

Московский ордена Ленина, ордена Октябрьской Революции  
и ордена Трудового Красного Знамени Государственный  
Университет им. М. В. Ломоносова

---

Группа приема и распределения  
Совет молодых ученых

## ЗАДАЧИ

МОСКОВСКОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ОЛИМПИАДЫ

Москва-1985



МОСКОВСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА, ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ  
РЕВОЛЮЦИИ И ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им.М.В.ЛОМОНОСОВА

---

ГРУППА ПРИЕМА И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ  
СОВЕТ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ

З А Д А Ч И  
МОСКОВСКОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ОЛИМПИАДЫ  
(Выпуск 3)

Под общей редакцией  
доцента В.В.СОРОКИНА

М о с к в а - 1 9 8 5

"ЗАДАЧИ МОСКОВСКОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ОЛИМПИАДЫ"

Выпуск 3.

Под редакцией председателя  
методической комиссии Московской  
химической олимпиады,

канд.хим.наук, доцента  
В.В.СОРОКИНА

Выпуск готовили: ЗАГОРСКИЙ В.В.  
РОЙТЕРШТЕЙН Д.М.  
СВИТАНЬКО И.В.  
СВИТАНЬКО З.П.

Техническая редакция и подготовка к изданию:  
канд.хим.наук О.В.АРХАНГЕЛЬСКАЯ  
студент К. БУТАКОВ

РЕЦЕНЗЕНТЫ: Доктор технических наук, профессор Л.С.ГУЗЕЙ  
Кандидат химических наук, доцент Л.А.КУЧЕРЕНКО

## СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
ПРЕДИСЛОВИЕ.....	
РАЗДЕЛ I. ЗАДАЧИ МОСКОВСКОЙ ГОРОДСКОЙ И ОБЛАСТНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ОЛИМПИАДЫ 1984-85 уч.г.....	
I.1. Районный тур .....	
I.2. Городской (теоретический) тур.....	
РАЗДЕЛ II. ЗАДАЧИ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ТУРА ВСЕСОЮЗНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ОЛИМПИАДЫ 1983-84 уч.г.....	
2.1. Задачи 8 класса.....	
2.2. Задачи 9 класса.....	
2.3. Задачи 10 класса.....	
РАЗДЕЛ III. ЗАДАЧИ МЕЖДУНАРОДНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ОЛИМПИАДЫ 1984 г. ....	
3.1. Условия задач теоретического тура.....	
3.1.1. Неорганическая химия.....	
3.1.2. Органическая химия.....	
3.1.3. Физическая химия.....	
3.1.4. Биохимия.....	
3.2. Решения задач теоретического тура.....	
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Постановление ЦК КПСС и Совмина СССР о реформе средней общеобразовательной и профессиональной школы ставит задачу совершенствования обучения и воспитания подрастающего поколения на всех ступенях, во всех сферах деятельности школьников. Подготовка учащейся молодежи к труду, к самостоятельной учебной, трудовой и общественной деятельности в условиях научно-технической революции имеет особенно важное значение в настоящее время в условиях общества развитого социализма.

Ранняя профессиональная ориентация учащихся, имеющих склонность к естественнонаучным дисциплинам, активизация внеклассной работы со школьниками по развитию их интереса к избираемой специальности и трудовой деятельности — все это задачи, решаемые, в частности, и с помощью проведения таких массовых мероприятий как химические олимпиады.

Традиционно химические олимпиады школьников г.Москвы и Московской области проводятся в четыре этапа.

Школьный этап является наиболее массовым, в нем участвует как правило более 100.000 школьников г.Москвы и примерно такое же количество учащихся Московской области. Основная задача сотрудников химического факультета МГУ им.М.В.Ломоносова и сотрудников других химических вузов Москвы, участвующих в работе оргкомитета и методической комиссии московской химической олимпиады — оказание помощи учителям и методистам в подготовке комплектов заданий для школьного тура.

В проведении районного тура химической олимпиады участвует наибольшее количество как сотрудников вузов столицы, так и студентов. Так, химический факультет МГУ им.М.В.Ломоносова участвует в проведении олимпиады в 14 районах г.Москвы (в остальных районах в проведении олимпиады участвуют сотрудники и студенты МХТИ, МИТХТ, МТИ и МИХМа), а также во всех 53 районах Московской области, куда направляет студентов III курса и аспирантов для помощи учителям и районным методистам и для проведения лекций и бесед о Московском университете, разбора заданий районного тура, распространения агитационных материалов.

Количество участников районного тура обычно составляет 10-12 тысяч школьников по г.Москве и примерно 5-6 тысяч школьников по Московской области.

Комсомольская организация химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова оказывает большую помощь в проведении районного тура олимпиады: в районы г.Москвы направляется 200 студентов I курса, в районные центры Московской области - 110 студентов III курса и аспиранты. Студенты оказывают помощь районным методистам и учителям в организации проведения тура, в проверке работ школьников, проводят разбор решений задач для школьников и учителей. Особенно большое значение имеет помощь студентов и аспирантов, выезжающих в отдаленные районы Московской области.

Комплекты заданий районного тура химической олимпиады разрабатывает методическая комиссия, в состав которой входят сотрудники и преподаватели химического факультета МГУ им.М.В.Ломоносова, химических и химико-технологических вузов г.Москвы, институтов АН СССР, МГУУ, МОИУ, учителя средних школ г.Москвы и Московской области.

Городской (областной) этап химической олимпиады проходит также по единым заданиям для школьников г.Москвы и Московской области на химическом факультете МГУ им.М.В.Ломоносова, в МИТХТ, МХТИ, МГПИ и МИХМе в виде теоретического тура, а затем в виде практического тура.

Единые задания теоретического тура разрабатываются методической комиссией, а задания практического тура - кафедрами химического факультета МГУ и институтов, принимающих школьников в свои лаборатории.

Задачей методической комиссии по химии является:

- а) подготовка всех материалов и представление их на заседании Оргкомитета;
- б) разработка и подготовка заданий районного, городского теоретического и практического туров олимпиады;
- в) выработка критериев оценки работ школьников по многобалльной системе;
- г) контроль за качеством заданий школьного тура олимпиады;
- д) всестороннее обсуждение и методическая оценка использования заданий на олимпиаде и выработка рекомендаций;

е) подготовка заданий Московской городской и областной химической олимпиады с решениями и методическими рекомендациями к публикации в виде отдельных сборников.

Последние четыре года большинство кафедр химического факультета МГУ им.М.В.Ломоносова принимают учащихся 7, 8, 9 и 10 классов в своих лабораториях. Это кафедра общей химии (зав.кафедрой проф. Е.М.Соколовская), неорганической химии (зав.кафедрой академик В.И.Спицын), аналитической химии (зав. кафедрой академик И.П.Алимарин), органической химии (зав.кафедрой академик О.А.Реутов), высокомолекулярных соединений (зав.кафедрой чл.-корр. АН СССР, проф. В.А.Кабанов), радиохимии и **ХИМ.ТЕХНОЛОГИИ** **акад.В.А.Легасов**), химии природных соединений (зав. кафедрой чл.-корр. АН СССР, проф. М.А.Прокофьев), химии нефти и органического катализа (проф. Э.А.Караханов), коллоидной химии (зав. кафедрой академик АПН СССР, проф. Е.Д.Шукил). Школьники имеют возможность познакомиться во время проведения практического тура не только с общими, но и со специальными кафедрами факультета, с современным научным и учебным оборудованием.

Торжественное закрытие Московской городской и областной химической олимпиады и награждение победителей проходит в Актовом зале корпуса № I Гуманитарных факультетов МГУ. Победителям вручаются почетные грамоты и дипломы оргкомитета, похвальные грамоты от институтов и наборы библиотечек химической литературы.

Для руководства Московской городской физико-математической и химической олимпиады создан Оргкомитет под председательством декана механико-математического факультета МГУ им.М.В.Ломоносова, чл.-корр. АН СССР, профессора О.Б.Дупанова. В состав Оргкомитета входят представители Главного управления народного образования Мосгорисполкома, Московского городского института усовершенствования учителей, Учебно-методического управления МГУ, химического факультета МГУ. В состав оргкомитета и методической комиссии московской химической олимпиады входят также представители Мособлоно, Московского областного института усовершенствования учителей, химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, Московского химико-технологического института им.



Д.И.Менделеева, Московского института тонкой химической технологии им. М.В.Ломоносова, Московского государственного педагогического института им. В.И.Ленина, Московского института химического машиностроения, химико-технологического факультета Московского текстильного института, Института органической химии АН СССР, Института биохимии АН СССР, Московского правления Всесоюзного химического общества им. Д.И.Менделеева и Всесоюзного общества "Знание".

Большой коллектив ученых-химиков, профессоров, преподавателей и научных сотрудников Московского университета и ВУЗов столицы видят свою задачу в воспитании подрастающего поколения, в воспитании будущих активных строителей коммунистического общества. Химические олимпиады школьников – это средство, позволяющее разбудить дремлющие силы самого ученика, вызвать у него ненасыщаемую жажду знаний, желание самосовершенствования. Успех и плодотворность самого процесса обучения химии в школе решает воспитание учащихся, опора на их неиссякаемые силы, вера в их способности, которым помогают в еще более полной мере раскрыться олимпиады по химии.

Зам. председателя Оргкомитета,  
Председатель секции "Юный химик" МП ВХО им.Д.И.Менделеева,  
Заслуженный деятель науки РСФСР,

профессор

Е.М.СОКОЛОВСКАЯ

РАЗДЕЛ I. ЗАДАЧИ МОСКОВСКОЙ ГОРОДСКОЙ И ОБЛАСТНОЙ  
ХИМИЧЕСКОЙ ОЛИМПИАДЫ 1984-85 уч.г.

I.I. Р а й о н н ы й т у р

7 класс

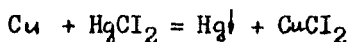
Комплект задания 7 класса:

- 7-1. Может ли водород, полученный взаимодействием химически чистых цинка и соляной кислоты, содержать примеси?  
Если может, то какие? Предложите метод очистки.
- 7-2. Имеются смеси следующего состава: сера, медь, хлорид цинка (смесь №1); сера, медь, хлорид ртути /П/ (смесь №2).  
Какую из них можно разделить, а какую нет, и почему?  
Предложите метод разделения.
- 7-3. Хлорид некоторого металла содержит 74,7% хлора, определите неизвестный металл.
- 7-4. При взаимодействии 6,05 г смеси порошков железа и цинка с избытком раствора хлорида меди/П/ образуется 6,4 г металлической меди. Определите состав смеси.
- 7-5. 28 г смеси ацетилен и водорода сожгли в кислороде. После охлаждения продуктов сгорания до комнатной температуры сконденсировалось 27 мл воды. Определите состав газовой смеси.
- 7-6\*. Смесь равных по массе количеств цинка и карбоната кальция обработали избытком раствора соляной кислоты. Рассчитайте среднюю плотность образующейся смеси газов.

Решение задания 7 класса:

- 7-1. По условию исходные вещества не содержат примесей, следовательно, водород может содержать только примеси паров воды и хлороводорода. Очистка: пропускание через трубку с твердой щелочью (или последовательно через воду и конц. серную к-ту).

- 7-2. Метод разделения: смесь всыпать в воду. Для смеси №1: серебра всплывет, медь останется на дне, хлорид цинка в растворе; смесь №2 разделить нельзя, т.к. медь реагирует с раствором хлорида ртути/II/:



- 7-3. Формула хлорида в общем виде:  $\text{MeCl}_n$ , где  $n$  - целое;  
тогда  $74,7\% = \frac{35,5}{A_{\text{Me}} + 35,5} \cdot 100\%$ , откуда  $A_{\text{Me}} = 12$

$n$	$A_{\text{Me}}$	Me
1	12	-
2	24	Mg
3	36	-
4	48	Ti
5	60	-

Ответ: титан, магний.

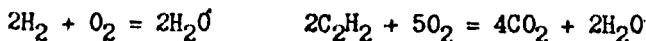
- 7-4. Пусть в смеси  $X$  г цинка и  $Y$  г железа.



Из  $X$  г цинка получится  $\frac{64}{65} X$  г меди, а из  $Y$  г железа  $\frac{64}{56} Y$  г,  
откуда получаем:  $X+Y=6,05$   $X=3,25$

$$\frac{64}{65}X + \frac{64}{56}Y = 6,4 \quad Y=2,8$$

- 7-5. Пусть в смеси  $X$  г водорода и  $Y$  г ацетилен.



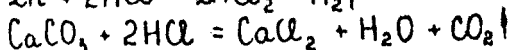
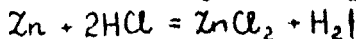
Из  $X$  г водорода получается  $9X$  г воды, а из  $Y$  г ацетилена -

$$\frac{18}{26}Y \text{ г воды. } X+Y=28 \quad X=2$$

$$9X + \frac{18}{26}Y = 27 \quad Y=26$$

Ответ: 2 г водорода и 26 г ацетилена.

- 7-6\*. Пусть  $X_1, Y_1, Z_1$  - масса  $\text{Zn}$ , объем  $\text{H}_2$ , масса  $\text{H}_2$ ,  
а  $X_2, Y_2, Z_2$  - масса  $\text{CaCO}_3$ , объем  $\text{CO}_2$ , масса  $\text{CO}_2$  ( $X_1 = X_2$ )



$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{Z_1 + Z_2}{Y_1 + Y_2} \text{ - плотность смеси}$$

$$x_1 = \frac{2}{65} x_1; \quad x_2 = \frac{44}{100} x_2; \quad y_1 = \frac{22,4}{65} x_1; \quad y_2 = \frac{22,4}{100} x_2$$

$$\rho = \frac{\frac{2}{65} + \frac{44}{100}}{\frac{22,4}{65} + \frac{22,4}{100}} = 0,83 \text{ (г/л)}$$

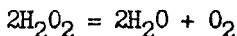
### 8 класс

Комплект задания 8 класса:

- 8-1. Предложите простейший способ определения массовой доли пероксида водорода в водном растворе. Дайте ответ в виде расчетной формулы.
- 8-2. Имеются следующие вещества: стронций, сера, водород и их высшие оксиды. Напишите пять уравнений реакции, в которые могут вступать эти вещества, взятое попарно; укажите условия реакций и названия продуктов.
- 8-3. Элемент А получают в виде мягкого, легкого простого вещества. Важнейший минерал, содержащий А, иногда использовали в прошлом в качестве денег. В одной группе с элементом А находятся металлы с самой большой и самой малой химической активностью. Назовите А и приведите четыре примера различных реакций синтеза его важнейшего соединения.
- 8-4. Сгорание каких из перечисленных веществ сопровождается образованием дыма, а каких - нет: фосфор, сера, графит, магний. Объясните причины образования и отсутствия дыма, напишите уравнения реакций.
- 8-5. Какой станет массовая доля раствора, если к 100 г раствора гидроксида лития с массовой долей 10% добавить 10г металлического лития? Ответ подтвердите расчетами и уравнением реакции.
- 8-6\*. Имеется раствор, содержащий карбонаты натрия и калия (других растворенных веществ нет). Предложите простейший химический способ определения количества каждой из солей в растворе.

Решение задания 8 класса:

- 8-1. При добавлении очень небольшого количества катализатора ( $MnO_2$ ) пероксид водорода разлагается с образованием кислорода и воды:



Вычислить массовую долю пероксида водорода можно по объему  $O_2$  или по разности масс раствора до и после реакции ( $M_1$  и  $M_2$ )

а) масса раствора до реакции  $-M_1$ , объем  $O_2 - V$  мл  
 количество молей  $O_2 - \frac{V}{22400}$ , масса  $H_2O_2: \frac{V \cdot 34 \cdot 2}{22400}$

$$\text{массовая доля } H_2O_2: X\% = \frac{V \cdot 68 \cdot 100\%}{22400 \cdot M_1} = \frac{V \cdot 17}{56 \cdot M_1}$$

или б) масса раствора до реакции  $M_1$ , после  $- M_2$ ,  
 убыль массы  $M_1 - M_2 = \frac{16X\%}{34 \cdot 100\%}$ , тогда  $X\% = (M_1 - M_2) 100\% \frac{17}{8}$

- 8-2. Например:  $Sr + S = SrS$  (сульфид стронция)  
 $Sr + H_2 = SrH_2$  (гидрид стронция)  
 $S + H_2 = H_2S$  (сероводород)  
 $SrO + H_2O = Sr(OH)_2$  (гидроксид стронция)  
 $SrO + SO_3 = SrSO_4$  (сульфат стронция)

- 8-3. А - натрий.  $Cl_2 + 2Na = 2NaCl$   
 $NaOH + HCl = NaCl + H_2O$   
 $Na_2O + 2HCl = 2NaCl + H_2O$   
 $2Na + 2HCl = 2NaCl + H_2 \uparrow$

- 8-4.  $4P + 5O_2 = 2P_2O_5$  белый дым - твердые частицы  $P_2O_5$ ;  
 $C + O_2 = CO_2$  дыма нет, т.к.  $CO_2$  - газ;  
 $S + O_2 = SO_2$ , частично  $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$   
 $SO_3 + H_2O(\text{пар}) = H_2SO_4$  небольшой белый дым - частицы  $SO_3$  и  $H_2SO_4$   
 $2Mg + O_2 = 2MgO$  белый дым - частицы  $MgO$ .

