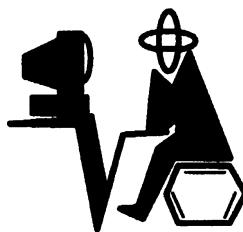


XXX
Менделеевская олимпиада
школьников



II теоретический тур
Задания

Москва
1996

На II туре Вам предложен комплект заданий из двух циклов:

А. Химико-литературные задачи.

Б. Химические задачи.

Вы можете выбрать для решения одну из задач химико-литературного цикла (№№1-4) и три любые задачи из химического цикла (№№5-12).

А. ХИМИКО-ЛИТЕРАТУРНЫЕ ЗАДАЧИ.

II.1 В результате аварии машины времени Вы оказались выброшены в бронзовый век. Племя, приютившее Вас, относится к Вам пока доброжелательно.

Люди знакомы:

- 1) с гончарным делом;
- 2) с выплавкой бронзы из меднооловянной руды (нагрев руды с сухими опавшими листьями).

ВОПРОСЫ:

Попробуйте познакомить людей с процессами (всеми или по Вашему выбору):

- 1) производства железа из болотной руды;
- 2) производства пороха;
- 3) производства стекла.
- 4) производства аспирина.

Все необходимые природные источники сырья Вам доступны.

Схема ответа:

а) Опишите производственный процесс (подготовка, очистка и переработка сырья, синтез необходимых веществ, изготовление изделий).

б) Приведите аргументы, которыми Вы убедите людей племени заняться непонятным вначале делом.

с) Оцените возможные последствия создания нового производства для данного племени и его соседей, для окружающей местности.

Максимальный объем Вашего письменного ответа - 3 тетрадных страницы.

II.2 Напишите литературное произведение в любой из малых форм (сказка, басня, стихотворение, анекдот, детектив, фантастика...) на тему:

"Зависимость равновесия в реакции



от внешних условий".

Тема может быть изложена в виде задачи в соответствующей литературной форме. Объем Вашего произведения не должен превышать одной тетрадной страницы.

Оценивается: достоверность передачи химического смысла (он должен быть понятен любому восьмикласснику), литературный стиль.

II.3 В городе Фурмановск-666 имеется химическое производство мышьякорганических соединений (боевые ОВ) и склады готовой продукции. В производстве участвует 70% взрослого населения. Зарплата работающих - в 10 раз больше, чем в среднем по России. Заболеваемость раком - в 3 раза больше, а детская смертность новорожденных - в 4 раза больше, чем в среднем по России. Большинство детей, достигающих совершеннолетия, неспособны к обучению из-за врожденной умственной отсталости. Несмотря на сокращение госзаказа, возможны очень выгодные зарубежные валютные контракты на закупку продукции.

Вы - глава администрации (мэр) Фурмановска-666. Продумайте свою речь - как и чем вы будете аргументировать необходимость сворачивания производства и замены его на менее выгодные, но безопасные.

План Вашей речи:

- 1) что предполагается производить вместо ОВ;
- 2) перспективность программы для существования жителей города, их детей, внуков и правнуков;
- 3) безвредность для любых других людей, т.е. гуманность программы;
- 4) аргументы, которыми жителей города будут убеждать в необходимости снижения материального уровня их жизни ради выполнения двух предыдущих пунктов (жизнь потомков и "потенциальных противников").

Объем письменного ответа - не более двух тетрадных страниц.

К речи должна быть приложена справка экспертов (не более 1 стр.) о методике обезвреживания запасов ОВ и включения полученных после обезвреживания продуктов в безопасные производства.

II.4 В нижеприведенной таблице указан состав воды различных водоемов. Также приведены фотографии водоемов.

ВОПРОСЫ:

1. Укажите соответствие между каждым составом воды и каждой фотографией. Ответ обоснуйте.
2. Известно, что приемлемых методов для определения больших концентраций натрия и калия не существует. Между тем уже в 20-е годы практически во всех работах по составу поверхностных вод указывалась концентрация $\text{Na}+\text{K}$ (мг/л). Как она определялась? Для

какого из нижеуказанных источников Вы бы ожидали наибольшую ошибку при определении концентрации Na^+ K^+ предложенным Вами методом и почему?

Состав вод различных источников (мг/л).

