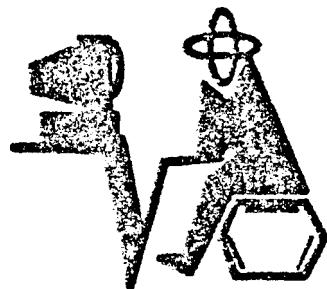


**XXXII Международная Менделеевская  
олимпиада школьников**

*Кыргызская Республика, 2-10 мая 1998 г*



*I теоретический тур  
Решения*

Москва  
1998

# I теоретический тур

## Решения

Задача №\* 1. (автор А. Синицкий)

1. Эквивалент  $X \mathcal{E}_x = m_x \cdot \frac{\mathcal{E}_0}{m_0} = 0,79m \cdot \frac{8}{0,21} m = 30(\text{г/экв})$ .  $M = n\mathcal{E}$ , где

$n$  — валентность.

$n$	1	2	3	4	5	6	7	8
$M$	30	60	90	120	150	180	210	240
$\Rightarrow$	Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Zr, Ti, Cr, Fe, Mn, Sr							

Металл встречается в природе и имеет оксид  $M_2O_n$ ; этому требованию могут удовлетворять  $CoO$ ,  $NiO$ ,  $Y_2O_3$ ,  $SnO_2$ ,  $Sb_2O_4$ ,  $WO_3$ . Оксид получается при обжиге на воздухе минерала, а значит последний — сульфид. Наконец, учитывая возможность образования оксида другого состава при обжиге, приходим к единственному варианту:  
 $X$  — Sb, A —  $Sb_2S_3$  (антимонит), B —  $Sb_2O_4$ , C —  $Sb_2O_3$  ( $Sb_2O_3$  термически слабо устойчив).

В результате реакции галогенидов D и E может получиться только смешанный (комплексный) галогенид  $M_xSb_yHal_z$  (вещество F).

$$\omega_{Sb} = yM_{Sb}/(xM_M + yM_{Sb} + zM_{Hal})$$

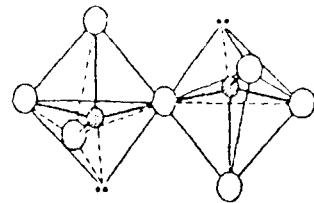
Можно перебирать все варианты M и Hal; проще, однако, учитя, что при изучении подобных соединений чаще используются  $Hal = F$ ,  $M = K, Rb, Cs$  (калиевая подгруппа щелочных металлов), ограничиться рассмотрением только этих вариантов (в том случае, конечно, если удастся найти правдоподобный вариант).

$Hal = F$ ,  $M = Cs$ ;  $\omega_{Sb} = yM_{Sb}/(xM_{Cs} + yM_{Sb} + zM_F)$ ;  $132,91x/y + 19z/y = 121,7 \times (1/0,478 - 1) = 132,9$  или  $x/y + z/7y = 1$ ,  $y = z/7 + x$ .  $y = z/7 + x$ . При  $z = 7$   $y = x + 1$ . При  $x = 1$ ,  $y = 2$ , получаем  $CsSb_2F_7$  со степенью окисления Sb +3, что вполне правдоподобно. При  $x = 2$  получим  $Cs_2Sb_3F_7$ , при  $x = 3$  —  $Cs_3Sb_4F_7$ , ... В этих случаях возникает несоответствие со степенями окисления сурьмы.

*I теоретический тур*

При рассмотрении вариантов  $M = K$ ,  $M = Rb$  разумного решения найти не удается.

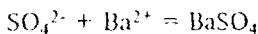
2. Т.о., D — CsF, E — SbF<sub>3</sub>, F — CsSb<sub>2</sub>F<sub>7</sub>. Анион F — Sb<sub>2</sub>F<sub>7</sub><sup>-</sup> представляет собой две соединенные по вершине тригональные билипрамиды (с учетом неподеленных электронных пар на каждом атоме Sb<sup>3+</sup>). Без учета неподеленных электронных пар Sb<sub>2</sub>F<sub>7</sub><sup>-</sup> — две тригональные пирамиды, образованные атомами фтора, объединенные по основанию (одним из фторид-ионов), с противоположно направленными вершинами. Координационное число Sb<sup>3+</sup> — 4 (искаженная тригональная пирамида).