- 8-5. 
$$\begin{array}{ccc} 10 & 90 & X \\ 2Li & + 2H_2O = 2LiOH & + H_2 \uparrow \\ 14 & & 48 \end{array}$$

В 100 г раствора 10 г  $LiOH$  и 90 г воды, при добавлении 10 г лития образовалось  $X = \frac{48 \cdot 10}{14} = 34,30$  г  $LiOH$ , выдели-

лось  $Y = \frac{2 \cdot 10}{14} = 1,43$  г  $H_2$ . Масса раствора стала:  $100 + 10 - 1,43 = 108,57$  г, в нем  $10 + 34,30 = 44,30$  г  $LiOH$   
 массовая доля:  $\frac{44,30 \cdot 100\%}{108,57} = 40,80\%$ .

- 8-6. Раствор карбонатов надо разделить на две равные части. Одну половину упарить и высушить при  $300-400^\circ C$ . Считая за  $X$  массу  $Na_2CO_3$ , за  $Y$  - массу  $K_2CO_3$ , получим:  $X + Y = M_1/2$ . Ко второй половине раствора добавим реагент, количественно действующий на ион  $CO_3^{2-}$ , например, кислоту:
- $$CO_3^{2-} + 2H^+ = H_2O + CO_2$$

$$M_1 = \frac{44}{106}X; \quad M_2 = \frac{44}{138}Y; \quad \text{масса } CO_2: \frac{44X}{106} - \frac{44Y}{138} = M_{CO_2}$$

Составляем и решаем систему из двух уравнений с двумя неизвестными.

## 9 класс

### Комплект задания 9 класса

- 9-1. Предложите способ удаления из раствора: а) катионов аммония; б) сульфит-анионов. Приведите уравнения соответствующих реакций.
- 9-2. В комнату с температурой  $25,0^\circ C$  поместили два одинаковых стакана с дистиллированной водой и раствором серной кислоты с массовой долей 80%. Что можно сказать о температуре каждого из стаканов через некоторое время?
- 9-3. Относительная молекулярная масса бромида некоторого металла в два раза больше относительной молекулярной массы его хлорида. Определите металл.
- 9-4. Через 22,4 л смеси водорода, кислорода и хлора (условия нормальные) пропустили электрическую искру. После охлаждения продуктов реакции в сосуде обнаружили газ и жидкость. На нейтрализацию жидкости пошло 1,6 г гидроксида натрия. Оставшийся в сосуде после реакции газ полностью прореагировал с нагретым оксидом меди /П/, причем масса последнего уменьшилась на 0,96 г. Определите объемные доли составляющих смесь газов.

- 9-5. 22,4 л смеси газообразных хлора и хлороводорода пропустили над нагретыми железными опилками. Масса опилок увеличилась при этом на 42,6 г. Определите состав исходной смеси.
- 9-6. Докажите полный качественный состав соли с формулой  $K_4Fe(CN)_6$ , выделив каждый из составляющих ее элементов в виде простого вещества.

Решение задания 9 класса:

- 9-1. а) Щелочь                      б) Кислота  
    окислитель                      окислитель  
    образование осадка
- 9-2. Серная кислота поглощает пары воды из воздуха, т.е. теплее  $25^{\circ}$ , вода охлаждается при испарении, т.е. холоднее  $25^{\circ}$ .
- 9-3. М - атомная масса металла, X - его валентность, тогда:  

$$\frac{M + 10X}{M + 35,5X} = 2$$
отсюда  $M = 9X$ ;  $X = 1,2$  такого металла нет,  
 $X = 3$ ,  $M = 27$  алюминий.
- 9-4.  $N_2 + Cl_2 = 2HCl$ ;  $2H_2 + O_2 = 2H_2O$   
 $HCl + NaOH = NaCl + H_2O$   
 нейтрализация: 1,6 г NaOH - 0,04 моль - 0,04 моль HCl,  
 на образование HCl пошло по 0,02 моль  $N_2$  и  $Cl_2$ .  
 Избыток  $H_2$ :  $SiO + H_2 = Si + H_2O$   

$$\begin{array}{lcl} 1 \text{ моль } H_2 & M=80-64 = 16 & X = 0,06 \text{ моль} \\ X & 0,96 & \end{array}$$
  
 на образование воды пошло  $1 - (0,06 + 0,04) = 0,9$  моль газов,  
 из них 0,6 моль  $H_2$  и 0,3 моль  $O_2$ . Таким образом, состав смеси:  
 $Cl_2$  0,448 л (2%)  
 $O_2$  6,72 л (30%)  
 $H_2$  15,232 л (68%)
- 9-5. Возможные реакции:  $Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2$   
 $2Fe + 3Cl_2 = 2FeCl_3$ ; и если хлор в большом избытке  
 $2FeCl_2 + Cl_2 = 2FeCl_3$

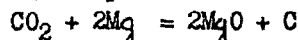
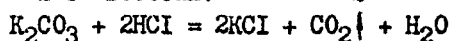
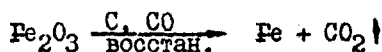
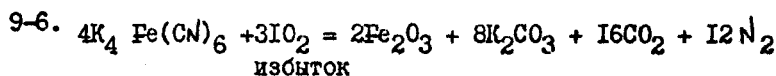
X моль  $\text{Cl}_2$ , I-X моль  $\text{HCl}$  в смеси

$71 \cdot X$  - масса  $\text{Cl}$  в  $\text{Cl}_2$

$35,5 \cdot (I-X)$  - масса  $\text{Cl}$  в  $\text{HCl}$

$71 \cdot X + 35,5(I-X) = 42,6$ ;  $X=0,2$  (4,48 л  $\text{Cl}_2$ )

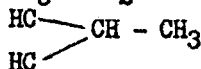
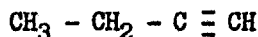
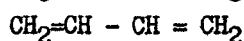
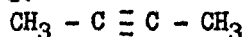
$I-X=0,8$  (17,92 л  $\text{HCl}$ )



### 10 класс

Комплект задания 10 класса:

10-1. Назовите следующие изомерные соединения и предложите реакции, с помощью которых можно отличить одно соединение от другого:



10-2. Исходя из представлений о пространственном строении кратных связей, изобразите схемы геометрического расположения атомов в молекулах  $\text{C}_3\text{H}_4$  и  $\text{C}_3\text{O}_2$ . Какие свойства вы можете предположить для этих соединений?

10-3. Предсказанный на основании теории строения и полученный А.М.Бутлеровым углеводород А пропустили над алюмо-хромовым катализатором дегидрирования при  $450^\circ\text{C}$ , при этом получилось два горючих газа: более летучий Б и менее летучий В. Газ В пропустили через водный раствор серной кислоты с массовой долей 64%. Происходит катализируемая кислотой димеризация вещества В, подчиняющаяся правилу Марковникова. В результате этой реакции образуется смесь двух изомерных жидких продуктов Г и Д с относительной мо-



лекулярной массой примерно вдвое большей, чем у исходного **A**. Продукты **Г** и **Д** после отделения от раствора кислоты и высушивания подвергли обработке горючим газом **Б** в присутствии катализатора – скелетного никеля. Из **Г** и **Д** образовалось одно и то же вещество **Е**, находящее применение как эталон автомобильного горючего с октановым числом 100. Дайте названия веществам **A**, **Б**, **В**, **Г**, **Д** и **Е**. Напишите схемы происходящих реакций.

10-4. Вы, конечно, знаете общие формулы членов гомологических рядов – метана, этана, этина. Попробуйте вывести общую формулу членов любых гомологических рядов (не обязательно углеводородов), если известна формула первого члена этого ряда.

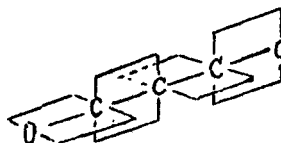
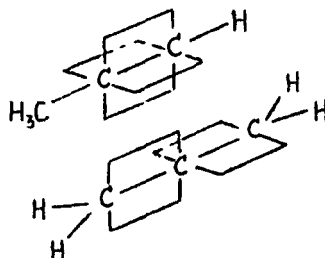
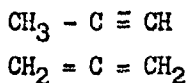
10-5. Натриевая соль некоторой галогенсодержащей кислоты содержит 21,6% натрия. Найдите формулу этой кислоты.

10-6\*. Свет, в котором электромагнитные колебания происходят в одной плоскости, называется плоскополяризованным. Существуют вещества, способные вращать плоскость поляризации такого света. Подобные вещества называются оптически активными. Обычно это свойство связано с наличием в молекуле асимметрического атома, то есть атома углерода, связанного с четырьмя различными атомами или группами атомов. К таким соединениям относится, например, молочная кислота  $\text{CH}_3\text{—CH(OH)—COOH}$ , бутанол-2 и другие. Исходя из представлений о пространственном строении органических соединений, предложите все возможные изомеры, которые могут существовать для глицеринной кислоты  $\text{HOOC—CH(OH)—CH(OH)—COOH}$ . Будет ли отличаться поведение этих соединений (с точки зрения оптической активности) в растворах и в кристаллическом состоянии?

Решение задания 10 класса:

10-1. 1) Бутин-2; 2) Бутадиен-1,3; 3) Бутин-1; 4) 3-Метилциклопропен. №3 образует производные с металлами, №2 и №1 отличаются по количеству присоединенного брома.

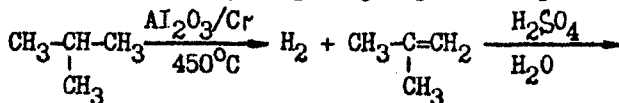
10-2.



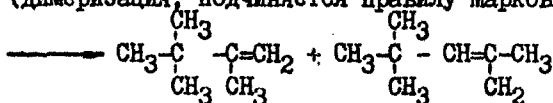
Общий принцип - чередование перпендикулярных плоскостей кратных связей.

Для соединений будут характерны реакции присоединения.

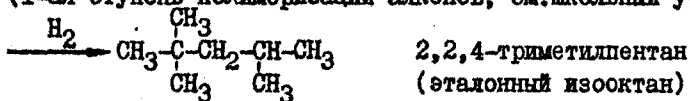
10-3.



(димеризация, подчиняется правилу Марковникова)



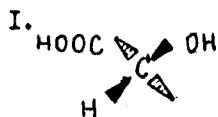
(I-ая ступень полимеризации алкенов, см. школьный учебник)



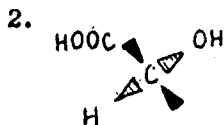
10-4. Формула члена любого гомологического ряда -  $\text{C}_x\text{H}_y\text{A}_z$ , где А - атом или функциональный заместитель. Следующий член ряда  $\text{C}_{x+1}\text{H}_{y+2}\text{A}_z$ , (п+1) член ряда  $\text{C}_{x+n}\text{H}_{y+2n}\text{A}_z$

10-5. Пусть п - число атомов, X - относительная молекулярная масса кислотного остатка. Тогда содержание в соли  $\frac{23\text{п}}{23\text{п}+\text{X}} = 0,216$ ; отсюда  $\text{X}=83,5\text{п}$ . При п=1 подходит  $\text{ClO}_3^-$ , т.е. кислота -  $\text{HClO}_3$ .

# 10-6. Варианты верхней части молекулы



нижней:



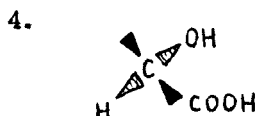
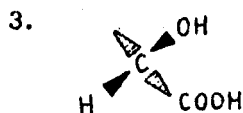
сочетания

I-3

I-4

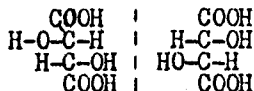
2-3

2-4



Сочетания 2-3 и I-4 - одно и то же

Останутся возможные изомеры:



Зеркальные изомеры

Активность раствора пропорциональна концентрации.

## I.2. Городской (теоретический) тур

### 7 класс

Комплект задания 7 класса:

7-I. В каждом вопросе предлагаемого задания содержится один правильный ответ. Вам необходимо ознакомиться с каждым вопросом, выбрать этот правильный ответ и обвести его кружком.

1. Какой из перечисленных газов реагирует с кислородом:

- а) диоксид углерода; б) азот; в) оксид углерода (II); г) аргон ?

2. Смесь 0,32 г серы и 1,97 г золота нагрели без доступа воздуха в тигле, затем охладили. Что оказалось в тигле:

- а) чистый сульфид золота; б) смесь сульфида золота с серой; в) смесь сульфида золота с золотом; г) смесь серы с золотом ?

3. Какой из металлов легче реагирует с кислородом при комнатной температуре: а) Fe, б) Hg; в) Ag, г) Cu ?



14. Какой элемент наиболее распространен в Солнечной системе?  
 а) кислород, б) водород, в) гелий, г) углерод.
15. Какова основная причина первостепенной важности углерода для возникновения жизни?  
 а) большая распространенность на Земле, б) наличие большого числа аллотропных модификаций, в) способность образовывать длинные цепочки атомов, г) высокая температура плавления.
16. Какой из газов самый тяжелый?  
 а) Xe, б)  $O_3$ , в)  $NH_3$ , г)  $WF_6$ .
- 7-2. У химика-экспериментатора имеются восемь реактивов: растворы  $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $NaOH$ ; а также  $Fe$ ,  $CaCO_3$ ,  $NaCl$ ,  $Si$ ,  $SiO_2$  в виде порошков. При этом в его распоряжении имеются лишь четыре пустых склянки. Как разместить эти реактивы в четырех склянках, чтобы их легко можно было выделить оттуда в чистом виде? Укажите методы выделения, обоснуйте Ваш ответ.
- 7-3. В четырех пробирках находятся порошки оксида меди(II), оксида железа(III), серебра, железа. Как распознать эти вещества, используя только один химический реактив? Распознавание по внешнему виду исключается.
- 7-4. 6,2 г оксида натрия растворили в 100 мл воды (раствор №1). Затем к раствору №1 прибавляли раствор соляной кислоты с массовой долей 10% до тех пор, пока реакция среды не стала нейтральной; получен раствор №2. Определите массовые доли растворов №1 и №2 и массу раствора соляной кислоты,шедшей на нейтрализацию.
- 7-5. В качестве азотных удобрений можно применять нитрат аммония ( $NH_4NO_3$ ) и карбамид ( $(NH_2)_2CO$ ). 1 кг карбамида стоит А рублей, а 1 кг нитрата аммония - В рублей, причем  $A > B$ . Считая, что растения усваивают азот полностью, определите, при каком соотношении А:В применение нитрата аммония становится более выгодным.

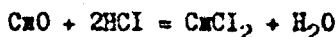
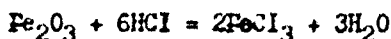
Решения заданий 7 класса:

- 7-1. 1. - в      5. - в      9. - а      13. - а  
2. - г      6. - б      10. - в      14. - б  
3. - а      7. - г      11. - а      15. - в  
4. - в      8. - г      12. - а      16. - г

7-2. Реактивы, размещенные в одной склянке, не должны реагировать друг с другом. Их можно разложить, например, следующим образом:

склянки	вещества	метод разделения
1	$\text{Fe} + \text{NaCl}$	магнит
2	$\text{NaOH}_{\text{p-p}} + \text{CaCO}_3$	фильтрование
3	$\text{H}_2\text{SO}_4_{\text{p-p}} + \text{SiO}_2$	то же
4	$\text{HCl}_{\text{p-p}} + \text{Si}$	- " -

7-3. Прильем к порошкам в пробирках соляную кислоту. Серебро не прореагирует. При растворении железа будет выделяться газ:  $\text{Fe} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$ . Оксид железа(III) и оксид меди(II) растворятся без выделения газа, образуя желто-коричневый и синий растворы



7-4. Оксид натрия реагирует с водой:  $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH}$ . Из  $6,2/62=0,1$  моль окиси натрия образуется 0,2 моль или  $0,2 \cdot 40=8,0$  г щелочи. Масса раствора равна  $100 + 6,2=106,2$  г, следовательно, массовая доля в нем NaOH равна

$\frac{8,0}{106,2} \cdot 100\% = 7,53\%$ . При нейтрализации едкого натра соляной кислотой идет реакция:  $\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ .

На нейтрализацию потребуется 0,2 моль или  $0,2 \cdot 36,5 = 7,3$  г кислоты, которая содержится в  $100\% : 10\% \cdot 7,3 = 73$  г ее раствора. Масса раствора № 2 равна  $106,2 + 73 = 179,2$  г. В нем растворено 0,2 моль или  $0,2 \cdot 58,5 = 11,7$  г поваренной соли с массовой долей  $\frac{11,7}{179,2} \cdot 100\% = 6,5\%$ .

- 7-5. Применение нитрата аммония будет экономически оправданным тогда, когда стоимость содержащегося в нем 1 кг азота меньше стоимости 1 кг азота из  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ . Стоимость 1 кг азота из нитрата аммония равна:

$$B \cdot \frac{M_{\text{NH}_4\text{NO}_3}}{M_{\text{N}_2}} = \frac{20B}{7}$$

Стоимость 1 кг азота, содержащегося в карбамиде, равна:

$$A \cdot \frac{M_{(\text{NH}_2)_2\text{CO}}}{M_{\text{N}_2}} = \frac{15A}{7}$$

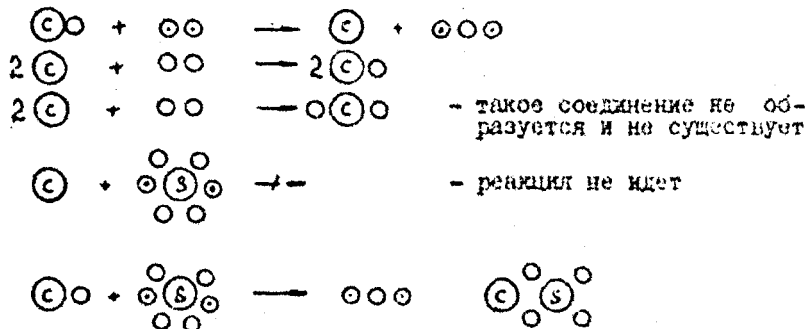
Для выполнения условия задачи необходимо

$$\frac{20B}{7} < \frac{15A}{7}, \text{ т.е. } B < \frac{15}{20} A = \frac{3}{4} A \text{ или } A:B > 4/3$$

### 8 класс

#### Комплект заданий 8 класса:

- 8-1. В начале XIX века английский химик Джон Дальтон предложил ввести для элементов графические обозначения. Перепишите уравнения реакций, составленные Дальтоном, в современном виде:

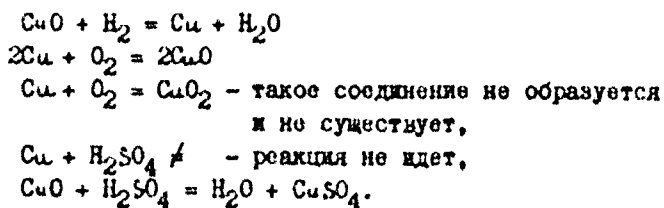


- 8-2. Оцените расстояние между молекулами в газе при нормальных условиях. Как оно зависит от температуры, давления и почему?
- 8-3. Расставьте перечисленные ниже вещества в порядке возрастания температур плавления и объясните порядок расстановки: метан, вода, аргон, хлорид алюминия, хлорид калия, сероводород, графит.

- 8-4. В стеклянную камеру внесли тонкостенный резиновый шарик с неизвестным газом. На дно камеры насыпали влажный чистый песок, камеру закрыли, заполнили кислородом при атмосферном давлении и проткнули манипулятором оболочку шарика. Произошел слабый взрыв. При самом тщательном анализе в камере не удалось обнаружить ни одного нового соединения, кроме продуктов сгорания резины. Чем мог быть наполнен шарик, если известно, что в атмосфере кислорода пустая оболочка и наполненный неизвестным газом шарик весят одинаково? Предложите способы получения этого газа. Приведите уравнения реакций.
- 8-5. В пробирках без этикеток находятся безводные соли: хлорид натрия, сульфат лития, сульфат рубидия, хлорид бария, карбонат натрия, хлорид магния. Предложите простейший химический способ определения каждой из солей в лабораторий без использования других реактивов, кроме воды.
- 8-6. При нагревании 150 г смеси бертолетовой соли с диоксидом марганца выделилось 33,6 л газа (нормальные условия). При растворении продуктов реакции в горячей воде осталось 3,0 г осадка. Определите состав твердых продуктов реакции.

Решение задания 8 класса:

- 8-1. Уравнения реакций, составленные Дальтоном, расшифровываются так:



- 8-2. Пренебрегая размерами молекул, оценим расстояние между их центрами. Оно может быть выражено через объем, приходящийся на одну молекулу:

$$r = \sqrt[3]{V_m}$$



Далее имеем

$$V_m = \frac{V}{\nu \cdot N_A}$$

и из уравнения Менделеева-Клапейрона

$$V = \frac{\nu R T}{P}$$

откуда

$$r = \sqrt[3]{\frac{RT}{P N_A}} = \sqrt[3]{\frac{kT}{P}}$$

где  $k$  - постоянная Больцмана, равная  $1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/град.  
При нормальных условиях получим:

$$r = \sqrt[3]{\frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 298}{1013 \cdot 10^2}} \approx 3,44 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 34,4 \text{ \AA}$$

Увеличение температуры приводит к росту межмолекулярного расстояния пропорционально  $T^{1/3}$ , а повышение давления - к его уменьшению в той же пропорции.

8-3. Расположение веществ в порядке возрастания их температур плавления:

Ar (молекулярная решетка, отсутствие дипольного момента)

CH<sub>4</sub> (молекулярная решетка, малый дипольный момент)

H<sub>2</sub>S (молекулярная решетка, средний дипольный момент)

H<sub>2</sub>O (молекулярная решетка, высокий дипольный момент,

$M_{H_2O} = 18$ , ассоциация за счет водородных связей)

Al<sub>2</sub>Si<sub>6</sub> (молекулярная решетка, высокий дипольный момент,

$M_{Al_2Si_6} = 267$ , плавится под давлением)

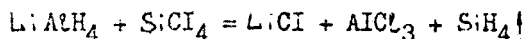
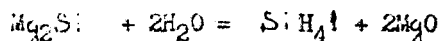
KCl (ионная решетка)

C<sub>гр.</sub> (атомная решетка, малый ковалентный радиус).

8-4. Продукты сгорания - это вода или песок. Поэтому шарик мог быть наполнен водородом или одним из силианов. Так как в атмосфере кислорода оболочка шарика и шарик с неизвестным газом весят одинаково, то молекулярная масса газа равна молекулярной массе кислорода, т.е. 32. Подходит только моносилан SiH<sub>4</sub>.

Горение силана:  $SiH_4 + 2O_2 = SiO_2 + 2H_2O$ .

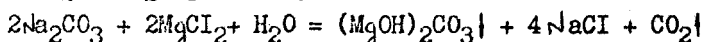
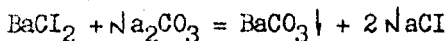
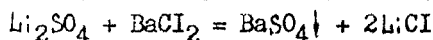
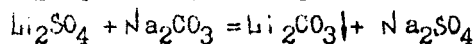
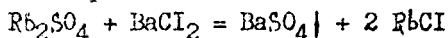
Получение:  $4Mg + SiO_2 = Mg_2Si + 2MgO$



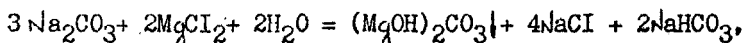
8-5. Растворить все вещества в воде и слить их попарно, сравнивая результаты с таблицей.

	NaCl	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Rb <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	BaCl <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	MgCl <sub>2</sub>	Примечание
NaCl	<del>X</del>	-	-	-	-	-	никаких изменений
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	<del>X</del>	-	↓	↓	-	2 осадка
Rb <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	-	<del>X</del>	↓	-	-	1 осадок
BaCl <sub>2</sub>	-	↓	↓	<del>X</del>	↓	-	3 осадка
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-	↓	-	↓	<del>X</del>	↓+↑	3 осадка + 1 газ
MgCl <sub>2</sub>	-	-	-	-	↓+↑	<del>X</del>	1 осадок + 1 газ

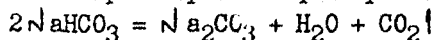
Уравнения реакций:



При избытке карбоната газ не выделяется:



но выделяется при нагревании фильтрата:



Кроме того, эти соединения окрашивают пламя горелки в разные цвета: соединения натрия - в желтый, лития - в красный, рубидия - в фиолетовый и бария - в зеленый.

8-6. Уравнение реакции:  $2\text{KClO}_3 \xrightarrow{t} 2\text{KCl} + 3\text{O}_2\uparrow$ . В воде растворимы как KCl, так и KClO<sub>3</sub>, поэтому не растворилось 3,0 г MnO<sub>2</sub>. Выделилось  $33,6/22,4 = 1,5$  моль кислорода, образовавшегося при разложении 1 моль или 122,5 г бертолетовой соли. В реакции получилось 1 моль или 74,5 г хлорида калия, а 150-3-122,5=24,5 г хлората калия не разложилось.

Масса твердых продуктов реакции  $3+74,5+24,5=102$  г и их состав: 3% диоксида марганца; 24% хлората калия и 73% хлорида калия.

### 9 класс

Комплект задания 9 класса:

- 9-1. При обжиге навески пирита ее масса уменьшилась на 20%. Определите состав в % образовавшейся смеси твердых веществ.
- 9-2. Какие реакции самопроизвольно ускоряются со временем? Приведите примеры таких реакций.
- 9-3. При обработке ультразвуком смеси крахмала, водного раствора иодида калия и тетрахлорида углерода наблюдается синее окрашивание. Предложите объяснение этому явлению.
- 9-4. Медную пластинку массой 20 г опустили в раствор нитрата ртути(II). Масса пластинки увеличилась на 2,73 г. После этого пластинку прокалили, и она приобрела первоначальный вид. Как изменилась при этом масса пластинки?
- 9-5. Если к смеси порошков двух простых веществ А темно-серого цвета и Б серебристо-белого цвета добавить несколько капель жидкости В, то произойдет бурная реакция образования вещества Г. Если вещество Г растворить в небольшом растворе гидроксида натрия, то образуется прозрачный раствор. При пропускании в этот раствор хлора выпадает белый осадок Д, а раствор окрашивается в бурый цвет. Если же вещество Г растворить в растворе аммиака, то осадок Д выпадает сразу же. Определить все вещества и написать уравнения упомянутых реакций.
- 9-6. Определите массовую долю в процентах вещества в растворе, полученном сливанием  $m_1$  г раствора гидроксида бария с массовой долей  $c_1$  и  $m_2$  г раствора серной кислоты с массовой долей  $c_2$ %.
- 9-7. Как изменится давление к моменту наступления равновесия реакции синтеза аммиака, протекающей в закрытом сосуде при постоянной температуре, если начальные концентрации

азота и водорода в смеси равны соответственно 2 и 6 моль в литре смеси, и равновесие наступает, когда прореагировало 10% азота.

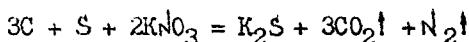
Решение задания 9 класса:

9-1. Уравнение реакции:  $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$ . Пусть было  $x+y$  моль дисульфида железа, из которых  $y$  моль разложилось. Тогда

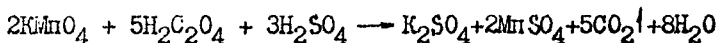
$$\frac{y(M_{\text{FeS}_2} - \frac{1}{2} M_{\text{Fe}_2\text{O}_3})}{(x+y)M_{\text{FeS}_2}} 100\% = 20\% \text{ и } 80y = 120x$$

Масса  $x$  моль пирита равна  $120x$ , а  $y/2$  моль оксида железа (III) равна  $80y=120x$ . Тогда состав смеси:  $\frac{120x}{120x+120x} \cdot 100\% = 50\%$  дисульфида железа и 50% оксида железа (III).

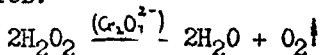
9-2. Можно выделить несколько классов самопроизвольно ускоряющихся реакций. Простейшим примером может быть тепловой взрыв, когда за счет повышения температуры растет константа скорости реакции.



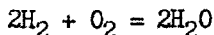
Реакция, одним из продуктов которой является ее катализатор, называется автокаталитической.



Суммарная скорость многих последовательных реакций растет со временем, так как увеличивается концентрация промежуточных продуктов.

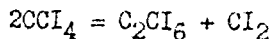


Частным случаем таких реакций могут быть периодические реакции. Разветвленные цепные реакции так же могут служить примером

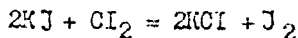


Если в гетерогенной окислительно-восстановительной реакции на твердой фазе создается электродная пара, то скорость реакции растет. Так происходит при растворении цинка в соляной кислоте, в которой растворено очень немного медного купороса.

- 9-3. Синее окрашивание объясняется образованием комплекса иода с крахмалом. Ультразвук не мог окислить иод, но мог привести к распаду четыреххлористого углерода через образование свободных радикалов

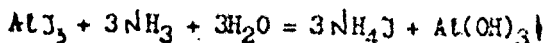
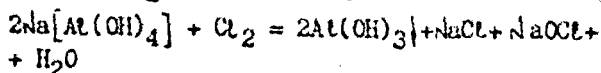
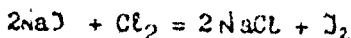
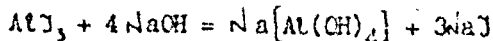
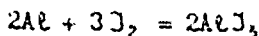


Выделившийся хлор вступает в реакцию



- 9-4. Уравнение реакции  $\text{Cu} + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{Hg}$   
Изменение массы пластинки на 1 моль прореагировавшей меди равно  $200,5 - 63,5 = 137$  г. Поэтому в реакцию вступило  $2,73/137 = 0,02$  моль меди. При прокаливании вся ртуть испарилась и масса пластинки, по сравнению с первоначальной, уменьшилась на  $0,02 \cdot 63,5 = 1,27$  г.

- 9-5. Вещества А, Б, В, Г и Д - это, соответственно, иод, алюминий, вода, иодид алюминия и его гидроксид. Уравнения реакций:



- 9-6. Уравнение реакции  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

В растворе  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  находится  $m_1 \frac{C_1}{100}$  г или  $\frac{m_1 C_1}{17100}$  моль вещества. В растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  находится  $m_2 \frac{C_2}{100}$  г или  $\frac{m_2 C_2}{9800}$  моль вещества. Если  $\frac{m_1 C_1}{17100} > \frac{m_2 C_2}{9800}$ , то в растворе останется

$$\frac{M_{\text{Ba}(\text{OH})_2} \left( \frac{m_1 C_1}{17100} - \frac{m_2 C_2}{9800} \right) 100\%}{m_1 + m_2 - m_{\text{BaSO}_4}} = \frac{m_1 C_1 - \frac{171}{98} m_2 C_2}{m_1 + m_2 - \frac{233}{9800} m_2 C_2} \%$$

гидроксида бария

Если  $\frac{m_1 c_1}{17100} < \frac{m_2 c_2}{9800}$ , то в растворе останется

$$\frac{M_{H_2SO_4} \left( \frac{m_2 c_2}{9800} - \frac{m_1 c_1}{17100} \right) 100\%}{m_1 + m_2 - m_{BaSO_4}} = \frac{m_2 c_2 - \frac{98}{171} m_1 c_1}{m_1 + m_2 - \frac{233 m_1 c_1}{17100}} \%$$

серной кислоты

- 9-7. Уравнение реакции  $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ . К моменту наступления равновесия прореагирует 10%  $N_2$ , т.е. 0,2 моль/л и общая концентрация уменьшится с 2+6=8 моль/л до 8-2·0,2=7,6 моль/л. Из уравнения Менделеева-Клапейрона имеем

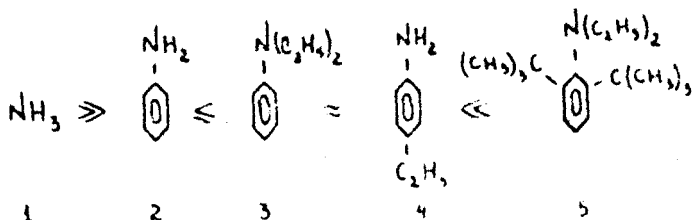
$$P = \frac{\nu R T}{V} = c R T$$

Давление изменится в 7,6/8,0=0,95 раз.

