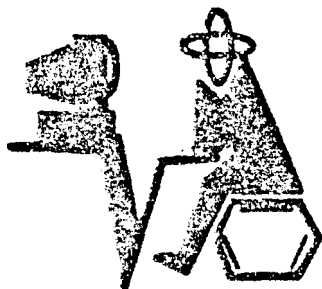


XXXII Международная Менделеевская

олимпиада школьников

Кыргызская Республика, 2-10 мая 1998 г



II теоретический тур

Задания

Москва
1998

II ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ТУР

ЗАДАЧИ ПО ВЫБОРУ

Вниманию участников! Среди предложенным вам для решения

*13 задач вы можете выбрать любые пять и решать их
в произвольном порядке.*

*На титульном листе тетради укажите номера задач,
которые вы решали.*

Задача № 1

Простое вещество А реагирует с веществом Б при температуре 600°C в присутствии катализатора, (например, платины). При этом образуются вещество В и газ Г :



При взаимодействии А с Д получается также вещество В и газ Е:



Плотность газа Е по газу Г равна 15. При контакте с воздухом Е переходит в вещество Ж, относительная плотность паров которого по веществу Е равна 1,53. Вещество В хорошо растворимо в воде.

1. Расшифруйте формулы веществ А — Ж.
2. Приведите уравнения описанных реакций.
3. Как получают вещество А в промышленности (приведите уравнение реакции)?
4. Где используется реакция (1)?

Внимание! При расстановке коэффициентов в уравнениях реакций обязательно использовать метод электронного баланса.

Задача № 2

Полуграммовые навески двух простых веществ **A** и **Б** по отдельности сожгли в кислороде, а продукты сгорания полностью поглотили эквивалентными количествами раствора гидроксида натрия (условия стандартные), получив в одном случае раствор соли **B**, а в другом — раствор соли **Г**. В один из этих растворов внесли исходное количество вещества **A**, а в другой — исходное количество вещества **Б** после чего их некоторое время нагревали на водяной бане. В ходе эксперимента газы не выделялись, а после его окончания в одном случае в растворе присутствовала только соль **Д**, а в другом — из новых веществ — только одна соль **Ж**. **Е**

Исследования показали, что **Д** и **Е** — изомеры. Массы обезвоженных **Д** и **Е**, образовавшиеся в эксперименте были одинаковыми — по 1,3 г.

1. Предполагая количественные выходы в каждом из экспериментов, определите формулы веществ **A—E**.
2. Напишите уравнения всех описанных реакций.
3. Какое из веществ — **A** или **Б** — было взято в большем количестве (в молях)?
4. Изобразите структурные формулы **Д** и **Е**.

Задача № 3

Образец соли неизвестного металла **M** массой 3,9242 г растворили в воде и в полученный раствор внесли 1,0000 г железной стружки. После длительного перемешивания в осадке оказалось только 0,4000 г металла **M**. Его отделили, а раствор подкислили серной кислотой до pH 1 и оттитровали 0,5000 M раствором дихромата калия. Образовав-

II теоретический тур

Условия задач

шийся после титрования раствор обработали избытком раствора карбоната натрия. Выпавший в результате осадок отфильтровали, просушили и прокалили в атмосфере азота до постоянной массы. Его масса составила 4,3259 г.

Физико-химические исследования показали, что металл M в водных растворах может существовать в степенях окисления не выше $+3$, а в осадке все соединения находятся в высших степенях окисления.

1. Определите металл M . Какие химические процессы происходили при выполнении описанных действий? Ответ проиллюстрируйте, где это возможно, уравнениями химических реакций.
2. Вычислите объем раствора дихромата калия, израсходованный на титрование.
3. Сколько металла M образовалось бы в первой реакции, если было бы взято:
 - а) 0,5 г железной стружки,
 - б) 5 г железной стружки?
4. Предложите способы перевода в раствор осадка, полученного после прокаливания.