	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^{+} K^+	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Общ. мин	Fe^{3+}	pH	O_2	Цветность
а	<0.4	<0.2		<0.6	<1	<0.3		0.5	5.0		оч. высокая
б	5.4	1.6	1.5	20.4	1.3	1.5	31.7	0.1		8	высокая
в	60	9		190	19	5		<0.05	6.8	15	нет
г	52	13	32	182	57	27	369		7.6	4	низкая
д	44	126	978	291	83	1603	3127				низкая
е	180	380	3000	160	700	4500	8840	0.15	7.8		оч. высокая

Пояснения: "Общ. мин." - общая минерализация (масса сухого остатка после выпаривания воды и прокаливания при 110°C).

Б. ХИМИЧЕСКИЕ ЗАДАЧИ.

II.5 При добавлении хлороформа в активно перемешиваемую смесь стирола и 20%-ного водного раствора гидроксида натрия при комнатной температуре в присутствии каталитических количеств триэтилбензиламмонийхлорида (ТЭБАХ) с высоким выходом образовалось вещество **А**. Известно, что в отсутствие ТЭБАХ реакция не идет, но он может быть заменен некоторыми другими соединениями. При полном сгорании 3,74 мг вещества **А** образовалось 7,92 мг CO_2 и 1,08 мг H_2O .

ВОПРОСЫ:

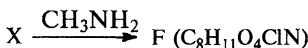
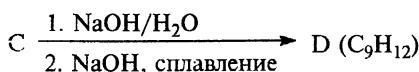
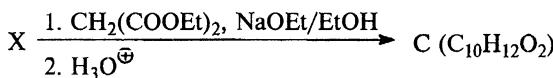
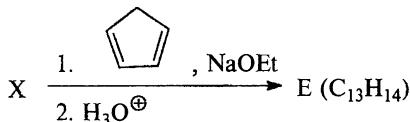
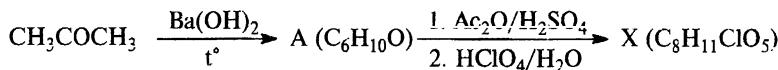
1. Определите структуру вещества **А**. Предложите механизм его образования.
2. Какова роль триэтилбензиламмонийхлорида? Какие вещества могут его заменить в этой реакции?
3. При использовании вместо стирола 1-фенилпропена, полученного дегидратацией 1-фенилпропанола-1, образовалось несколько изомерных соединений. Предложите их структуру.
4. Какое вещество получится, если провести реакцию в указанных условиях с продуктом дегидратации диметилфенилкарбинола?

II.6 Для изучения механизма пинаколиновой перегруппировки на меченный изотопом ^{13}C пинакон $(\text{CH}_3)_2^*\text{C}(\text{OH})\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ подействовали водным раствором кислоты. В результате реакции в равных количествах образовались 3,3-диметил-2-бутаноны, содержащие метку в положении 2 и 3.

ВОПРОСЫ:

1. Предложите механизм перегруппировки.
2. Какие продукты образуются из этиленгликоля при обработке кислотой? Предложите механизм реакции.
3. Как можно синтезировать пинакон, исходя из ацетона и любых неорганических веществ?
4. При действии конц. серной кислоты на 1,1,2-трифенилэтан-1,2-диол образуется смесь карбонильных соединений **A** и **B** в соотношении 1:7. Предложите структуру продуктов реакции и механизм их образования. Объясните, почему количество продукта **B** при обработке исходного диола раствором HCl в диоксане увеличивается почти в 3 раза.

II.7 Ниже приводится схема превращений:



Водный раствор ароматического соединения **X** хорошо проводит электрический ток. ПМР спектр **X** содержит 2 синглета в области 2,5-3,0 мд и 1 синглет в области 7 мд с соотношением интенсивностей, соответственно, 6:3:2. Углеводород **D** дает в ПМР спектре 2 синглета при \approx 2,5 и \approx 6-7 мд с соотношением интенсивностей 3:1. Этот же углеводород **D** может быть получен непосредственно из ацетона при действии концентрированной серной кислоты. **E** - органическое

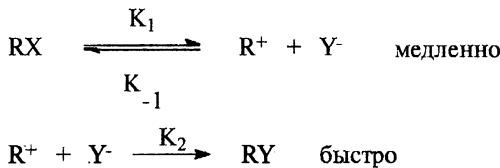
соединение темно-синего цвета, способное растворяться в 70%-ной серной кислоте и выделяющееся обратно при разбавлении этого раствора водой.

Спектр ПМР соединения **G** полностью аналогичен спектру соединения **X**, а в спектре ПМР соединения **F** имеются три синглета в области 2,2-3 м.д. и один синглет в области 7 м.д. с соотношением интенсивностей 3:6:3:2.