### 10 класс

Комплект задания 10 класса:

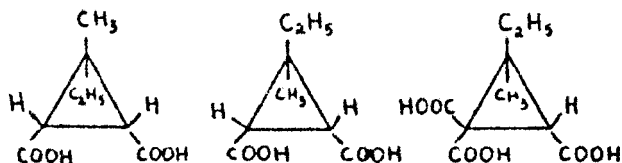
- 10-1. Химический завод потребляет в качестве сырья природный газ и воду. Какие продукты он может производить?
- 10-2. Для сжигания одинаковых навесок всех членов некоторого гомологического ряда требуется одинаковое количество кислорода. Приведите примеры таких гомологических рядов.
- 10-3. Анилин, хотя и взаимодействует с кислотами, образуя соли, однако его основные свойства значительно (на 5 порядков) слабее, чем у аммиака. Замещение атомов водорода при азоте на алкильные группы, например на этил, незначительно увеличивает основные свойства такого амта по сравнению с анилином. Также действует и введение алкильных заместителей в кольцо в 4-е положение к аминогруппе.



Однако,  $N,N$ -диэтил-2,6-ди-трет-бутиламмин обладает резко выраженными основными свойствами и приближается по основности к аммиаку. Объясните причину снижения основности в соединениях 2, 3, 4 и сохранения ее в соединении 5.

- 10-4. Иногда кислород получают каталитическим разложением пероксида водорода. Предложите устройство, которое обеспечивало бы постоянную скорость подачи кислорода в течение большого промежутка времени, если активность катализатора уменьшается в течение этого процесса.
- 10-5. В шести склянках без наименований находятся глицерин, водный раствор глюкозы, масляный альдегид бутаналь, гексен-1, водный раствор ацетата натрия и 1,2-дихлорэтан. Имея в качестве дополнительных химических реактивов только безводные гидроксид натрия и сульфат меди, определите, что находится в каждой склянке.
- 10-6. Имеется смесь фенола, гексанола-1, бензойной кислоты и фталевой (бензол-1,2-дикарбоновой) кислоты. Продолжительное нагревание этой смеси приводит к выделению 0,54 г воды. Обработка такой же навески смеси избытком водного раствора гидрокарбоната натрия приводит к выделению 4,40 г углекислого газа. Остаток после обработки смеси гидрокарбонатом высушен, растворен в ацетоне и обработан избытком металлического натрия, при этом выделилось 2240 мл водорода (условия нормальные). Определите состав анализируемой навески смеси в молях если на нейтрализацию такой же навески затрачивается 4,8 г гидроксида натрия.
- 10-7. Для восстановления 3,2 г оксида металла требуется 1,344 л водорода. При растворении полученного металла в изотке соляной кислоты выделяется 0,896 л водорода. Определите, какой это металл. Напишите уравнения всех упомянутых реакций.
1. Основным условием того; чтобы соединение могло быть расщеплено на оптически активные формы (оптическая активность - это способность к повороту плоскости поляризации полиризованного света в результате прохождения его через

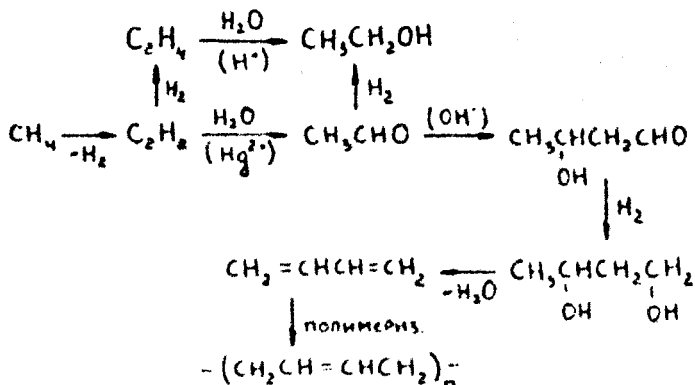
вещество), является неидентичность молекулы ее зеркальному изображению. Последнее имеет место при наличии в молекуле одного или нескольких асимметрических атомов и при асимметрии структуры в целом. Рассмотрите предложенные ниже пространственные формулы 3-метил-3-этил-1,2-циклопропандикарбоновой кислоты и ответьте на следующие вопросы:



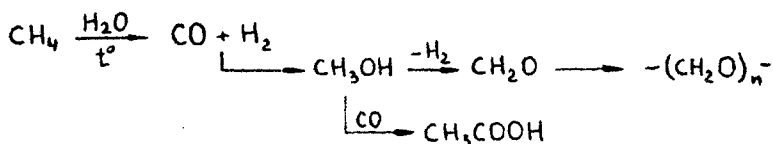
1. Есть ли среди предложенных структур полностью идентичные, т.е. обладающие одинаковым набором физических свойств?
2. Есть ли среди них такие, которые могут быть расщеплены на оптически активные формы? Ответы мотивируйте.

Решение задания 10 класса:

10-1. Неполный перечень продуктов, которые мог бы выпускать завод, приведен ниже вместе со схемами реакций, в которых они получаются:

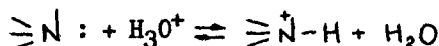






10-2. Если при сжигании одинаковых навесок всех членов гомологического ряда требуется одинаковое количество кислорода, то гомологическая разность  $\text{CH}_2$  потребляет при сгорании столько же кислорода, сколько его потребляет первый член гомологического ряда в расчете на один атом углерода. Если это углеводород, то его формула  $(\text{CH}_2)_n$  — это алкены и циклоалканы. Пусть в молекуле есть заместители, которые не горят и не содержат водорода. Тогда формула примет вид  $\text{CH}_2\text{X}_2$ , например дигалогенпроизводные  $\text{CH}_2\text{NaI}_2$ ,  $\text{NaI} \neq \text{F}$ , диазоалканы  $\text{CH}_2\text{N}_2$ . Если в заместителе есть кислород, то веществами могут быть насыщенные спирты, простые эфиры или сульфокислоты  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ , а так же многие другие органические соединения, например, ненасыщенные карбоновые кислоты  $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ .

10-3. Основность аммиака объясняется неподеленной парой электронов, локализованных на атоме азота:

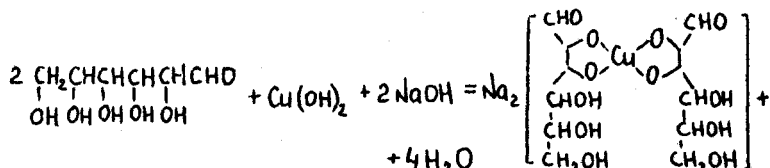
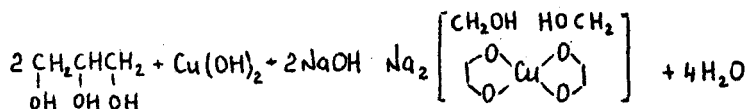
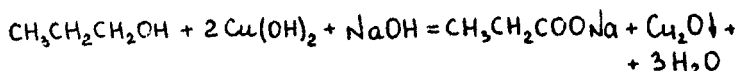


Основность будет зависеть от устойчивости исходного аммиака и соответствующего ему катиона аммония, а также энергии сольватации такого катиона. Энергетические изменения можно объяснить на базе теории мезомерного и индуктивного эффектов, учитывая, что мезомерный эффект обычно значительно больше. В соединениях 2, 3, 4 происходит сопряжение неподеленной пары азота с  $\pi$ -системой бензольного кольца, в результате чего энергия аммиака понижается и основность его падает. Стерические затруднения, вызываемые этильными и трет-бутильными группами в 5, приводят к развороту аминогруппы относительно связи  $\text{C--N}$  и исчезновению сопряжения. Поэтому основность 5 приближается к аммиаку, но не достигает ее из-за худшей сольватации поло-

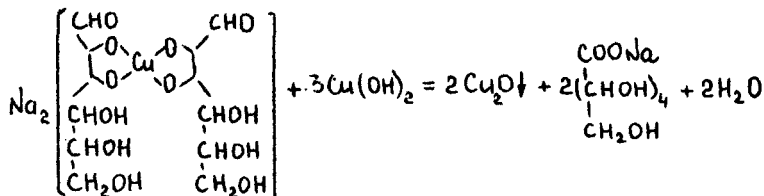
жительного заряда в сопряженной к 5 кислоте. В 3 или 4 алкильные заместители стабилизируют положительный заряд катона или уменьшают сопряжение, подавая электроны в  $\pi$ -систему бензольного кольца. Поэтому в этих соединениях основность растет.

10-4. Устройством может быть аппарат Киппа с гидравлическим (или каким-нибудь еще) затвором, поддерживающим в аппарате постоянное давление.

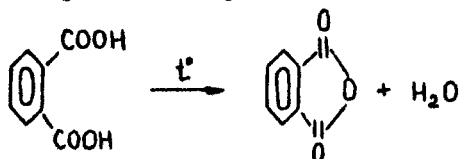
10-5. Прибавили сульфат меди и гидроксид натрия ко всем веществам. С гексеном-I, ацетатом натрия, 1,2-дихлорэтаном реакция идти не будет, но в водном растворе ацетата натрия сульфат меди растворится. В пробирке с бутаналем выпадет красный осадок закиси меди. В пробирках с глицерином и глюкозой получится



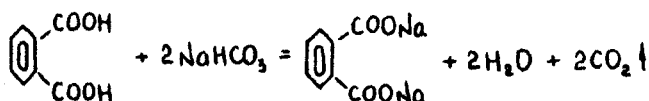
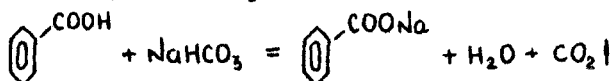
темно-синий раствор. При нагревании раствора глюкозы выпадает оксид меди(I). Оставшиеся вещества, не смешивающиеся друг с другом, можно различить по плотности: гексен-I имеет наименьшую плотность, а 1,2-дихлорэтан - наибольшую



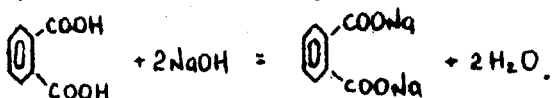
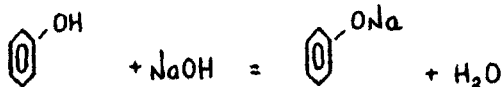
10-6. При нагревании шла реакция:



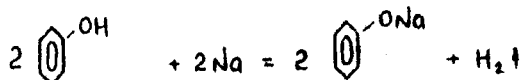
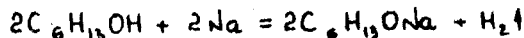
Выделилось 0,54 г или  $0,54/18=0,03$  моль воды, поэтому в навеске содержалось 0,03 моль фталевой кислоты. Углекислый газ выделялся в реакциях:



Получилось 4,40 г или  $4,40/44=0,10$  моль  $\text{CO}_2$ , из которых  $0,03 \cdot 2=0,06$  моль выделялось в реакции с фталевой кислотой. В смеси было  $0,10-0,06=0,04$  моль бензойной кислоты. При нейтрализации происходят превращения:

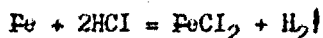


На нейтрализацию кислот потребуется  $0,03 + 0,04=0,07$  моль или 4,8 г или  $4,8/40=0,12$  моль щелочи. Поэтому в смеси содержалось  $0,12-0,07=0,05$  моль фенола. С Na идут реакции:



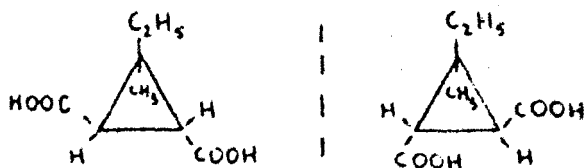
Выделилось  $2240/22400=0,10$  моль водорода. На долю фенола приходится  $0,02/2=0,01$  моль. В навеске было  $2 \cdot (0,10-0,01)=0,18$  моль гексанола.

- 10-7. Соотношение объемов водорода равно  $1,344:0,896=3:2$ . Отсюда металл в оксиде имеет валентность 3, а при растворении в кислоте отдает 2 электрона (соотношение валентностей 6:4 невероятно). Уравнение реакции:  $M_2O_3 + 3H_2 = 2M + 3H_2O$ . Было  $1,344/22,4=0,06$  моль водорода, восстановившего  $0,02$  моль оксида молекулярной массы  $3,2/0,02=160$  г/моль. Решаем уравнение:  $2M+3 \cdot 16=160$ , откуда  $M=56$ . Искомый металл — железо.



- 10-8. Полностью идентичных веществ нет, так как ни одна формула не переходит в другую при вращении в пространстве. Расщепить на оптически активные формы не удастся ни одно вещество.

Из приведенных структур одна не совпадает со своим зеркальным отображением:



Два других не имеют зеркальных изомеров.

Раздел II. ЗАДАЧИ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ТУРА ВСЕРОССИЙНОЙ  
ХИМИЧЕСКОЙ ОЛИМПИАДЫ 1983-84 уч.г.

2.1. Задачи 8 класса

8-1. В 6-ом издании "Основ химии" Д.И.Менделеев сообщает читателям о том, что открыт газ с необычными свойствами:

"К числу давно и хорошо исследованных начал воздуха ныне, благодаря замечательному исследованию, сделанному летом 1894 г...., должно причислить содержание в воздухе... недействительного - как азот - газа, который открыт благодаря наблюдениям... за плотностью азота. Газ этот донныне определялся вместе с азотом, потому что ни с водородом в эвдиометрах, ни с медью в весовом способе определения состава воздуха - он не соединяется, а потому, остается вместе с азотом. Отделен он от азота на основании того, что магний при накаливании поглощает азот, а этот газ остается непоглощенным и оказывается имеющим плотность почти в полтора раза большую, чем азот (не полимер ли это  $N_3$ )... Что это за газ, какой его состав и свойства, в какие он вступает соединения и как его назвать - еще ничего не известно, потому что самое открытие его только что произведено".

Назовите газ, о котором идет речь. Кем и как было доказано, что он содержит новый элемент? Назовите аналоги этого газа и приведите уравнения реакций, характеризующие их свойства.

8-2. В герметичный сосуд, заполненный инертным газом, помещены два фарфоровых тигля: первый с хлоратом двухвалентного металла А и второй - с порошком металла Б. Сосуд нагрели до красного каления. Давление в сосуде после охлаждения до исходной температуры стало равным начальному. После вскрытия сосуда оказалось, что тигли треснули и твердые продукты реакций перемешались. Масса смеси равна 8,96 г. Для разделения продуктов смесь обработали водой. Масса нерастворимого осадка оказалась равной 4,80 г, причем после

прокаливания в кислороде она не изменилась. При добавлении к водному раствору избытка серной кислоты выпало 4,66 г осадка.

Определите металлы А и Б.

- 8-3. 3,22 г смеси двух твердых веществ, взятых в молярном отношении 1:1, обработали небольшим избытком раствора серной кислоты. После окончания реакции образовалось 4,66 г соединения А, нерастворимого в кислотах, и растворимое в воде вещество Б. В полученный раствор вещества Б добавили оксид марганца(IV) и при этом выделилось 112 мл газа (н.у.). Если же к раствору вещества Б добавить раствор иодида калия с крахмалом, то появляется синее окрашивание.

Определите вещества А и Б, а также состав исходной смеси, если известно, что входящие в нее вещества не содержат кристаллизационную воду. Напишите уравнения указанных реакций.

- 8-4. навеску некоторого соединения массой 1,25 г растворили в двукратном избытке соляной кислоты. Половину солянокислого раствора вылили в избыток раствора щелочи, при этом никаких видимых изменений не произошло. При медленном подкислении щелочного раствора выпадает осадок. Ко второй половине солянокислого раствора прибавили эквивалентное количество нитрата серебра и получили 5,74 г осадка. Раствор над осадком окрашивает пламя в желтый цвет.