Задача №4

“Драгоценным аквамарином в серебряной оправе заснеженных хребтов” назвал П.П. Семенов-Тянь-Шанский озеро Иссык-Куль. В старые времена оно называлось Туз-Куль, или “соленое озеро”, из-за высокой минерализации его воды. Средний химический состав воды в Иссык-Куле по данным В. Матвеева и О. Алекина следующий (в мг/л):

Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Br^-
114,0	294,0	?	?	240,0	2115,0	1570,0	14,9

II теоретический тур

Условия задач

Наиболее трудоемко определение натрия и калия, поэтому обычно их содержание устанавливают по разности. Иссык-Кульская вода содержит также незначительные количества нитратов и фосфатов, преимущественно естественного происхождения. Величина pH озерной воды около 7,5.

Кислород, растворенный в воде, определяют классическим методом Винклера, основанным на реакции между кислородом и суспензией гидроксида марганца (II) в щелочной среде. Продукт окисления реагирует затем с иолид-ионами. На титрование иода, выделяющегося при анализе 100,0 мл озерной воды, расходуется 8,0 мл 0,02М раствора тиосульфата.

1. Определите концентрацию (мг/л) ионов натрия и калия и заполните пропуски в таблице. Известно, что масса содержащегося в озере натрия в 12 раз больше, чем масса калия.
2. Каково содержание (мг/л) растворенного в Иссык-Куле кислорода? Проанализируйте возможные ошибки, присущие методу Винклера.
3. Оцените карбонатную и некарбонатную жесткость воды в Иссык-Куле (в ммоль эквивалентов ионов кальция и магния в 1 л воды).
4. Как вы думаете, в какое время года содержание нитратов и фосфатов в озере минимально, а когда — максимально, и почему?
5. Концентрация карбонат-ионов в воде мала и не поддается непосредственному определению. Постарайтесь установить эту величину.
6. Кремнистый ил на дне озера имеет примерный состав (мас. %):

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	CaCO ₃	H ₂ O
67,49	11,58	3,65	1,82	1,88	2,15	1,52	6,20

Вычислите эмпирическую брутто-формулу озерного ила.

II теоретический тур

Условия задач

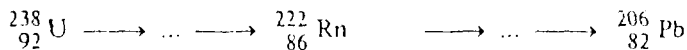
7. Кальций в озерной воде определяют осаждением в виде оксалата, который затем растворяют в соляной кислоте. Вычислите минимальную концентрацию раствора соляной кислоты, 1 литр которого способен растворить 0,01 моль оксалата кальция.
8. В одной из московских газет корреспондент, говоря о некотором курорте, находящемся на широте Исык-Куля, пишет: "А как хорошо чувствуешь после сернобромйодистой ванны! В домашних условиях ее тоже можно приготовить, просто напустите в воду серы (ароматизирует), брома (успокаивает) и йода (дезинфицирует)".

Укажите на неточности, допущенные в газете. Что бы вы сказали корреспонденту при встрече?

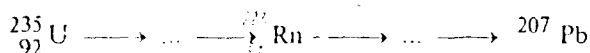
Для справок: значения K_1 и K_2 угольной кислоты равны, соответственно, $10^{-6.38}$ и $10^{-10.38}$, значения K_1 и K_2 щавелевой кислоты равны $5,6 \cdot 10^{-2}$ и $5,9 \cdot 10^{-5}$, произведение растворимости CaC_2O_4 $2,6 \cdot 10^{-9}$.

Задача № 5

По данным академика Ласкорина, в илистых отложениях на дне озера Исык-Куль в некоторых местах содержание урана несколько повышено. Уран состоит из изотопов $^{238}_{92}\text{U}$ и $^{235}_{92}\text{U}$, которые являются родоначальниками радиоактивных рядов. Промежуточными продуктами в каждом ряду являются изотопы радона:



$$T_{1/2} = 3,8 \text{ дня}$$



$$T_{1/2} = 3,9 \text{ с}$$

II теоретический тур

Условия задач

Здесь $T_{1/2}$ — период полураспада соответствующего изотопа. Изотопы радона выделяются из урансодержащего образца и мигрируют к поверхности воды.

При распаде изотопов радона излучаются альфа-частицы, пробег которых в воздухе не превышает нескольких сантиметров.