3. Сурьма используется для получения легкоплавких сплавов (на основе свинца, свинца): сплавы Деварда, Розе, сплавы для типографского шрифта. Соединения сурьмы применяются для получения полупроводниковых материалов. Сульфид сурьмы входит в состав обмазки головок спичек.

*Задача № 2. (автор А.Н. Семеняка)*

Из второго абзаца следует, что иодид натрия был окислен недостатком окислителя. Далее выделившийся иод окислил сульфит до сульфата, а нерастворимый осадок в конце представляет собой сульфат бария

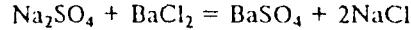
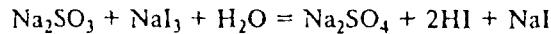
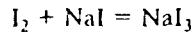
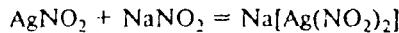
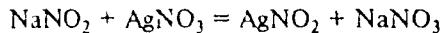
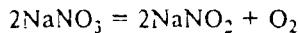
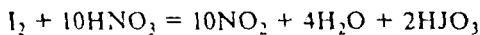


Однако, количество иода, нужное для образования такого количества сульфата бария, равно  $1,2345/M_i(BaSO_4) = 5,29 \cdot 10^{-3}$ , а в растворе находится количество иодида, необходимое для выделения только  $10\% / 100\% \cdot 10 \text{ мг Ит/мл} / (2 \cdot M_i(NaI)) = 3,33 \cdot 10^{-3}$  моль. Из этого следует,

*I теоретический тур*

что вещество I - это сам иод. В таком случае, кислота может быть только азотной или хлорной, но последняя не является продуктом крупнотоннажного производства, и не окрашена. Азотная же действительно часто бывает окрашена из-за примеси растворенного оксида азота (IV).

Итак, происходили следующие реакции:

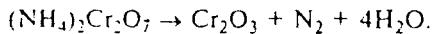


При нагревании же без катализатора  $NaNO_3$  разлагается с выделением смеси оксидов и пероксидов и выделением смеси кислорода и оксида азота (IV).

*Задача № 3. (автор В.Н. Хвилюк)*

1. Вещество A —  $(NH_4)_2Cr_2O_7$  дихромат аммония (бихромат аммония).

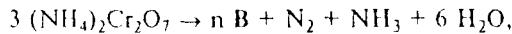
Процесс “извержения вулкана” можно приблизительно выразить уравнением:



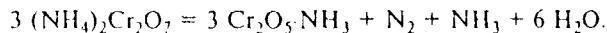
2. Для реакции A → В уменьшение массы навески (масса газообразных продуктов реакции) составило  $15,13 - 12,06 = 3,07$  (г) или 20,29%. Газообразными продуктами реакции разложения дихромата аммония могут быть: аммиак, азот (в результате окисления аммиака) и пары воды. Т.о. в колонке с  $NaOH$  поглощаются пары воды ( $vH_2O = 2,16 : 18 = 0,12$  моль). Половина объема оставшихся газов поглощается раствором серной кислоты, значит газы содержатся в соот-

*I теоретический тур*

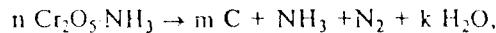
ношении 1:1 (объемном и мольном). Масса осущенного газа составляет 3,07 - 2,16 = 0,91 (г). Количество аммиака и азота равны 0,91 : (28 + 17) = 0,02 (моль). Соотношение  $\text{NH}_3:\text{N}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:1:6$  (моль), масса продуктов реакции с целочисленными коэффициентами равна  $17 + 28 + 108 = 153$  (г), масса исходного дихромата аммония составляет  $153 : 0,2029 = 754$  (г), количество —  $754 : 252 = 2,99$  (моль). Тогда уравнение разложения на первой стадии может быть записано:



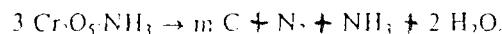
откуда, состав В -  $\text{Cr}_2\text{O}_5\text{NH}_3$  ( $n=3$ );



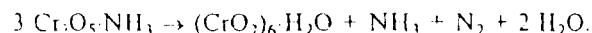
При превращении В → С уменьшение массы составляет  $12,06 - 10,42 = 1,64$  (г) или 13,60%. В составе газообразных продуктов аммиак и азот (соотношение 1:1) и вода. Т.к. в дальнейших превращениях не происходит выделения ни азота ни аммиака, то на этой стадии происходит полное удаление азотсодержащих продуктов:



откуда  $n$  будет кратно 3 (1 + 2 — индексы при азотсодержащих продуктах), тогда масса газообразных продуктов равна  $3(201 \cdot 0,1360) = 82$ ; масса воды  $82 - 17 - 28 = 37$ ;  $k = 37/18 = 2,06$ .