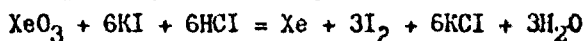
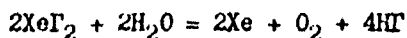
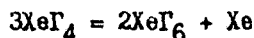
Определите состав исходного соединения и напишите уравнения указанных реакций.

#### Решение задания 8 класса:

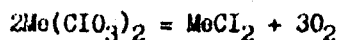
- 8-1. Д.И.Менделеев пишет об аргоне. Все инертные газы - гелий, неон, аргон, криптон, ксенон - открыты не с помощью химических реакций, а методом спектрального анализа Дх. Рамзес и У. Рамзай.

Устойчивые соединения этих элементов получены в начале 60-х годов XX века для ксенона. Это фториды  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_4$ ,  $\text{XeF}_6$ , оксиды  $\text{XeO}_3$ ,  $\text{XeO}_4$  и их производные, например, оксифторид  $\text{XeOF}_4$ .

Примеры реакций:



8-2. 1. При прокаливании хлораты металлов разлагаются:



2. Весь кислород хлората прореагировал с металлом Б (давление не изменилось). Значит, получившаяся смесь - хлорид  $\text{AsCl}_2$  и оксид металла Б.

3. По массе нерастворимого сульфата металла А (4,66 г) и разности масс сульфата и хлорида этого же металла - 0,5 г (4,66 - 4,16), а также учитывая разности молекулярных масс кислотных остатков ( $\text{SO}_4^{2-}$  и  $2\text{Cl}^-$ ) - 25, находим молекулярную массу сульфата металла А:

$$4,66 \text{ г } (\text{ASO}_4) - 0,5 \text{ г}$$

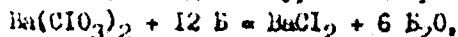
$$M(\text{ASO}_4)$$

$$M(\text{ASO}_4) = 233$$

отсюда атомная масса металла А:  $233 - 96 = 137$ .

Это барий.

4. 4,66 г  $\text{BaSO}_4$  соответствует 0,02 моль. Считая металл В одновалентным, находим по уравнению реакции:



что число молей оксида металла В равно 0,12.

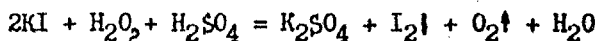
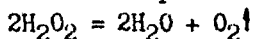
Зная массу оксида металла В, находим его молярную массу:

$$M(\text{В}_2\text{O}) = \frac{4,8 \text{ г}}{0,12 \text{ моль}} = 40 \text{ г/моль}$$

5. На долю металла в моле оксида приходится 24 г, что соответствует атомной массе, равной 12. Одновалентного металла с такой атомной массой нет.

Проведя аналогичный расчет для оксидов типа  $\text{BO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BO}_2$  и  $\text{B}_2\text{O}_5$ , находим, что условия удовлетворяют магний или титан.

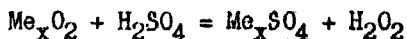
- 8-3. I. Вещество Б – пероксид водорода, так как оно разлагается при добавлении диоксида марганца и окисляет иодид калия (синее окрашивание с крахмалом):



2. По объему выделившегося кислорода находим число молей пероксида водорода:

$$\nu(\text{H}_2\text{O}_2) = 2 \nu(\text{O}_2) = \frac{2 \cdot 0,112 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 0,01 \text{ моль}$$

3. Пероксид водорода может образоваться при действии серной кислоты на пероксиды щелочных и щелочноземельных металлов по реакции:



Следовательно, в смеси могло быть 0,01 моль пероксида щелочного или щелочноземельного металла.

4. Так как образовавшийся сульфат нерастворим в кислотах, то в исходной смеси содержалось 0,01 моль пероксида щелочноземельного металла и 0,01 моль второго компонента (см. молярное соотношение), а значит, в результате реакции образовалось 0,02 моль сульфата щелочноземельного металла (вещество А). Т.е. в состав компонентов исходной смеси входит один и тот же щелочноземельный металл. Находим атомную массу щелочноземельного металла:

$$M(\text{MeO}_4) = \frac{4,66 \text{ г}}{0,02 \text{ моль}} = 233 \text{ г/моль}$$

и атомная масса  $\text{Me} = 233 - 96 = 137$ . Это барий.

5. На долю второго вещества в смеси приходится:

$$3,22 - 169 \cdot 0,01 = 1,53 \text{ г}$$

$$M(\text{BaO}_2) = 169 \text{ г/моль}$$

Молярная масса второго компонента равна:

$$\frac{1,53 \text{ г}}{0,01 \text{ моль}} = 153 \text{ г/моль},$$

что соответствует оксиду бария.

- 8-4. I. По массе хлорида серебра определяем число молей соляной кислоты, пошедшей на его образование:

$$\nu(\text{HCl}) = \nu(\text{AgCl}) = \frac{5,74 \text{ г}}{143,5 \text{ г/моль}} = 0,04 \text{ моль}$$



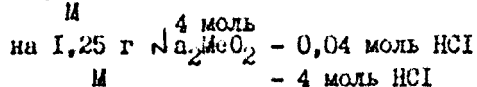
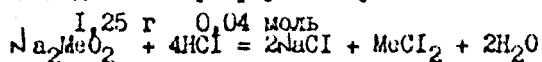
2. Значит, к исходной навеске было добавлено 0,08 моль соляной кислоты, из которых с исходным веществом прореагировало только 0,04 моль.

3. Раствор над осадком хлорида серебра содержит соединение натрия (желтое окрашивание пламени). Следовательно, в состав исходного соединения входит натрий.

4. Выделившийся при подкислении щелочного раствора осадок амфотерный гидроксид.

5. Значит, исходное вещество может представлять собой соединение типа  $\text{Na}_2\text{MeO}_2$ ,  $\text{NaMeO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{MeO}_3$ .

6. Находим молекулярную массу соединения первого типа



$\text{М} = 125$  и атомная масса неизвестного металла равна 47

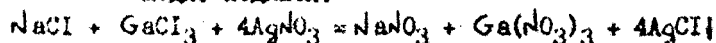
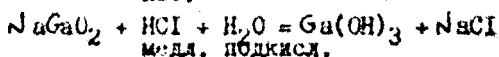
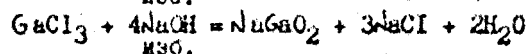
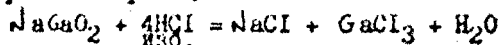
$$(125 - 16 \cdot 2 - 23 \cdot 2 = 47)$$

Двухвалентного металла с такой атомной массой нет.

7. Аналогично найденная атомная масса неизвестного металла в случае соединения второго типа равна 70. Это галлий.

8. Для соединения третьего типа атомная масса неизвестного металла равна 93,5. Четырехвалентного металла с такой атомной массой нет. Искомое вещество  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ .

Уравнения реакций:



## 2.2. Задачи 9 класса

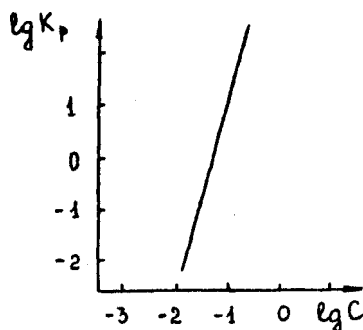
9-1. Д.И.Менделеев в "Основах химии" пишет: "...уран считается трехвалентным,  $\text{М} = 120$ , но в этом виде не отвечая периодическому закону. Я предложила удвоить его вес атома = 240".

(Примечание: "трехатомный" значит "трехвалентный"). В чем заключались затруднения химиков в определении атомной массы урана и почему Менделеев предложил его удвоить? Как и почему менялось положение урана в периодической системе?

- 9-2. В "Основах химии" Д.И.Менделеев описал следующий эксперимент: "Если взрывать смесь 2 объемов гремучего газа и 1 объема воздуха, то 1/10 часть воздуха превращается в азотную кислоту... Если же воздуха взять много, например, на 2 объема гремучего газа 4 объема воздуха, то... весь воздух после взрыва остается в первоначальном объеме и азотная кислота не образуется". Рассмотрите следующие вопросы:
- а) Какова химическая сущность описанного процесса? Приведите суммарное уравнение реакций.
  - б) Почему при увеличении количества воздуха азотная кислота не образуется?
  - в) Какова массовая доля (%) азотной кислоты в получившемся растворе, если считать, что жидкие продукты реакций полностью конденсировались?
  - г) Как изменится давление газов после окончания процесса и приведения температуры к исходной, если опыт проводить в замкнутом сосуде?
- 9-3. Вещество X растворили в воде и подвергли электролизу с инертными электродами. Газы при этом не выделялись, а по окончании электролиза оба электрода увеличили свою массу, причем привес катода был в 1,79 раза больше, чем анода, а общее изменение массы электродов равно массе взятого вещества X. Вещество Y, отделившееся на аноде, растворили в разбавленной серной кислоте и вновь подвергли электролизу. При этом на аноде выделялся кислород, а на катоде - то же вещество, что и в первом опыте, но в количестве вдвое меньшем, чем раньше. Определите, что такое X и Y, объясните результаты экспериментов.
- 9-4. 3,22 г гигроскопичного белого вещества, окрашивающего пламя в зеленый цвет, обработали концентрированной серной кислотой при слабом нагревании. После полного превращения образовалось 4,66 г соединения А, не растворимого в кис-

лотах и щелочах, и раствор Б. Постепенно из раствора Б выделяется газ В, при пропускании которого через склянку с раствором иодида калия и крахмала наблюдается синее окрашивание. Если между колбой, в которой проводилась обработка серной кислотой, и склянкой с иодидом калия поместить нагреваемую трубку с оксидом марганца (IV), то окрашивания не наблюдается. Из свежеполученного раствора Б в присутствии оксида марганца (IV) выделяется 112 мл газа (н.у). Объяснить качественные и количественные результаты опыта.

- 9-5. Химики Таджикистана разработали способ экстракции рения из растворов, полученных путем растворения руды в серной кислоте. К раствору добавляют органический комплексообразователь - сульфоксид из нефтей Джаркурганского месторождения - в бензине. Комплекс рения с сульфоксидом хорошо растворим в бензине и практически в нем не диссоциирует, а в воде комплекс практически не образуется. На рисунке приведен график зависимости логарифма коэффициента распределения рения  $K_p$  между бензиновой и водной фазами от логарифма концентрации сульфоксида  $C$ . В каком молярном отношении связаны в комплексе рений и сульфоксид? (Коэффициент распределения есть отношение равновесных концентраций рения в бензиновой и водной фазах). Что Вам известно об истории открытия этого элемента?



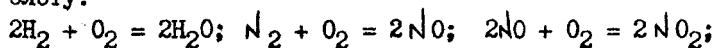
9-6. Кислота разлагается при нагревании, превращаясь в смесь двух простых газов в объемном отношении 1:3. Соль этой кислоты превращается в смесь этих же газов в объемном отношении 1:1. Назовите кислоту и ее соль.

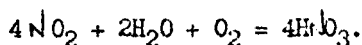
9-7. Советскими учеными было предсказано существование изотопа  ${}^8\text{He}$ , который затем был синтезирован экспериментально. Этот изотоп подвергается последовательно радиоактивному распаду с освобождением одной альфа-частицы и двух бета-частиц. Как должно измениться давление в сосуде с  ${}^8\text{He}$  после его полного радиоактивного распада? В чем уникальность этого изотопа?

Решение задания 9 класса:

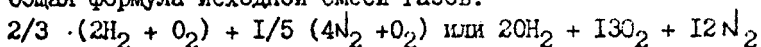
9-1. Трудность заключалась в том, что не были известны летучие соединения урана, в помощью которых, по упругости паров, можно было бы определить атомную массу, исходя из молекулярной массы соединения. Первоначально уран был помещен Менделеевым в третью группу (на основании неверно определенной атомной массы и валентности, принятой равной трем). Но физические (плотность металла) и химические (отсутствие амфотерности оксидов и гидроксидов) свойства не согласовывались с этим положением. Кроме того, при этом не было места для индия, свойства которого соответствовали его положению в третьей группе. Удвоение атомной массы позволило перенести уран в шестую группу, причем первоначально это было сделано без дополнительных экспериментальных данных. В современном варианте таблицы уран помещен в семейство актиноидов, в соответствии с данными о заполнении электронных уровней, и, таким образом, формально, он вновь вернулся в третью группу.

9-2. а) Энергия, выделяемая при сгорании гремучего газа, расходуется на поддержание эндотермической реакции и синтеза монооксида азота, который далее превращается в азотную кислоту:



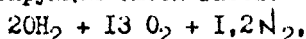


Общая формула исходной смеси газов:

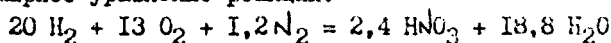


(Учитывая точность, с которой описан опыт, можно считать, что 1/5 часть воздуха - кислород, а 4/5 части - азот).

Так как в азотную кислоту превращается 1/10 часть азота, то состав реагирующей смеси газов:



а суммарное уравнение реакции:



Мы считали при этом, что слова о расходовании 1/10 части воздуха относятся только к азоту. Если считать, что кислорода воздуха, как и азота, расходуется 1/10 часть, возникает противоречие: азота в этом случае будет расходоваться не 1/10 часть, а ровно в 10 раз меньше.

б) Введение избытка балластного газа приводит к снижению температуры смеси до такого уровня, что оксид азота не образуется.

в) Определение массовой доли кислоты в растворе:

$$\frac{2,4 \cdot 6,3}{2,4 \cdot 6,3 + 18,8 \cdot 18} \cdot 100\% = 31\%$$

г) Определение давления в сосуде:

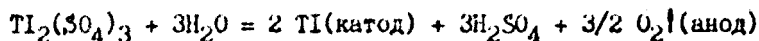
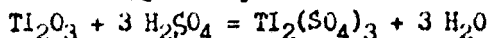
Начальный объем газовой смеси  $20\text{H}_2 + 13\text{O}_2 + 12\text{N}_2$  примем за 45 частей. После реакции осталось  $12 - 1,2 = 10,8$  частей азота. Давление в сосуде уменьшится в  $45 : 10,8 = 4,2$  раза, без учета объема жидких продуктов и давления их паров.

Твердый продукт, выделившийся на катоде, может быть только металлом. Осаждение металла на катоде во втором опыте свидетельствует о том, что в состав анодного осадка также входит металл, т.е. во время первого опыта шел процесс анодного окисления содержащихся в растворе ионов металла с образованием нерастворимого продукта (скорее всего, оксида). По условию, в одной части оксида содержится  $1,79/2 = 0,895$  частей металла) если считать, что У - оксид).

Если валентность металла в X равна А, а в У равна В, то при восстановлении на катоде в первом опыте выделяется  $I/A$  моль металла, а на аноде окисляется  $I/(B-A)$  моль металла, поэтому  $(B-A)/A = 2$ , отсюда  $B/A = 3$ , т.е. У - оксид трех- или шестивалентного металла. Найдём его эквивалент:

$$\frac{0,895}{0,105} = \frac{X}{8}, \text{ т.е. } X = 204,6 / 3$$

Значит, металл в У трехвалентен (поскольку элементы с атомной массой 409 не существуют), а в X одновалентен. Это таллий, X - соединение таллия, У -  $Tl_2O_3$ . Вариант  $Tl(OH)$  не подходит, т.к. тогда эквивалент металла в У равен  $434,7/3$ , что не соответствует реальным величинам. Итак, во втором опыте шли следующие процессы:



Определим состав X. Поскольку масса взятого вещества X равна массе образовавшегося  $Tl$  и  $Tl_2O_3$ , их мольное отношение 4:1, X - это  $Tl_2O$ . Итак,  $Tl_2O + H_2O = 2 TlOH = 4 Tl$  (катод) +  $Tl_2O_3$  (анод) +  $3H_2O$ . Образование оксида таллия (III) на аноде в первом опыте и кислорода во втором связано с нерастворимостью оксида таллия в щелочах и с изменением окислительных свойств  $Tl^{3+}$  в кислой и щелочной средах: в щелочной среде они выражены слабее.