1. Предположите, чему равно массовое число изотопа радона, получающегося в ряду урана-235. Ответ поясните.
2. Какой изотоп какого элемента образуется при распаде каждого изотопа радона?
3. Какой из изотопов радона представляет наибольшую опасность? Почему? Средняя глубина озера около 280 м.
4. Укажите причины, по которым не рекомендуется длительное время находиться в местах выделения радона.
5. Рассчитайте радиоактивность на 1 л воздуха (н.у.) в Бк, если концентрация радона в воздухе над поверхностью воды достигла величины $2,3 \cdot 10^{-16}\%$ по объему. Напомним, что $1 \text{ Бк} = 1 \text{ расп./с}$. Перемешиванием воздуха можно пренебречь. Радиоактивный распад описывается кинетическим уравнением первого порядка.
6. Через какое время радиоактивность пробы воздуха, отобранной для анализа, уменьшится приблизительно в 30 раз?

Задача № 6

Для твердофазного синтеза MgFe_2O_4 можно использовать шихту из совместно осажденных карбонатом аммония соединений магния и железа.

1. Напишите уравнения реакций гидролиза ионов и взаимодействия кислоты NH_4^+ ($K_a = 5,8 \cdot 10^{-10}$) с основаниями CO_3^{2-} и HCO_3^- в рас-

II теоретический тур

Условия задач

творе $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (для угольной кислоты $K_{a1} = 4,3 \cdot 10^{-7}$, $K_{a2} = 4,7 \cdot 10^{-11}$).

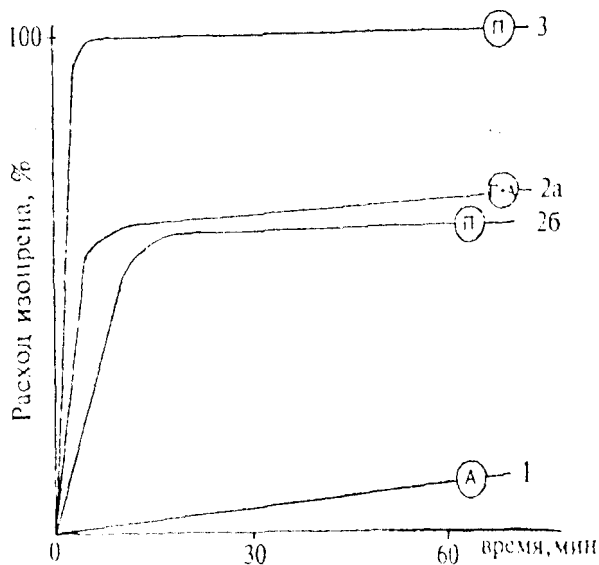
Рассчитайте константы равновесия этих реакций.

2. Учитывая только два основных равновесия, рассчитайте pH и концентрацию $[\text{CO}_3^{2-}]$ в 0,1М растворе $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.
3. Подтвердите или опровергните расчетом возможность выпадения следующих осадков из раствора с концентрациями $[\text{Mg}^{2+}]$, $[\text{Fe}^{3+}]$ и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ по 0,1 моль/л:
 - а) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ($\text{PP}_1 = 6,3 \cdot 10^{-38}$)
 - б) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ($\text{PP}_2 = 1,1 \cdot 10^{-10}$),
 - в) MgCO_3 ($\text{PP}_3 = 2,1 \cdot 10^{-5}$)
 - г) основного карбоната магния, содержащего 20,34% Mg и 34,32% H_2O , вычислив его PP_4 .
4. Укажите соединения магния, преимущественно выпадающие в осадок.

Задача № 7

В 1886 г русский морской офицер, инженер и химик Василий Голонинна сообщил, что при пропускании SO_2 через некоторые жидкие олефины при комнатной температуре он наблюдал образование белого морфного продукта П. Почти через полвека основатель современной полимерной химии Г. Штаудингер повторил эти опыты. Он раскрыл химическую природу продуктов П и показал, что при реакции SO_2 с цисенами, кроме П образуется и другой продукт А, имеющий в пределах точности анализа тот же состав, что и П. Для изопрена (2-метил-бутадиена-1,3) результаты анализа таковы: С — 45,5%, Н — 6,1%, S — 24,2%, О — 24,2%.

Кинетика образования П и А представлена на рисунке:



1 — изопрен после перегонки в вакууме не имел контакта с воздухом.