ВОПРОСЫ:

1. Установите структуры соединений **A**, **X**, **C**, **D**, **E**, **F**, **G**. Назовите эти соединения.
2. Предложите механизм превращения ацетона в соединение **A**.
3. Приведите схему превращений ацетона в **D**, указав формулы промежуточно образующихся соединений.
4. Приведите схемы превращений **C** в **D**, **A** в **X** и **X** в **E**, **F**, **G**, соответственно, используя структурные формулы этих соединений.
5. Объясните растворимость **E** в серной кислоте.

II.8 Реакция мономолекулярного нуклеофильного замещения (S_N1) проходит через следующие две стадии:



и обычно рассматривается как реакция первого порядка.

Ниже приводится экспериментально определенная зависимость полноты протекания реакций гидролиза дифенилметилхлорида и трет-бутилбромида от времени:

Ph₂CHCl			t-BuBr		
t, c	полнота, %	k, c⁻¹	t, c	полнота, %	k, c⁻¹
0	0		0	0	
1000	6.94		360	9.6	
1940	13.00		720	18.3	
3470	22.00		1620	36.6	
6638	37.00		2160	45.5	
16420	67.00		2880	55.4	
27175	83.50		3600	64.0	

ВОПРОСЫ:

- 1.** Предполагая, что суммарные реакции гидролиза подчиняются кинетике первого порядка по RX , найдите константы скорости и заполните пропуски в таблице.
- 2.** Используя метод стационарных концентраций, получите кинетическое уравнение для реакции S_N1 .
- 3.** Найдите условия, при которых данную реакцию можно считать реакцией первого порядка, и обсудите причины возможных отклонений.
- 4.** Используя ответы на вопросы 1-3, объясните экспериментальные данные.

II.9 Уже более 10 лет в серийных легковых автомашинах высокого класса используется новая система спасения жизни водителя при аварии. В момент удара машины о препятствие перед водителем практически мгновенно (за время не более 40 миллисекунд) надувается газом подушка, смягчающая удар. Как можно наполнить газом подушку за столь короткое время? Это делается при помощи химии. Датчик аварийного удара посыпает электрический импульс в генератор газа и зажигает запал - смесь нитрата натрия и аморфного бора. Выделяющаяся энергия инициирует термическое разложение газообразующего вещества.

Это маленькие белые таблетки, размещенные вокруг запала. В таблетках содержится индивидуальное вещество, хорошо растворимое в воде; раствор имеет слабо щелочную реакцию. Из 1 г вещества образуется 0,517 л индивидуального газа (н.у.), входящего в состав воздуха, и твердый остаток, при обработке которого водой получается щелочной раствор.

Стандартные энталпии образования:

Вещество	ΔH°_{298} , кДж/моль
$NaNO_3$ (кр)	-468
Na_2O (кр)	-415
Na_2O_2 (кр)	-513
B (аморф)	-4
B_2O_3 (кр)	-1273
$NaBO_2$ (кр)	-976

ВОПРОСЫ:

- 1.** Какое вещество находится в таблетках?
- 2.** Каково пространственное и электронное строение частиц этого вещества?
- 3.** Где это вещество применяется?
- 4.** Напишите уравнения упомянутых в задаче химических реакций.

5. В каком соотношении (по массе) надо смешать нитрат натрия и бор, чтобы запал выделял при горении как можно больше тепла на 1 г смеси?

II.10 Металл **A** (масса 4.31 г) прореагировал при 40°C с галогеном с образованием блестящих темно-коричневых пластиночек **B** (8.74 г, выход 91.5%). Их растворили в литре эфира и получили раствор **B** концентрации 0.01 моль/л, на который подействовали алкилмагнийгалогенидом. Раствор обесцвеклся и образовалось 6.70 г вещества **B**. После отделения галогенида магния к раствору добавили цианид серебра до образования вещества **D** и осадка галогенида серебра (3.74 г).

Химический анализ показал наличие : **A** - 70.1%, **C** - 21.4%, **N** - 5.00%, **H** - 3.50% по массе.

ВОПРОСЫ:

1. Расшифруйте вещества.
2. Напишите уравнения реакций.
3. Изобразите структурные формулы **B**, **B** и **D**, учитывая, что вещества диамагнитны.
4. Почему структура **D** значительно отличается от **B** и **B**?
5. Если первую стадию синтеза **D** из **A** проводить при 115°C, то концентрация **B** в эфире уменьшается почти в три раза. Объясните это.

