование и кристаллизация полученного остатка;
- 3) разложение реакционной массы безводным эфиром, затем водой и выделение продукта, как указано в случае 2.

Анализ продуктов реакции проведен методом тонкослойной хроматографии на пластинках силикагеля. Поскольку все продукты бесцветны, для обнаружения веществ пластинка силикагеля была облучена УФ-светом, а затем помещена в камеру, заполненную парами трифторуксусной кислоты. Оказалось, что во всех трех

случаях основными продуктами реакции были различные вещества: в первом случае главным продуктом было вещество А, во втором — вещество Б, в третьем — вещество В. При проявлении все три вещества видны в виде желтых пятен, различающихся коэффициентом распределения R_f (R_f — отношение расстояния, пройденного на пластинке веществом, к расстоянию, пройденному растворителем), причем R_f веществ А и В достаточно близки, а R_f вещества Б значительно меньше. При обработке пластинки с веществами только парами трифторуксусной кислоты проявляются только вещества А и Б в виде желтых пятен, а вещество В не дает окрашенного пятна.

Молекулярные массы веществ А, Б и В составляют 278,78; 260,34; 244,34 соответственно.

- а) Напишите структурные формулы веществ А, Б и В и назовите их.
- б) Напишите уравнения реакций образования А, Б и В.
- в) Почему образование А, Б и В зависит только от условий разложения реакционной массы?
- г) Почему вещества А и Б проявляются парами кислоты, а вещество В — нет?
- д) Каков механизм образования окраски при проявлении вещества В (облучение УФ-светом, а затем обработка парами кислоты?)

ξ ξ ξ

10. Начинаящий экспериментатор исследовал взаимодействие трех простых веществ А, В и С между собой, мало задумываясь над условиями проведения опытов.

Пропуская газ А над расплавленным веществом В, он получил жидкость Х. Нагревание этой жидкости Х с азотной кислотой привело к образованию однородного раствора, из которого

действием нитрата бария получено 2,78 г белого осадка М, а действием нитрата серебра было выделено 2,33 г белого осадка N.

При нагревании вещества С в запаянном сосуде, заполненном газом А, он получил твердый образец У, полностью растворимый в воде. Из полученного раствора действием нитрата серебра он получил 3,87 г осадка N, а действием щелочи на воздухе выделил коричневый осадок Q. Прокаливание осадка Q дало 0,8 г коричнево-красного оксида R, содержащего 30% кислорода.

При нагревании смеси веществ В и С экспериментатор получил твердый продукт Z, из которого после кипячения с азотной кислотой и последовательным действием раствора нитрата бария, щелочи и прокаливания было получено 2,68 г белого осадка М и 0,8 г оксида R.

- а) Что собой представляют вещества А, В, С и выделенные при анализе твердые вещества М, N, Q и R?
- б) Определите качественный и количественный состав продуктов превращения X, Y и Z.
- в) Дайте мотивированное объяснение количественных результатов, полученных незадачливым экспериментатором.
- г) Какие ошибки допустил экспериментатор в постановке опытов?

ξ ξ ξ

11. Поможем Самаре!

Ознакомьтесь со следующими сведениями, которые, возможно, вам понадобятся для решения задачи.

1. По оценкам курс доллара на ММВБ к Дню труда 1 мая 1996 г. достигнет 5000 руб.

2. К этому же дню полмиллиона трудящихся г. Самары будут испытывать затруднения из-за несвоевременной выплаты заработной платы или же из-за недостаточного ее уровня.
3. В только что опубликованном каталоге 1996 года американской фирмы ICN, специализирующейся на выпуске биомедицинских препаратов, указано, что цена меченого углеродом-14 L-фенилаланина составляет \$218 за 50 мКи, а средняя удельная активность препарата равна 450 мКи/ммоль.

Вопросы:

1. Сколько в среднем нуклидов ^{14}C содержится в одной молекуле меченого фенилаланина и каков процент его изотопного обогащения?
2. Вы решили синтезировать меченый фенилаланин (с тем же обогащением), получить лицензию на вывоз за рубеж, продать его там, а вырученные деньги использовать для ежемесячной выплаты зарплаты в размере 500 тыс. рублей 500 тысячам трудящихся г. Самары в течение 10 лет. Сколько для этого нужно синтезировать препарата и сколько грузовых автомобилей "КамАЗ" грузоподъемностью 10 т понадобится вам для его вывоза?
3. Как определить точное расположение метки в препарате м-метилфенилаланина (2-амино-3-(3-толил)пропановой кислоты), каждая молекула которого содержит только один атом ^{14}C в строго определенном положении?

Указание. 1 Ки (кюри) - единица радиоактивности, соответствующая активности 1,022 г чистого радия. Период полураспада радия-226 $T_{\text{ра}} = 1617$ лет, углерода-14 $T_{\text{C}} = 5730$ лет.