2 — изопрен после очистки 10 мин встряхивали с воздухом; *реакция с S₂ при +20°C (2а), при -30°C (17)*;

3 — изопрен долго стоял на воздухе

В кружках обозначены продукты реакции через 1 час.

Из реакционной смеси А экстрагируется метанолом, при этом образуется невязкий раствор, а после упаривания — белые кристаллы. В современной литературе П считается нерастворимым, однако по данным Штаудингера в концентрированной H_2SO_4 П образует очень вязкий раствор.

Полный механизм образования П остается дискуссионным. Может быть, Вы сможете его раскрыть?

1. Напишите все возможные формулы строения П и А.

II теоретический тур

Условия задач

2. Представьте себя на месте Штаудингера. Могли бы Вы предположить, что П будет иметь постоянный состав независимо от условий эксперимента ? Ответ аргументируйте.
3. Выскажите свои предположения, почему состав П практически постоянен (это — основной дискуссионный вопрос).
4. Почему П образуется только после контакта диена (или олефина) с воздухом (см. рисунок)? Выскажите свои предположения о химизме этого процесса (можно без уравнений реакций).
5. Т. Сато предположил, что А является промежуточным продуктом при образовании П. Вы с этим согласны? Ответ аргументируйте.
6. Выскажите свои предположения о характере растворимости П.

Задача № 8

В XV веке алхимик Альберт Великий писал:

“Чтобы получить философский камень или эликсир мудрецов, возьми, сын мой, полфунта* философской ртуты и нагревай ее, пока она не превратится в жидкий металл. Прокаливай сильнее, и ты увидишь, как он станет сперва зеленым львом, а после — львом красным. Собери красного льва, разотри его в порфировой ступке и раствори в кислоте виноградном спирте. Получишь прозрачную светлую жидкость, которая намного слаще самого сладкого меда или сахара. Упаривай ее на песчаной бане, и жидкость превратится в белую камель, которую можно резать ножом. Эта камель обладает частью добродетелей философского камня, ибо способствует заживлению ран и облегчает боль от них. Помести ее в реторту, обмазанную глиной, и медленно дистиллируй. Сперва ты увидишь бесцветную флегму без вкуса и запаха, затем

II теоретический тур

Условия задач

горючую воду, и наконец, капли человеческой крови. Прокаливай реторту на сильном огне, и киммерийские тени покроют ее стены своим черным покрывалом, а внутри ее найдешь истинного дракона. Прикоснись к нему раскаленным углем, и наблюдай, как дракон яростно пожирает свой хвост. Когда дракон остынет, вынь его из реторты, и ты увидишь, что пожрав свой хвост он превратился в чистейшего зеленого льва, приобретя его замечательный лимонно-желтый цвет.”

В данном трактате описаны вполне реальные химические превращения. Уже в XIX веке французскому химику Ж.-Б. Прусу удалось расшифровать цепочку реакций, описанную Альбергом Великим. Попробуйте повторить ход рассуждений Ж.-Б. Пруса и ответить на следующие вопросы.

1. К какому классу неорганических соединений относится зеленый и красный левы?
2. Что представляет собой кислый виноградный спирт?
3. Какой металл Альберт Великий называет философской ртутью?
4. Напишите реакцию взаимодействия красного льва с кислым виноградным спиртом.
5. Если бы А. Великий был немного наблюдательнее, он бы наблюдал, что при слабом нагревании раствора красного льва в кислом виноградном спирте (перед упариванием), происходит выделение газа без цвета и запаха. Если бы он к тому же обладал соответствующими измерительными приборами, он обнаружил бы, что объем выделившегося газа равен 4,06 л при н.у., а его плотность по водороду равна 16. Напишите уравнение реакции.

* 1 фунт = 450 г

II теоретический тур

Условия задач

6. Какое соединение названо белой камедью, которую можно резать ножом? Каково ее физиологическое действие? Можно ли ее использовать в медицинских целях?
7. Определите, какие вещества Альберт Великий называет бесцветной флегмой и горючей водой? Напишите уравнения реакций, согласно которым образуются эти соединения.
8. Какое соединение названо истинным драконом? Напишите уравнение реакции его получения. Что такое киммерийские тени?
9. В чем состоит процесс пожирания хвоста?