- 9-4. Выделение  $I_2$  указывает на то, что газ имеет окислительные свойства. Этот газ по условию исчезает в присутствии  $MnO_2$ . Такими свойствами обладает озон. Раствор Б разлагается в присутствии  $MnO_2$ , что указывает на присутствие в нем  $H_2O_2$ . Последний образуется при действии серной кислоты на пероксид металла. Поскольку образуется нерастворимый сульфат, это может быть пероксид бария или стронция. Окрашивание пламени в зеленый цвет указывает на пероксид бария. Расчет, исходя из данного количества вещества, если считать, что это чистый пероксид бария, показывает, что исходное вещество смесь, содержащая, однако, лишь один катион, барий, например, смесь  $BaO_2$  и  $BaO$  или  $BaBO_3$ . Исходя из объема выделившегося в присутствии  $MnO_2$  газа, можно рассчитать

количество  $\text{BaO}_2$  в смеси: 1,69 г. Тогда остальное  $\text{BaX}$ , масса которого 1,58, что соответствует  $\text{BaO}$ . Если смесь тройная и т.д., то эта часть задачи становится неопределенной. При рассмотрении качественных результатов опытов следует иметь в виду, что  $\text{H}_2\text{O}_2$  в присутствии серной кислоты разлагается частично с образованием озона. Последний в присутствии нагретого оксида марганца IV превращается в кислород.

- 9-5. После установления равновесия отношение концентраций компонентов в реакции образования комплекса описывается выражением для константы равновесия:

$$K = \frac{[\text{ReC}_n]}{[\text{Re}][\text{C}]^n} \quad \begin{array}{l} \text{Здесь C - сульфоксид,} \\ \text{ReC}_n - \text{условная формула комплекса} \end{array}$$

Коэффициент распределения

$$K_p = \frac{[\text{ReC}_n]_{\text{бензин}}}{[\text{Re}]_{\text{вода}}} = K [\text{C}]^n \text{ или } \lg K_p = \lg K + n \lg [\text{C}]$$

Таким образом, тангенс угла наклона графика, равный 4, непосредственно дает сольватное число (или координационное число, или стехиометрический коэффициент), которое важно знать для подбора оптимальной концентрации экстрагента при проведении технологического процесса. Конкретная форма, в которой находится  $\text{Re}$  (в данном случае - перренат  $\text{KReO}_4$ ) для решения не существенна. Рений был предсказан как эксамарганец. Открыт Ноддаком и Такке в 1925 г.

- 9-6. Все простые газы образуются легкими элементами (кроме инертных, которые не соответствуют условию задачи). Поскольку они образуются из кислоты, одним из них должен быть водород, причем второй должен содержаться в таком количестве, чтобы при разложении его образовалось по объему в 3 раза больше, чем водорода. Этому условию отвечает азотистоводородная кислота  $\text{HN}_3$ . Соль тоже должна содержать только эти два элемента. Соль аммония не подходит (она не разлагается с образованием только указанных простых веществ, т.к. аммиак не обладает достаточно сильным восстанови -

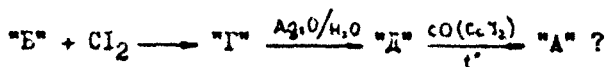
тельными свойствами. Условия задачи отвечает соль гидразина  $N_2H_4 \cdot HN_3$ , которая действительно разлагается на простые вещества.

- 9-7. При последовательном распаде  $^8\text{He}$  с образованием одной альфа и двух бета-частиц, в соответствии с зарядами и массами этих частиц, образуется обычный  $^4\text{He}$ , причем его образуется в 2 раза больше, чем было исходного  $^8\text{He}$ . Таким образом, давление в сосуде возросло бы в 2 раза. Уникальность изотопа  $^8\text{He}$  в том, что в его ядрах количество нейтронов в 3 раза больше, чем протонов. У всех других элементов числа протонов и нейтронов в ядре гораздо ближе.

### 2.3. Задачи 10 класса

- 10-1. Перечислите, каким изменениям подвергалась таблица Д.И. Менделеева за годы, прошедшие после ее создания.

- 10-2. При нагревании некоторой органической кислоты "А" с избытком твердого гидроксида натрия образуется газ "Б". При сжигании "А" в кислороде образуется газ "В", плотность которого при н.у. в 2,74 раза больше, чем газа "Б". Что может представлять собой вещество "А"? Как изменится Ваш ответ, если "А" можно получить путем следующих превращений:



Назовите "Б", "В", "Г", "Д".

- 10-3. Вещество "Х" растворили в воде и подвергли электролизу с инертными электродами. Газы при этом не выделялись, а по окончании электролиза оба электрода увеличили свою массу, причем привес катода был в 1,79 раза больше, чем анода, а общее изменение массы электродов равно массе взятого вещества "Х". Вещество "У", отложившееся на аноде, растворили в разбавленной серной кислоте и вновь подвергли электролизу; при этом на аноде выделялся кислород, а на катоде — то же вещество, что и в первом опыте, но вдвое меньшим количеством. Определите, что такое "Х" и "У", объясните результаты экспериментов.



- 10-4. Имеется смесь эквимоллярных количеств углеводородов с открытой цепью; плотность смеси при н.у. равна 1,28 г/л. При смешении некоторого количества этой смеси с равным объемом  $\text{H}_2$  и выдерживании до окончания происходящих реакций давление изменяется в три раза (при н.у.). Определите состав исходной смеси.
- 10-5. В 1900 г. немецкий ученый Гомберг реакцией трифенилметилхлорида с цинком получил бесцветное вещество, при исследовании которого Иммидином был обнаружен интересный эффект. Желтая окраска раствора этого вещества в бензоле исчезла при энергичном встряхивании на воздухе, однако после окончания встряхивания через некоторое время появлялась вновь. Такие изменения можно было наблюдать несколько раз подряд. Как, по-вашему, можно объяснить это явление?
- 10-6. Обнаружено, что при выдерживании раствора 2,4,6-тринитроанизола  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OCH}_3$  в этаноле и 2,4,6-тринитрофенетола  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OC}_2\text{H}_5$  в метаноле в присутствии каталитических количеств соответствующих алкоколятов образуются смеси одинакового качественного, но разного количественного состава. При изучении механизма этих процессов было экспериментально показано, что в обоих случаях образуется одно и то же промежуточное соединение. Предложите возможный вариант структуры этого соединения и механизма реакций. Какие будут различия количественного состава обоих растворов?
- 10-7. В сосуд, содержащий оксид углерода (II), ввели некоторое количество водорода. Образовавшуюся смесь газов нагрели и пропустили над катализатором. По окончании реакций продукты собрали и привели к нормальным условиям. Оказалось, что объем газовой смеси, состоящей из предельных углеводородов и водорода, составил "А" литров, а масса сконденсировавшейся жидкости - воды - "Б" г. Определите количественный состав исходной смеси.

Ю-8. Кристаллогидраты "А" и "Б" имеют одинаковый качественный состав. Твердые продукты после прокаливания равных количеств "А" и "Б" растворили в воде. Оба раствора реагируют с эквивалентным количеством раствора сульфата марганца с образованием одинаковых количеств одного и того же осадка "В", частично растворимого в кислотах, но не в щелочах (при действии кислот газы не выделяются). Полученный фильтрат испаряется без остатка. Понижение температуры прокаливания при повторении опыта (потеря массы для обоих веществ составляет 45%) приводит к образованию разных осадков, один из которых нерастворим в разбавленной серной кислоте, а другой при стоянии на воздухе превращается в первый. Фильтрат также испаряется без остатка.

Определите состав кристаллогидратов, считая, что ошибка при взвешивании осадков была не более 1,0%.

#### Решение задания Ю класса:

Ю-1. Открытие благородных газов.

Открытие лантаноидов (в одну клетку с лантаном).

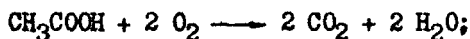
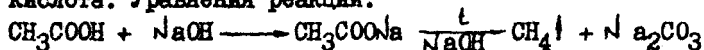
Открытие элементов и заполнение пустых клеток таблицы.

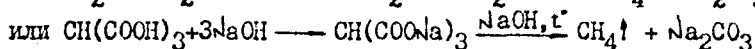
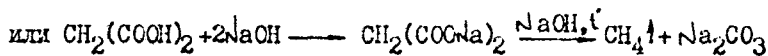
Открытие трансурановых элементов.

Изменение мест некоторых элементов в таблице (водород, уран и т.д.).

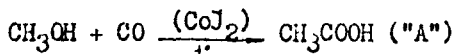
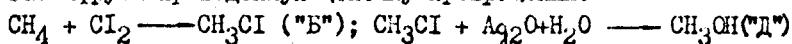
Создание длиннопериодной формы таблицы в соответствии с типом элементов (s, p, d, f) - после появления квантово-механического описания структуры атома.

Ю-2. Поскольку кислота органическая, при ее сгорании получается углекислый газ "В". Следовательно, молярная масса газа "В" равна  $44: 2,74 = 16$  г/моль. Этой молярной массе соответствует газ метан, получающийся при декарбоксилировании кислоты "А". Таким образом, веществом "А" могут быть: уксусная кислота, малоновая кислота, метантрикарбоновая кислота. Уравнения реакций:





Расшифруем приведенную цепочку превращений:



Таким образом, "А" - это уксусная кислота.

Ю-3. Твердый продукт, выделившийся на катоде, может быть только металлом. Осаждение металла на катоде во втором опыте свидетельствует о том, что в состав анодного осадка также входит металл, т.е. во время первого опыта шел процесс анодного окисления содержащихся в растворе ионов металла с образованием нерастворимого продукта (скорее всего, оксида). Пусть валентность металла в оксиде "у" равна "А", тогда его формула  $\text{Me}_2\text{O}_a$ .

Обозначим:  $M_{\text{Me}_2\text{O}_a} = M$ ;  $p_{\text{Me}_2\text{O}_a} = p$ ;  $m_{\text{Me}_2\text{O}_a} = m$ ,

$p_2$  и  $m_2$  - количество и масса металла, выделившегося на катоде в первом опыте;

$p_3$  и  $m_3$  - количество и масса металла, выделившегося на катоде во втором опыте.

Тогда по условию:  $m_2 = 1,79m_1$ ;  $p_2 = 2p_1$ .

Поскольку весь содержащийся в  $\text{Me}_2\text{O}_a$  металл во втором опыте отложился на катоде, то  $p_3 = 2p_1$ .

Отсюда:  $n_2 = 2 \cdot 2 \cdot n_1 = 4p_1$ ;  $m_2 = p_2 \cdot A_r = 4p \cdot A_r$ ;

$$M_I = 2A_r + 16a; \quad m_I = p_I(2A_r + 16a);$$

$$4p_I \cdot A_r = 1,79p_I(2A_r + 16a);$$

$$4A_r = 3,58A_r + 28,64a; \quad 0,42A_r = 28,64a;$$

$$A_r = \frac{28,64}{0,42} \cdot a = 68,19a$$

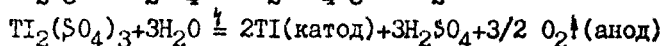
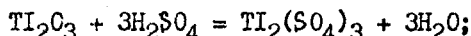
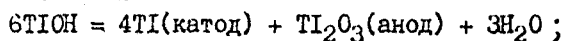
Случаям  $a=1$ ,  $a=2$ ,  $a \geq 4$  реальные металлы не соответствуют.

Итак,  $a=3$ ,  $A=204,57$ , металл - таллий (для него истинное значение  $A = 204,4$ ), на аноде в первом опыте отложился оксид  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ . Определим вещество "Х". Поскольку масса взятого "Х" равна массе образовавшихся  $\text{Tl}$  и  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ , а молярное

соотношение  $Tl : Tl_2O_3 = 4:1$ , то состав "X" будет  
 $(4Tl + 2 Tl) : 30 = 6 Tl : 30 = 2Tl : 10$ .

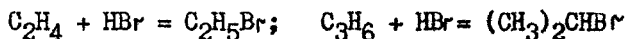
Значит, "X" - это  $Tl_2O$ .

Реакции:  $Tl_2O + H_2O = 2 TlOH$

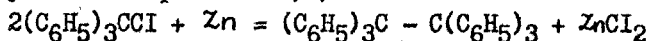


10-4. Средняя молярная масса смеси равна  $1,28 \cdot 22,4 = 28,67$  г/моль. Молярная масса углеводородов выражается числом, близким к целому. Поэтому число компонентов должно быть таким, чтобы, умножив его на 28,67, мы получили бы число, близкое к целому. Это реализуется при  $n=3$  ( $28,67 \cdot 3 = 86,01$ ),  $n=6$  и т.д. Однако, при  $n=6$  и более нельзя подобрать 6 различных газообразных углеводородов с плотностью при н.у. менее 1,34 г/л. Значит, число компонентов смеси равно 3, а сумма их молярных масс равна 86,01 г, единственно возможным является состав смеси  $6C : 14H$ .

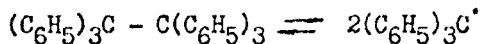
В результате реакции непредельных углеводородов с  $HBr$  образуются жидкие при н.у. бромиды. Поэтому в газовой фазе после завершения реакции может находиться либо 1 моль алкана и 1 моль  $HBr$ , либо 2 моль углеводородов. В последнем случае одно из веществ должно присоединить 3 моль  $HBr$ . Для этого оно должно содержать не менее 4-х атомов углерода, но тогда два других компонента - метан, и смесь не эквимольная. Значит,  $HBr$  был в избытке, и прореагировавшие углеводороды - алкены. Условия удовлетворяют:  $C_2H_4$  и  $C_3H_6$ ; тогда алкан - метан.



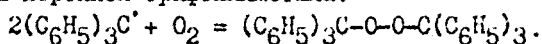
10-5. Реакцией трифенилметилхлорида с цинком Гомберг пытался получить гексафенилэтан /1/:



Изучение полученного соединения дало основание предположить, что в растворе оно диссоциирует с образованием трифенилметильных радикалов:

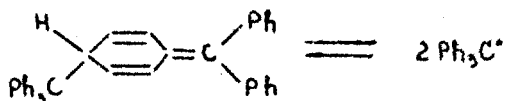


Впоследствии было экспериментально доказано, что эти радикалы действительно образуются и что именно они придают раствору желтую окраску. Их повышенная устойчивость, (а значит - повышенная легкость образования) вызвана эффективной делокализацией неспаренного электрона за счет сопряжения р-орбитали центрального атома углерода с  $\pi$ -системами трех бензольных колец. Будучи весьма реакционноспособными, радикалы легко реагируют с кислородом воздуха с образованием бесцветной перекиси трифенилметила:



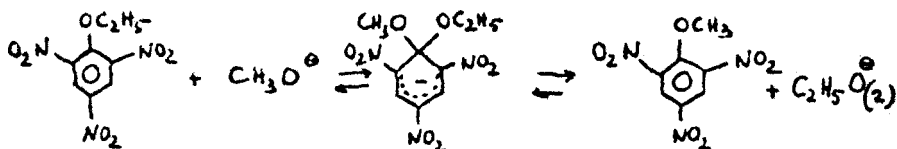
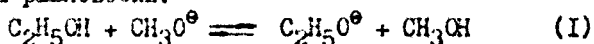
Этим объясняется обесцвечивание раствора при его встряхивании на воздухе. За счет увеличения поверхности раздела раствор-воздух скорость растворения кислорода и скорость реакции окисления возрастают, в результате чего концентрации медленно образующихся радикалов падает и окраска пропадает. Факт появления окраски после уменьшения скорости подачи кислорода означает, что диссоциация на радикалы идет медленнее, чем их окисление при взбалтывании, но быстрее реакции их окисления, когда раствор находится в покое. В последнем случае в нем накапливаются радикалы и раствор окрашивается. Эффект можно наблюдать несколько раз подряд до полного израсходования вещества или кислорода.

Относительно недавно было установлено, что димер трифенилметильных радикалов представляет собой не гексафенилэтан, а соединение другого строения:



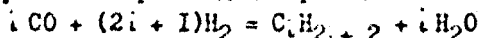
Найдено, что при 20°C в бензоле  $K_{\text{дисс}} = 2 \cdot 10^{-4}$ , т.е. радикалов в равновесной смеси содержится немного. Гексафенилэтан при их димеризации не образуется потому, что в его молекулах пространственное напряжение было бы слишком велико.