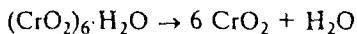
Отсюда состав  $m \text{C} = \text{Cr}_6\text{O}_{13}\text{H}_2$  или  $(\text{CrO}_2)_6 \text{H}_2\text{O}$ , хотя нельзя однозначно сказать входит ли вода в состав продукта, или это гидроксогруппы.



Содержание кислорода в  $(\text{CrO}_2)_6 \text{H}_2\text{O}$  — 39,85%.

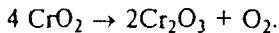
При дальнейшем нагревании происходит уменьшение массы на 3,26%, что соответствует удалению  $522 \cdot 0,0326 = 17$  (г), т.е. полной дегидратации.

*I теоретический тур*

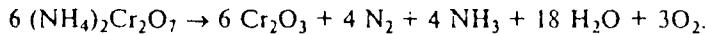


Содержание кислорода в  $\text{CrO}_2$  составляет 38,10%.

Дальнейшее нагревание приводит к разложению  $\text{CrO}_2$ .



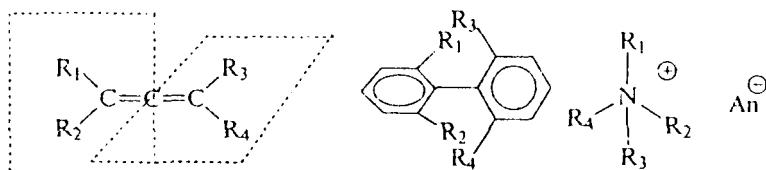
Суммируя все стадии разложения, получаем:



Эти данные были опубликованы в работе: B.Mahieu, D.J.Apers, P.C.Carpent "Thermal decomposition of ammonium dichromate", J. Inorg. Nucl. Chem., 1971, v.33, p.2857 - 2866.

*Задача № 4. (автор В.В. Кисин)*

1. Не прав. Оптической изомерией обладают и неорганические вещества, некоторые кристаллы и комплексные соединения. Причем неорганические оптически активные кристаллы не обязательно состоят из хиральных молекул.
2. Не прав. Хиральными называются молекулы, не имеющие ни центра, ни плоскости симметрии, для этого необходимо наличие хирального атома. Пример — хиральные аллены, замещенные бифенилы, π-комpleксы переходных металлов, гелицины. Хиральным может быть не только углерод, но и азот в четвертичных солях аммония.



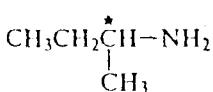
3. Прав.
4. Не прав. Если учитывать только достаточно устойчивые вещества, удается найти несколько трехчленных замещенных циклов и один аллен с меньшей, чем у втор-бутиламина, молекулярной массой.

I теоретический тур

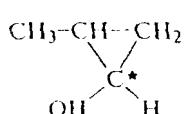
$M_R$

73

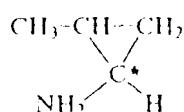
Структура



72



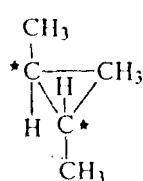
71



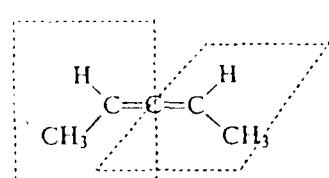
$M_R$

70

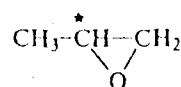
Структура



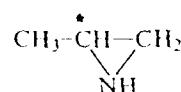
68



58



57



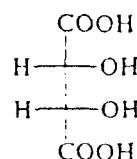
5. Не прав. Рацемат, если его рассматривать как индивидуальное вещество, не обладает оптической активностью. Существуют также мезо-формы молекул с несколькими хиральными атомами углерода, но с плоскостью симметрии, такие формы не активны.

6. Прав.