Задача № 9

Меченное изотопом ^{13}C органическое вещество А с молекулярной массой около 100 устойчиво к гидролизу в кислой среде. Действие избытком раствора гидроксида бария на А приводит к образованию двух продуктов — жидкости Б и соли кислоты В, причем метка распределяется поровну между обоими веществами. При обработке Б иодом в щелочной среде образуется соль кислоты В, которая содержит всю метку, происходящую из Б, и еще одно малорастворимое в воде вещество. При сухой перегонке бариевой соли В отгоняется жидкость Б. Постепенное прибавление иода к продукту взаимодействия А с натрием приводит к образованию соединения Г с молекулярной массой около 200. При действии щелочи на Г образуется соль кислоты В, содержащая половину метки, происходящей из А, и органическое соединение Д.

1. Установите структурную формулу соединения А и укажите в ней положение метки.
2. Напишите схемы проведенных реакций (с указанием положения меченых атомов).

3. Предложите схему синтеза А, используя в качестве источника метки меченый цианид натрия Na^{13}CN .

Задача № 10

Оптически активное монохлорпроизводное X углеводорода А при действии сильного основания в смеси эфира с гексаном приводит преимущественно к образованию оптически активного углеводорода В. Этот углеводород В при окислении подкисленным раствором перманганата калия образует единственную кислоту Y, на титрование 0,147 г которой расходуется около 16 мл 0,125М раствора гидроксида калия. Нагревание кислоты Y с ацетилахлоридом дает вещество Z, содержащее 37,5% кислорода по массе. Присоединение хлороводорода к углеводороду В дает четыре оптически активных вещества.

1. Установите молекулярную и предложите возможные структурные формулы кислоты Y.
2. Предложите возможные структурные формулы углеводорода В.
3. Изобразите пространственное строение соединения А и дайте его полное название по систематической номенклатуре.
4. Напишите схемы проведенных превращений.
5. Объясните механизм превращения X в В.

Задача № 11

Производные фурана входят в состав природных соединений, в том числе алкалоидов, интенсивно исследуемых учеными-химиками Среднеазиатского региона.

Оксепроизводные ряда фурана, в частности, замещенные 2,3-дигидрофуран-2,3-дионы, обладают высокой реакционной способностью.

II теоретический тур

Условия задач

В результате изучения нуклеофильных превращений фурандионов было найдено, что при взаимодействии 5-фенил-2,3-дигидрофуран-2,3-диона (А) с этанолом образуется этиловый эфир бензоилпировиноградной (2,4-диоксо-4-фенилбутановой) кислоты (Б). Эфир Б реагирует с о-фенилендиамином в нейтральной среде с образованием бесцветного соединения В, а в кислой среде — с образованием ярко-желтого соединения Г. Соединение Г образуется также при взаимодействии фурандиона А с о-фенилендиамином и при кипячении соединения В в водном растворе кислот. По данным масс-спектров, молекулярная масса соединения В равна 292, а соединения Г — 264. В спектре ПМР соединения В имеются группа сигналов ароматических протонов, сигналы протонов этильной группы и группы CH_2 . В спектре ПМР соединения Г имеются группа сигналов ароматических протонов, сигнал протона при этиленовом атоме углерода и сигналы протонов двух групп NH .

1. Напишите структурные формулы соединений А — Г.
2. Напишите уравнения описанных превращений.
3. Поясните, по каким возможным причинам соединение Г ярко окрашено, а соединение В — бесцветно.
4. Какие возможны изомерные формы для соединения Г, и в какой из них, вероятнее всего, оно существует и почему?