10-6. Образование смесей одинакового состава означает, что реакция состоит в обмене группы  $-\text{OC}_2\text{H}_5$  на группу  $-\text{OCH}_3$ . Катализ алкоголятами и образование одного и того же промежуточного продукта свидетельствуют в пользу промежуточного вещества (1). Механизм реакции, очевидно, состоит в нуклеофильной атаке алкоксидиона на атом углерода ароматического кольца, связанный с кислородом, в результате чего образуется ион I. Этот ион может распадаться либо на 2,4,6-тринитрофенол и  $\text{CH}_3\text{O}^\ominus$ , либо на 2,4,6-тринитроанизол и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^\ominus$ . Различное соотношение тринитрофенола и тринитроанизола в двух растворителях обусловлено существованием системы равновесий:



При большом избытке этанола равновесие (I) смещено вправо, т.е. в растворе этилат-ионов больше, чем метилат-ионов: вследствие этого равновесие (2) окисляется смещением влево. Итак, в этаноле будет выше содержание тринитрофенола, а в метаноле - тринитроанизола.

10-7. Уравнение происходящих реакций:



Судя по тому, что среди продуктов реакции отсутствует  $\text{CO}$ , все реакции прошли до конца. Отсутствие в составе жидких при н.у. продуктов реакции углеводородов означает, что по массе образовавшейся воды можно рассчитать количество  $\text{CO}$ , находящегося в сосуде. Оно равно  $\frac{b}{16}$  моль.

Пусть количество  $\text{CO}$ , образующего при реакции углеводород  $\text{CH}_{2i+2}$ , равно  $n_i$  моль. Тогда в соответствии с уравнением реакции с  $n_i$  моль  $\text{CO}$  прореагирует  $(2 + \frac{1}{i}) \cdot n_i$  моль водорода, а всего вступило в реакцию  $\sum (2 + \frac{1}{i}) n_i = (2 \sum n_i + \sum \frac{n_i}{i})$  моль  $\text{H}_2$ . Очевидно, что  $\sum n_i = n_{\text{CO}} = \frac{b}{16}$ .

С другой стороны,  $\sum \frac{n_i}{1} = \sum n_{c,n_{i-1}}$  - в соответствии с уравнением реакции.

"А" л смеси газообразных продуктов составляет  $\frac{A}{22,4}$  моль. В их составе  $\sum n_{c,n_{i-2}}$  моль углеводов и избыточный водород. Тогда количество водорода, находящегося в сосуде, равно  $(\frac{A}{22,4} + \frac{B}{9})$  моль.

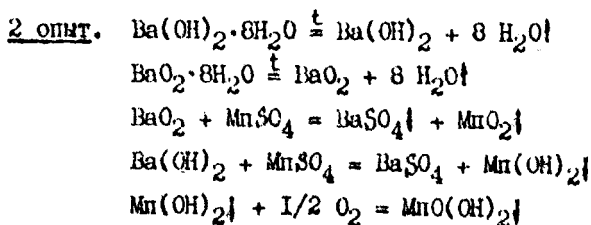
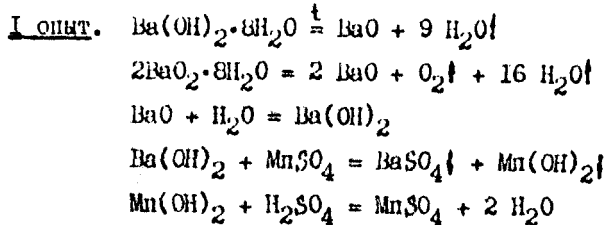
10-8. Поскольку образование осадка "В" сопровождается осаждением всех ионов, а сам "В" лишь частично растворим в разбавленной серной кислоте, в его составе должен быть сульфат щелочноземельного металла (бария или стронция), нерастворимого в кислотах и щелочах; сульфат свинца не подходит. Поэтому растворимая в кислотах часть осадка содержит  $Mg^{2+}$  и анион, находившийся в продуктах прокалывания "А" и "В". Таким анионом может быть:  $OH^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $S^{2-}$ , но лишь сульфиды бария, стронция, а также их гидроксиды растворимы в воде. Поскольку при обработке осадка серной кислотой газ не выделялся, в составе "В" не может находиться сульфид.

Оксид бария или стронция мог получиться при прокалывании нитрата, карбоната, гидроксида, пероксида и т.д., опыт № 1. При умеренном нагревании отщепляется лишь кристаллизационная вода, опыт № 2.

Из условия нерастворимости одного из осадков, полученных во втором опыте, в разбавленной серной кислоте, следует, что в нем содержится нерастворимое в разбавленной серной кислоте соединение марганца. Таким соединением, получаемым в данных условиях, является  $MnO_2$ . Единственным соединением, способным окислить  $Mn^{2+}$  до  $MnO_2$ , не оставляя в растворе никаких ионов, является пероксид. Значит, одно из соединений -  $MeO_2 \cdot nH_2O$ , а другое, обладающее близкой молярной массой и тем же качественным составом -  $Me(OH)_2 \cdot nH_2O$ . Здесь металлом является барий или стронций. Определим  $Me$  и  $n$ , воспользовавшись тем, что  $Me(OH)_2 \cdot nH_2O$  в процессе превращения в  $Me(H)_2$  теряет 45% своей массы.

Тогда  $(A + 34) / (A + 34 + 18n) = 0,55$ , откуда  $n = 0,046(A + 34)$ . Возможны два варианта:  $A = 137 (Me = Ba)$  и  $A = 88 (Me = Sr)$ . Для первого из них  $n = 7,9$ , а для второго  $n = 5,6$ .

Наиболее вероятен вариант  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .  
Уравнения реакций:





РАЗДЕЛ III. ЗАДАЧИ МЕЖДУНАРОДНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ОЛИМПИАДЫ 1984 г.

3.1.1. Неорганическая химия

Задание I

А.

Углерод имеет два стабильных изотопа:  $^{12}\text{C}$  /98,90 атомных %/ и  $^{13}\text{C}$  /1,10 атомных %/. Кроме того, он содержит небольшую долю радиоактивного изотопа  $^{14}\text{C}$  с периодом полураспада  $t_{1/2} = 5730$  лет, который образуется в атмосфере Земли за счет космического излучения в виде  $\text{CO}_2$  и смешивается с изотопами  $^{12}\text{C}$  и  $^{13}\text{C}$  в результате круговорота в природе диоксида углерода.

Скорость распада радиоактивного  $^{14}\text{C}$  выражается следующим уравнением:

$$\text{скорость распада} = -\frac{dN}{dt} = \lambda \cdot N \quad /1/$$

где:  $N$  - число атомов изотопа  $^{14}\text{C}$  ;

$t$  - время;

$\lambda$  - постоянная /константа/ радиоактивного распада.

Интегрируя уравнение /1/ получаем известную зависимость /2/ для радиоактивного распада:

$$N = N_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad /2/, \quad \text{где } N_0 - \text{число атомов } ^{14}\text{C} \text{ при времени } t = 0.$$

а/. Как запишется математическое соотношение между величинами  $\lambda$  и  $t_{1/2}$  /период полураспада/ ?

б/. Известно, что углерод, участвующий в круговороте  $\text{CO}_2$  в природе, имеет 13,6 распадов в минуту на 1 грамм углерода. При отмирании растительных материалов /деревьев, например/, последние перестают участвовать в природном круговороте  $\text{CO}_2$ , в результате чего скорость распада углерода соответственно уменьшается.

В 1963 году было проведено измерение скорости распада углерода в двух кусках дерева корабля викингов, она составила 12,0 распадов в минуту на 1 грамм углерода. В каком году бы-

ло срублено дерево, из которого скандинавы-викинги построили свой корабль ?

в/. Принимая, что погрешность измерения скорости распада углерода /имеется в виду  $12,0$  распадов в минуту на  $1$  г углерода/ равна  $\pm 0,2$  , определите погрешность в определении возраста дерева / п.б /.

г/. Каково соотношение изотопов  $^{12}\text{C}$  /  $^{14}\text{C}$  в углероде, участвующем в природном круговороте  $\text{CO}_2$  ?

Примите  $1$  год =  $365$  дням.

Б.

Элементы стронций и рубидий состоят из следующих изотопов:

Стронций:

$0,56\%$   $^{84}\text{Sr}$  ;  $9,86\%$   $^{86}\text{Sr}$  ;  $7,00\%$   $^{87}\text{Sr}$  ;  $82,58\%$   $^{88}\text{Sr}$  .

Все эти изотопы – стабильные.

Рубидий:

$72,17\%$   $^{85}\text{Rb}$  /стабильный изотоп/.

$27,83\%$   $^{87}\text{Rb}$  /радиоактивный,  $t_{1/2} = 4,7 \cdot 10^{10}$  лет/.

Радиоактивный распад  $^{87}\text{Rb}$  ведет к образованию  $^{87}\text{Sr}$  .

В Гренландии имеется гнейс /кристаллический сланец гранитоидного состава/, который содержит немного стронция и рубидия.

а/. Какое соотношение /уравнение/ описывает зависимость образования  $^{87}\text{Sr}$  из  $^{87}\text{Rb}$  во времени ?

б/. Учитывая, что из масс-спектрометрических данных известно соотношение  $^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$  и изотопное соотношение  $^{87}\text{Rb} / ^{86}\text{Sr}$  для гренландского гнейса, определите математическую зависимость, на основании которой можно рассчитать возраст гнейса.

## Задание 2

В конце прошлого столетия Людвиг Монд обнаружил, что порошкообразный никель реагирует с монооксидом углерода, образуя тетракарбонил никеля  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  – бесцветную, легколетучую жидкость. Состав тетракарбонила никеля можно объяснить используя правило, согласно которому наиболее устойчивой электронной конфигурацией яв-

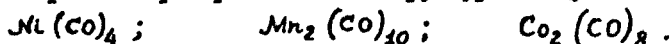
ляется конфигурация типа благородных газов /"правило восемнадцати электронов"/.

а/. Примените это правило для определения состава и записи формул бинарных карбониллов железа и хрома.

б/. Какую формулу можно записать на основании указанного правила об устойчивости электронной оболочки благородного газа для простейшего нитрозил-производного хрома  $\text{Cr}^\circ$ ?

в/. Объясните, почему  $\text{Mn}^\circ$  и  $\text{Co}^\circ$  не образуют одноядерных карбонильных комплексов типа  $\text{M}(\text{CO})_x$ , где М – металл, а образуют соединения со связями М – М /металл-металл/?

г/. Изобразите пространственные структуры следующих соединений:



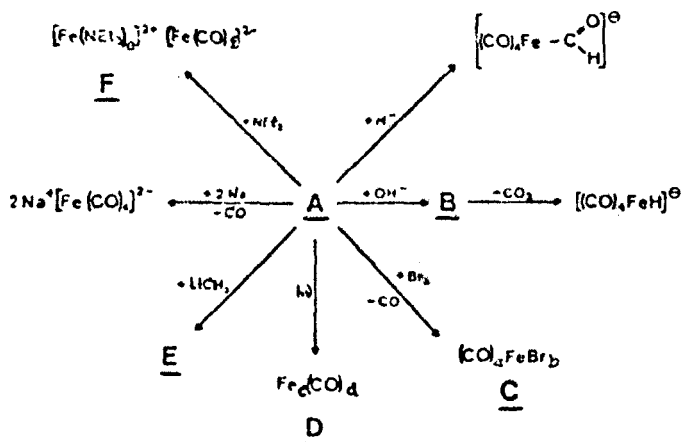
д/. Укажите, диамагнитны или парамагнитны комплексы  $\text{V}(\text{CO})_6$  и те, которые были указаны в пп. а/ и г/.

е/. Объясните, почему лиганды CO в металл-карбонильных комплексах связаны с металлом прочнее, чем в комплексах с бораном /например,  $\text{R}_3\text{B}-\text{CO}$ , где R – алкил/, в которых они связаны с атомом бора?

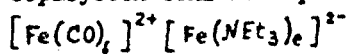
ж/. Используя приводимую ниже схему реакций, определите состав и структуру всех комплексных соединений от A до F с учетом того, что:

- для C определен состав: C – 14,75 %, а Br – 48,90 %;
- D содержит 30,70 % Fe, а его молярная масса равна 363,8;
- при синтезе F триэтиламин берется в избытке, причем F содержит 57,82 % углерода и 10,11 % азота.

Et = этил ( $C_2H_5$ )



а/. Почему при реакции диспропорционирования /  $A \rightarrow F$  , вопрос "х" / не образуется соль-изомерное соединение



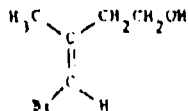
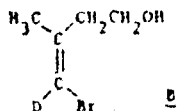
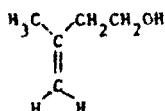
и/. Правило устойчивости электронной конфигурации типа благородных газов может быть применено и для определения структуры соединения, образующегося из хрома и паров бензола. Изобразите структурную формулу этого соединения.

Какой, по-Вашему, комплекс образуется при реакции железного порошка с циклопентадиеном ? Запишите уравнение этой реакции и изобразите структурную формулу полученного соединения.

### 3.1.2. Органическая химия

#### Задание I

Один из двух метиленовых протонов при двойной связи в А был замещен дейтерием. Бромирование и последующее дегидробромирование дают дейтерированный олефин В и недейтерированный олефин С.



Какая конфигурация следует для моно-дейтерированного A из приведенных продуктов реакции ? Напишите уравнения реакций и дайте обоснование, почему образуется только соединения B и C.

Приведите способ, по которому можно стереоселективно получить в метиленовой группе моно-дейтерированное A.

## Задание 2

Технически важный углеводород A, содержащий 5 атомов углерода в молекуле, выделяется из первой фракции при перегонке продуктов пиролиза бензина за счет димеризации. Это достигается следующим способом. Фракцию углеводородов C-5 нагревают под давлением при 140-150°C либо выдерживают ее несколько часов при 100°C, после чего производят перегонку в вакууме. При нагревании остатка выше 200°C отгоняется углеводород A.

Взаимодействие углеводорода A с налуксусной /пероксоуксусной/ кислотой в нейтральных условиях /в присутствии ацетата натрия/ при 20°C в дихлорметане приводит к продукту B.

При обработке B водным раствором карбоната натрия образуются вещества C и D, имеющих молекулярную формулу  $C_5H_8O_2$ .

Основной продукт C содержит в молекуле 3 типа структурноразличных атомов углерода; он хирален.

В молекуле другого продукта, образующегося в меньшем количестве, все 5 атомов углерода структурно различны.

а/. Приведите уравнения всех реакций.

б/. Изобразите формулы веществ A, B, C, D с учетом их стереохимии.

в/. Укажите название реакции, на которой основан вышеописанный способ выделения углеводорода A.

г/. Какие стереохимические правила применимы для данной реакции димеризации ?

д/. Изобразите структуру продукта димеризации.

е/. Приведите механизм образования C и D из B.

ж/. Какого типа изомерами являются C и D ?

- з/. Сколько стереоизомеров С и Д может в принципе существовать ?  
Объясните стереохимические отношения этих изомеров и приведите их пространственные формулы.

### 3.1.3. Физическая химия

#### Задание 1

Слабая кислота, имеющая общую концентрацию  $2,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л растворена в буферной смеси, имеющей  $\text{pH} = 8,8$ . Анион  $\text{A}^-$  этой кислоты имеет окраску, причем молярный десятичный коэффициент светопоглощения  $\epsilon = 2,1 \cdot 10^4 \text{ см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ . Раствор, толщина слоя которого  $l = 1,0 \text{ см}$  поглощает 60 % проходящего света интенсивностью  $I_0$ .

- а/. Запишите уравнение, связывающее светопоглощение  $\epsilon$  и толщину слоя раствора  $l$ .
- б/. Рассчитайте концентрацию аниона кислоты  $\text{A}^-$  в буферном растворе.
- в/. Рассчитайте значение  $\text{pK}_a$  кислоты /  $K_a$  – константа диссоциации кислоты /.

#### Задание 2

$15 \text{ см}^3$  газообразного углеводорода смешивают со  $120 \text{ см}^3$  кислорода и поджигают. После прохождения реакции, образовавшиеся газы взбалтывают с концентрированным раствором  $\text{KOH}$ . При этом одна часть газов поглощается и остается  $67,5 \text{ см}^3$  газа /при тех же температуре и давлении, что и первоначальная смесь/.

Какой состав оставшегося после взаимодействия газа ? Обоснуйте Ваш ответ.

Насколько велико общее изменение массы веществ на моль углеводорода  $\text{C}_x\text{H}_y$  в случае его полного сгорания ?

Определите химическую формулу углеводорода, использованного в опыте и приведите Ваши расчеты.