*Задача № 5. (автор С.С. Чуранов)*

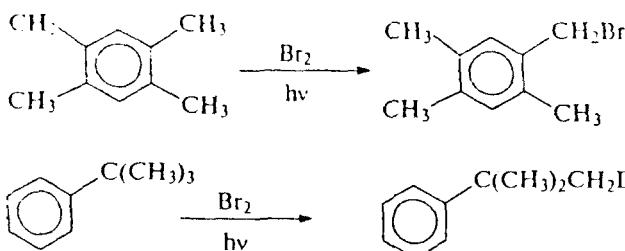
1. Если соединения А1-А3 являются мононитросоединениями  $\text{RNO}_2$ , то их молярная масса  $M = 14/0,078 = 179,5$ , и молярная масса исходного углеводорода  $\text{C}_x\text{H}_y$  равна  $M = 12x + y = 179,5 - 46 + 1 = 134,5$ .

Выражение для  $M$  должно иметь целочисленное и четное значение, и тогда решение неопределенного уравнения  $12x + y = 134$  дает  $x =$

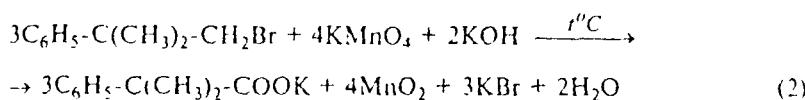
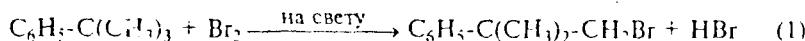
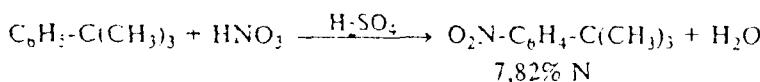


I теоретический тур

10 , у = 14. Углеводород А имеет формулу  $C_{10}H_{14}$  и принадлежит к ряду гомологов бензола  $C_nH_{2n-6}$ . Бромирование гомологов бензола на свету протекает в боковую цепь. Образование только одного бромпроизводного возможно при наличии в структуре гомолога радикатов  $CH_3$  или  $C(CH_3)_3$ , поэтому для А возможны структуры 1,2,4,5-тетраметилензола или третбутилбензола

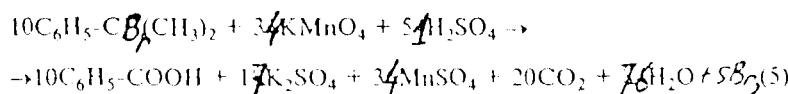
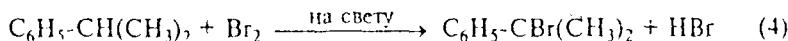
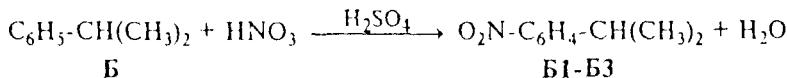
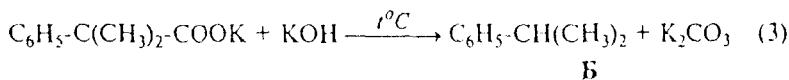


Окисление бромированного тетразамещенного бензола перманганатом калия в щелочной среде даст соль тетракарбоновой кислоты, а ее нагревание с избытком щелочи даст бензол, который не может быть бромирован по свободно-радикальному механизму и при нитровании дает одно мононитросоединение. Следовательно, А имеет строение трет-бутилбензола, который претерпевает следующие превращения:

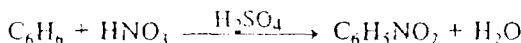
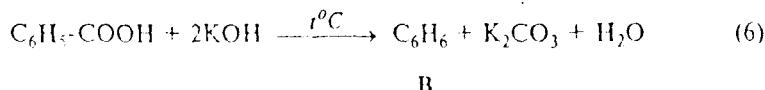


(из-за отсутствия связей CH в бензильном положении дальнейшее окисление радикала в щелочной среде не происходит)

I теоретический тур



(окисление кумола через промежуточное образование третичного спирта, его дегидратацию с образованием гомолога стирола и его последующее окисление в кислой среде даёт бензойную кислоту, а бромид-ионы окисляются до свободного брома),



По уравнениям реакций (1) — (6) на превращение (окисление) 1 моль исходного трет-бутилбензола и образующегося 1 моль кумола с образованием 1 моль бензола расходуется  $4/3 + 3\cancel{4}/= 4.\cancel{7}3$  моль  $\text{KMnO}_4$ .