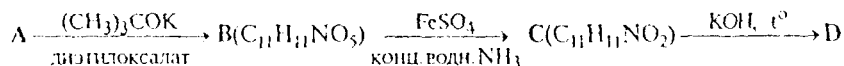
Задача № 12

В колхоз N-ской области российского нечерноземья поступил зарубежный препарат Х для повышения урожайности. Эффект применения препарата был ошеломляющим — урожая было собрано на порядок больше обычного. На следующий год, решив перевыполнить план, колхозники увеличили количество препарата на единицу посевной

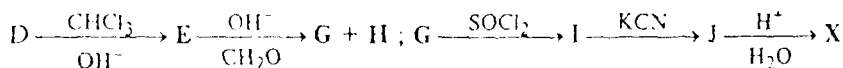
II теоретический тур

Условия задач

площади. Эффект снова не заставил себя ждать: растения не “желтели” расти и развиваться нормально, и урожай был почти полностью погублен. На расследование обстоятельств этого дела из центра был прислан секретный агент — в произошедших событиях не исключалась диверсия зарубежных спецслужб. Однако, в ходе расследования выяснилось, что никакой диверсии не было — при контрольных испытаниях препарата согласно инструкции по его применению всегда получался положительный результат. Тем не менее, соответствующие организации дали запрос разведывательным службам уточнить состав препарата и особенности его производства на зарубежной фирме. Разведслужбы сообщили, что состав препарата засекречен, но исходным соединением синтеза действующего начала препарата X является желтоватая жидкость A с запахом горького миндаля, а его производство протекает по приведенной ниже схеме:



Вещество D представляет собой бесцветные кристаллы с неприятным запахом, обладает очень слабыми кислотными свойствами и является ключевым соединением в производстве многочисленных биологически активных соединений. Дальнейшее производство действующего начала препарата X осуществлялось по схеме:



Расшифровка приведенных выше схем сотрудниками п/я-007 позволила наработать вещество X в количествах, достаточных для проведения соответствующих агрохимических испытаний. Основные выводы из полученных результатов: следует строго придерживаться инструкции по применению!

1. Установите структуру соединения X и расшифруйте схему его получения из A, заменив буквы A — X структурными формулами.
2. Предложите еще один способ синтеза любого соединения со структурным фрагментом молекулы D или другой способ получения соединения D.
3. Какие еще биологически активные препараты можно получить на базе соединения D? Приведите структурные формулы и названия двух-трех соединений, обладающих биологической активностью и содержащих структурные фрагменты молекулы D.

Задача № 13

При постепенном добавлении триэтиламина к раствору HCN и C_2N_2 в дихлорметане при $-40^\circ C$ выпадает осадок вещества A. При действии на A различных восстановителей, например, H_2 в присутствии Pd/C получается соединение B.

Полный гидролиз A в кислом растворе приводит к образованию шавелевой кислоты, тогда как обработка строго эквивалентным количеством моногидрата п-толуолсульфокислоты ведет к образованию соединения C состава $C_4N_2O_2$.

Взаимодействие веществ B и C в присутствии п-толуолсульфокислоты приводит к образованию соединения D состава C_8N_6 , которое может быть также получено взаимодействием веществ A и B в присутствии трифторуксусной кислоты.

Реакция B с хлорцианом ClCN приводит к органическому веществу E, которое при действии $NaNO_2/HCl$ превращается в соединение F, содержащее 41,7% углерода и 58,3% азота.

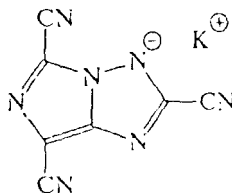
II теоретический тур

Условия задач

Кипячение F с бензолом приводит к выделению бесцветного газа, а из образующегося прозрачного раствора можно выделить соединение G, которое получается также и при конденсации вещества B с бензальдегидом и последующем окислении продукта реакции H дихлордифенилбензохиноном (DDQ).

Основным продуктом реакции F с иодбензолом является вещество I, обладающее высоким дипольным моментом (порядка 7 D), которое при нагревании изомеризуется в соединение J — вещество со значительно меньшим дипольным моментом.

1. Изобразите структурные формулы веществ A—J и напишите схемы проведенных реакций.
2. Как можно химическими формулами описать строение частицы, которая промежуточно образуется при взаимодействии вещества F с бензолом и иодбензолом, учитывая тот факт, что она способна внедряться по C—H связям алканов?
3. Взаимодействие дициана с цианидом калия, в отличие от реакции с синильной кислотой, приводит к солеобразному соединению состава C_7N_7K , имеющего структуру



Предложите схему возможного механизма его образования.

СПАСИБО ВАМ ЗА РАБОТУ НАД НАШИМИ ЗАДАЧАМИ