II.11 В аналитической химии для описания равновесий в растворах кислот, оснований и комплексных соединений часто используют такие величины, как функции образования α , представляющие собой отношения равновесной концентрации отдельной частицы к общей концентрации вещества, из которого она образуется. α выражается через последовательные константы диссоциации и pH раствора (для кислот и оснований) или равновесную концентрацию лиганда (для комплексных соединений).

Например, для раствора кислоты H_2A можно записать :

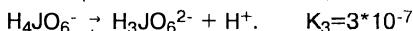
$$\alpha_0 = \alpha_{H_2A} = \frac{[H_2A]}{C_{H_2A}} = \frac{[H^+]^2}{K_1 * K_2 + K_1 * [H^+] + [H^+]^2},$$

$$\alpha_1 = \alpha_{HA^-} = \frac{[HA^-]}{C_{H_2A}} = \frac{K_1 * [H^+]}{K_1 K_2 + K_1 [H^+] + [H^+]^2},$$

$$\alpha_2 = \alpha_{A^{2-}} = \frac{[A^{2-}]}{C_{H_2A}} = \frac{K_1 K_2}{K_1 K_2 + K_1 [H^+] + [H^+]^2}.$$

Здесь K_1 и K_2 - константы диссоциации H_2A , C_{H_2A} - общая концентрация H_2A в растворе.

В растворе иодной кислоты H_5JO_6 существуют следующие равновесия:



ВОПРОСЫ:

1. Выведите выражения для α для всех иодсодержащих частиц в растворе иодной кислоты.
2. При каком pH значение $\alpha_{JO_4^-}$ будет максимально? Рассчитайте это значение.
3. Каков pH в 0.1 M растворе $NaJO_4$?
4. Используя функции образования, выведите уравнение, с помощью которого можно рассчитать общую концентрацию иодной кислоты в растворе с известным значением pH. Найдите концентрацию раствора иодной кислоты с pH=3, рассчитайте степень диссоциации H_5JO_6 , а также $H_4JO_6^-$ (по обоим направлениям) в этом растворе.
5. Определите значение pH в 0.01 M растворе H_5JO_6 .
6. Изобразите схематично зависимость растворимости $CsJO_4$ в воде от pH. При каком pH растворимость $CsJO_4$ минимальна?
7. Найдите растворимость $CsJO_4$ в воде. $K_s(CsJO_4) = 4.3 \cdot 10^{-3}$.
8. В каком интервале pH растворимость $CsJO_4$ меньше растворимости $CsJO_3$? $K_s(CsJO_3) = 6.9 \cdot 10^{-3}$. Считайте, что растворимость $CsJO_3$ не зависит от pH.
9. Ответьте на вопрос 8, считая, что растворимость $CsJO_3$ зависит от pH. $K_a(HJO_3) = 0.17$. Можно ли пренебречь зависимостью растворимости $CsJO_3$ от pH?

При решении задачи пренебрегайте влиянием ионной силы.

Константы равновесий в растворе иодной кислоты взяты из книги :

Г. Лайтинен, В. Харрис "Химический анализ", М., "Химия", 1979, с.406.

II.12 Тернарное органическое вещество **A** массой 1.5 г сожгли в потоке воздуха. При этом твердого остатка не образовалось. Полученные газы, не охлаждая, пропустили через склянку с 50 г 16% раствора $NaOH$, где они полностью поглотились.

После окончания эксперимента из раствора в склянке выделили вещество **X**. Оно окрашивает пламя в ярко-желтый цвет, легко растворяется в воде. При внесении его в концентрированную H_2SO_4 выделяется газ **Y**. При пропускании газа **Y**, полученного из 4.2 г **X**, в смеси с кислородом (1:10) через 133.2 г 5% раствора $Ca(OH)_2$

выпадает белый осадок, а **Y** поглощается полностью. Если количество **X** увеличить в два раза, то масса осадка возрастет в 1.8 раза.

Если продукты сгорания 3 г **A** пропустить через 547 г 2% раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$, то образуется 5.48 г осадка.

ВОПРОСЫ:

- 1.** Определить **A**, **X**, **Y**.
- 2.** Привести уравнения всех упомянутых реакций.
- 3.** Описать, что произойдет, если продукты сгорания 3 г **A** пропускать через 178 г 5% раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в условиях полного поглощения.