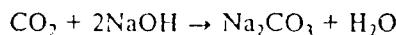
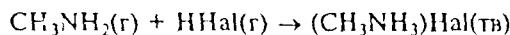
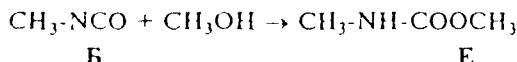
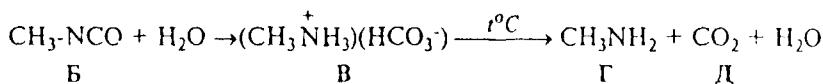
Нитрование алкилбензолов по правилам ориентации преимущественно дает *o*-*n*-изомеры. Однако, алкильные группы активируют бензольное ядро в целом и наряду с ожидаемыми *o*-*n*-изомерами всегда образуется некоторое количество мета-изомера. Относительное количество *o*-изомера будет уменьшаться при наличии пространственно объемистого заместителя (трет-бутильной и даже изопропильной группы). Нитрование трет-бутилбензола дает по приведенным данным 1,4 части *o*-изомера и 6,3 части *n*-изомера (88,5%) на 1 часть *m*-изомера. При нитровании кумола было получено 3,9

I теоретический тур

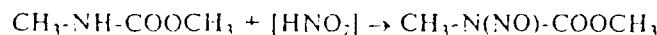
части о-изомера, 8,1 части п-изомера (92,3%) на 1 часть м-изомера, что вполне согласуется с правилами ориентации.

*Задача № 6. (автор П.А. Гуревич)*

1. По данным элементного анализа в соединении Б соотношение числа атомов C:H:N:O = 42,10/12 : 5,27 : 24,56/14 : 28,07/16 = 2:3:1:1 и его простейшая формула  $C_2H_3ON$ . Если она совпадает с молекулярной, то из возможных относительно стабильных изомерных структур ( $H_2C=CH-NO$ ,  $CH_3-CN\rightarrow O$ ,  $CH_3-OCN$  и  $CH_3-NCO$ ) только последняя — структура метилизоцианата — отвечает превращениям, описанным в условиях:

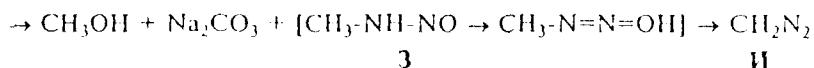
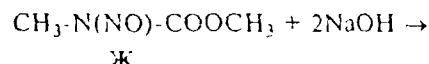


Метиловый эфир N-метилкарбаминовой кислоты (Е) действием азотистой кислоты превращается в N-нитрозосоединение, которое гидролизуется раствором щелочи. При этом промежуточно образуется неустойчивый N-нитрозометиламиン (Ж), превращающийся в диазометан (И).



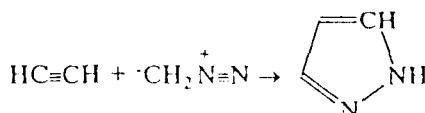
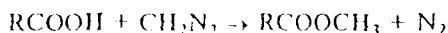
Е

Ж



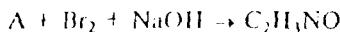
## I теоретический тур

(Строение диазометана может быть описано только с использованием граничных структур  $\text{CH}_2\overset{+}{\equiv}\text{N}=\text{N}^- \leftrightarrow \text{CH}_2\text{N}^+\equiv\text{N}$ ). Диазометан легко превращает карбоновые и другие кислоты в их метиловые эфиры, а с ацетиленом реагирует по типу 1,3-биполярного присоединения, образуя пиразол (1,2-диазол) (К):



— 1 —

Строение А может быть установлено из схемы образования Б с учетом состава реагентов и продуктов реакции:



Из этой схемы следует, что молекула А содержит, вероятно, 2 атома углерода, 1 атом азота, возможно, водород и кислород и имеет формулу  $C_2N(H_xO_y)$ . Из значительного числа азогсодержащих производных этана и других углеводородов, содержащих 2 атома углерода, условиям задачи удовлетворяет ацетамид  $CH_3CONH_2$ , который при действии брома и щелочи подвергается перегруппировке (реакция Гофмана протекает через промежуточное образование изоцианатов и используется для синтеза первичных аминов);



5

Г