### 3.1.4. Биохимия

#### Задание 1

Дезоксирибонуклеиновая кислота представляет собой генетическую программу всех живых существ. У человека эта программа подразделяется на 23 хромосомы.

- а/. Вычислите вес ДНК в граммах, представив себе, что она простирается от Земли до Луны / 340.000 км /. Масса 1.000 пар нуклеотидов принимается равной  $10^{-18}$  г, а одна пара нуклеотидных оснований имеет длину 0,34 нм.
- б/. Рассчитайте, сколько пар нуклеотидов в ДНК человека находится в половине набора хромосом.  
Человеческий организм может синтезировать около 50.000 различных протеинов, которые в среднем имеют длину порядка 300 аминокислот. Примерно 2 % ДНК являются кодом для протеинов.
- в/. ДНК бактериофага М 13 имеет следующий состав нуклеотидных оснований:
- А: 23,      Т: 36,      Г: 21,      С: 20 мольных процентов
- Что дает эта информация для определения структуры ДНК ?

## Задание 2

С помощью химических и ферментативных методов можно установить последовательность аминокислот в пептиде. Пептид, о котором в задаче идет речь, является естественным болеутоляющим веществом в чело-

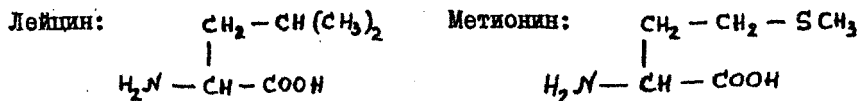
веческом организме.

- Кислотный гидролиз пептида 6 М HCl при  $110^{\circ}\text{C}$  показал, что он содержит глицин, лейцин и ароматические аминокислоты: фенилаланин и тирозин в соотношении 2 : 1 : 1 : 1 .
- Реакция этого пептида с 2,4 динитрофторбензолом /ДНФБ/, последующий гидролиз и хроматографический анализ продуктов показали, что образуется производное тирозина.
- Частичный гидролиз с помощью химотрипсина позволил обнаружить лейцин, тирозин и короткий пептид. Гидролиз этого пептида дал глицин и фенилаланин в соотношении 2 : 1 . Химотрипсин расщепляет пептид по ароматическим аминокислотам.

Установите последовательность аминокислот из приведенных данных. Знаете ли Вы тривиальное название этого пентапептида ?

Напишите структурную формулу ДНФБ и дансил-производного тирозина. Какое преимущество имеет дансильрование по сравнению с реакцией с ДНФБ ? /Дансилхлорид: 5- N,N - диметил-амино-нафталин-сульфонил-хлорид/.

В родственном пептиде, имеющим одинаковую биологическую активность, лейцин замещен метионином. Объясните, исходя из химических структур обеих аминокислот, почему такое замещение не влечет за собой потери биологической активности?



Приведите схемы твердофазного синтеза С-концевого дипептида по Меррифилду. Обоснуйте все стадии синтеза.



### 3.2. Решение задач теоретического тура

#### Неорганическая химия

Задание I.

А. а)  $\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}}$

б)  $t = \frac{T_{1/2}}{\ln 2} \cdot \ln (N_0/N) = \frac{5730}{0,693} \cdot (13,6/12,0) = 1035 \text{ лет}$   
 Дерево было срублено 1035 лет тому назад, т.е. в 948 г. (1983 г. - 1035);

в)  $t = \frac{T_{1/2}}{\ln 2} \cdot \ln (N_0/N)$

Для  $N_0/N = 13,6/12,0$  имеем = 1035 лет

$N_0/N = 13,6/12,2$  --- = 898 лет

$N_0/N = 13,6/11,8$  --- = 1174 года

Таким образом дерево было срублено 1035 (+139/-137) лет тому назад.

г)  $N = \frac{13,6 \cdot T_{1/2}}{\ln 2} = \frac{13,6 \cdot 5730 \cdot 365 \cdot 24 \cdot 60}{0,693} = 5,91 \cdot 10^{10} \text{ атомов}$

$1 \text{ г} = 0,989 \text{ г } ^{12}\text{C}; 0,989 \text{ г } ^{12}\text{C} = \frac{0,989}{12} \cdot 6,023 \cdot 10^{23}$

$^{12}\text{C}/^{14}\text{C} = \frac{0,989 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{12 \cdot 5,91 \cdot 10^{10}} = 8,40 \cdot 10^{11}; 1$

Б. а) Для распада  $^{87}\text{Rb}$  действительно уравнение:

$$^{87}\text{Rb} = ^{87}\text{Rb}_0 \cdot e^{-\lambda t}$$

Для образования  $^{87}\text{Sr}$  из  $^{87}\text{Rb}$  имеем:

$$^{87}\text{Sr} = ^{87}\text{Rb}_0 - ^{87}\text{Rb} = ^{87}\text{Rb}_0 e^{\lambda t} - ^{87}\text{Rb}_0 = ^{87}\text{Rb}_0 (e^{\lambda t} - 1)$$

б) Для образования радиоактивного  $^{87}\text{Sr}$  справедливо предыдущее уравнение. При этом необходимо учитывать, что при образовании гнейса (во время  $t = 0$ ), в нем уже содержался нерadioактивный  $^{87}\text{Sr}$ :  $^{87}\text{Sr} = (^{87}\text{Sr})_0 + ^{87}\text{Rb}_0 (e^{\lambda t} - 1)$

Для соотношения изотопов  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  имеем:

$$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0 + ^{87}\text{Rb}_0/^{86}\text{Sr}_0 (e^{\lambda t} - 1)$$

Соотношение  $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$  соответствует изотопному составу строения. Время  $t$  в последнем уравнении соответствует возрасту гнейса.

## Задание 2.

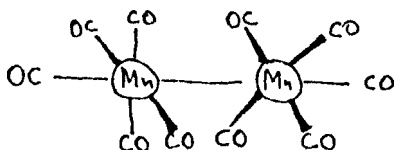
Карбонилы металлов:  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  ;  $\text{Cr}(\text{CO})_6$

Нитрозил-производное:  $\text{Cr}(\text{NO})_4$

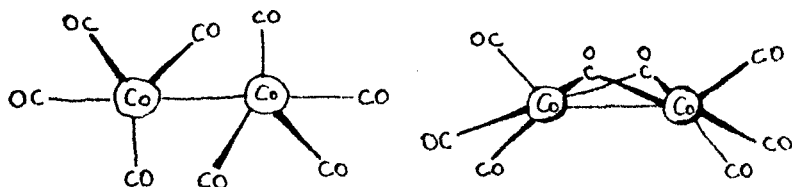
$\text{Mn}$  и  $\text{Co}$  имеют нечетное число электронов, поэтому образуют двух-ядерные комплексы со связями типа металл-металл.

$\text{Ni}(\text{CO})_4$  имеет структуру тетраэдра.

$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  образует молекулы  $(\text{OC})_5\text{-Mn-Mn-(CO)}_5$  без мостиковых групп:

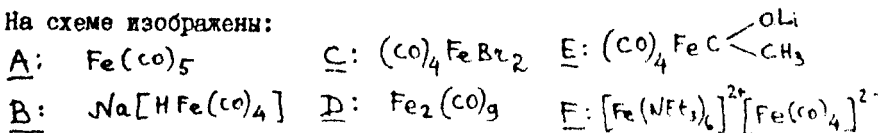


а двухядерный комплекс  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  существует в виде равновесной смеси мостиковой и немостиковой структур:



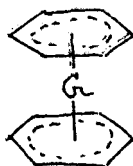
Все рассматриваемые комплексы диамагнитны /отсутствуют неспаренные электроны/, исключение составляет  $\text{V}(\text{CO})_6$ , в котором атом ванадия окружен 17 электронами, он парамагнитен.

На схеме изображены:



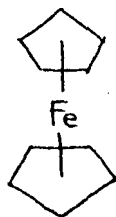
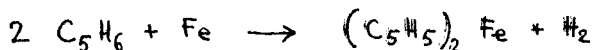
При взаимодействии хрома и паров бензола образуется

дихлорбензолхром:



На связь идет 6 электронов хрома и 12 электронов от двух молекул бензола - система из 18 электронов в поле 13 ядер; связь "сэндвичевого типа".

Железный порошок реагирует с циклопентадиеном, образуя:



Ферроцен

На связь идет 8 электронов от железа и 10 электронов от двух радикалов  $\text{C}_5\text{H}_5\cdot$  - система 18 электронов в поле атома железа и 10 атомов углерода.

## Физическая химия

### Задание 2.

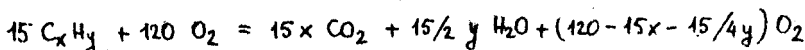
Оставшийся после сгорания углеводорода газ - кислород, т.к.  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  полностью поглощаются концентрированным раствором КОН.



Изменение массы веществ на моль углеводорода:

$$(x + y/4)\text{ моль} - (1 + x + y/4)\text{ моль} = (y/4 - 1)\text{ моль}$$

Далее, запишем уравнение материального баланса:



Откуда имеем систему уравнений:

$$\begin{cases} 120 - 15x - 15y/4 = 67,5 \\ 15x + 15y/2 + 67,5 = 15 + 120 + 15(y/4 - 1) \end{cases}$$

решая которую, получаем для  $x = 2$ , а  $y = 6$ .

Таким образом, углеводород - этан.

Задание 1.

а) Закон Ламберта-Беера:  $E = \epsilon_I \cdot c \cdot l$

$$b) \log\left(\frac{100-60}{100}\right) = -2,1 \cdot 10^4 \cdot [A^-] \cdot l$$

$$[A^-] = 1,895 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{см}^{-3} = 1,895 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

в) Согласно уравнения Гендерсона:

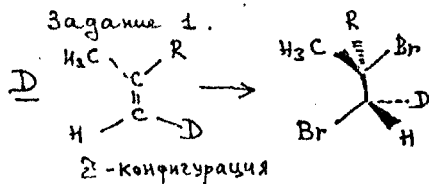
$$pH = pK + \log \frac{[A^-]}{[HA]}; \quad [A^-] + [HA] = [HA]_{\text{общ.}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

$$8,8 = pK + \log \frac{1,895 \cdot 10^{-2}}{2 \cdot 10^{-2} - 1,895 \cdot 10^{-2}}$$

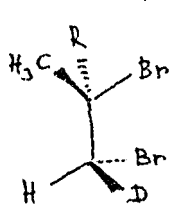
$$pK = 7,5$$

### Органическая химия

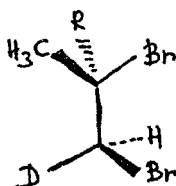
Задание 1.



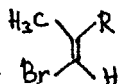
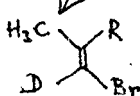
$R = CH_2CH_2OH$



РАЦЕМАТ



E



E E-конфигурация  
транс-изомер

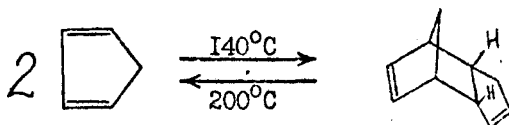
Z-конфигурация, цис-изомер

Происходит транс-присоединение брома /антараповерхностно/. Элиминирование бромистого водорода по механизму E2 требует тоже транс-расположения H и Br. Данные продукты образуются только в случае, если аддукт D был в Z-конфигурации.

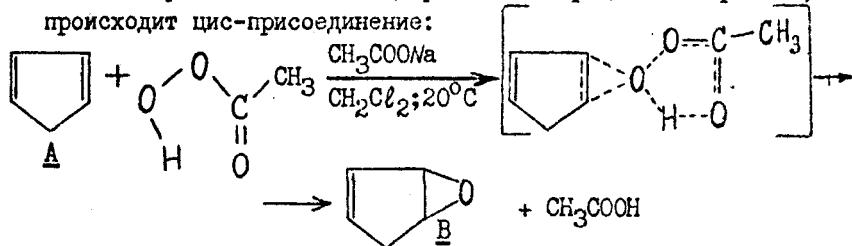
При бромировании и последующим дегидробромированием образуются оба E, Z-изомерные бромолетены, которые необходимо разделить. Замещение брома на дейтерий в соединении D происходит при действии натрия в дейтерированном трет-бутиловом спирте.

## Задание 2

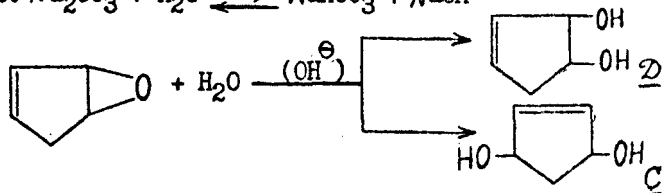
а) 1. Димеризация цикlopentadiена:



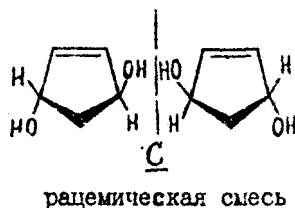
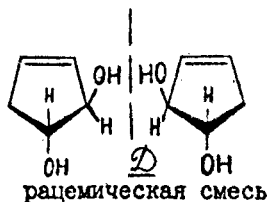
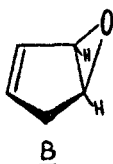
2. Реакция Прилежаева (эпоксицирование). Процесс синхронный, происходит цис-присоединение:



3.  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NaHCO}_3 + \text{NaOH}$



б)



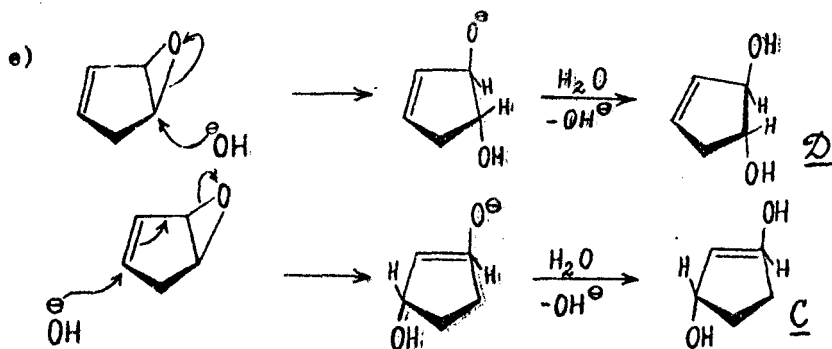
Транс-конфигурация молекул вещества Д следует из механизма реакции (см. ниже п. в) —  $S_N2$ .

Транс-конфигурация молекул вещества С следует из указания о его хиральности: в молекулах цис-изомера имеется плоскость симметрии, что приводит к отсутствию хиральности.

в) Диеновый синтез или реакция Дильса-Альдера. Относится к электрическим реакциям, это (4+2) циклоприсоединение.

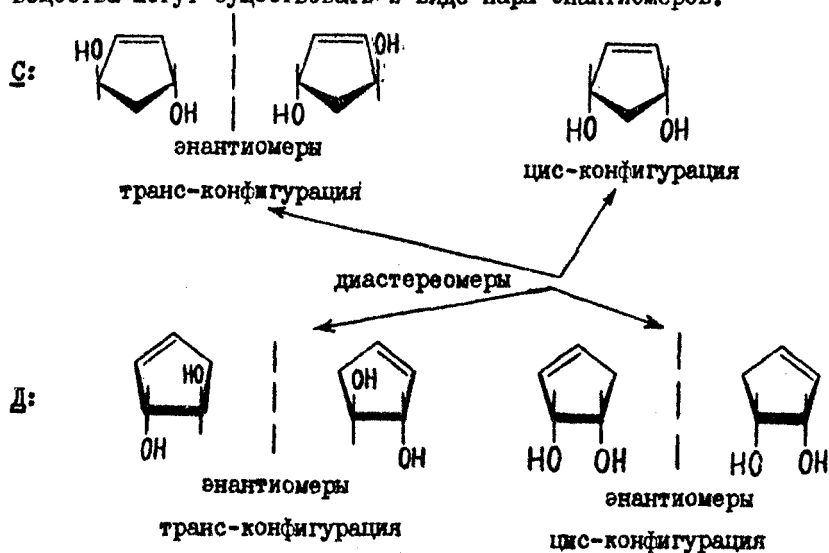
г), д) 1. По отношению как к диену, так и к диенофилу реакция проходит как цис-присоединение (супралаповерхностное присоединение).

2. Если реакция протекает как необратимая (т.е. в условиях

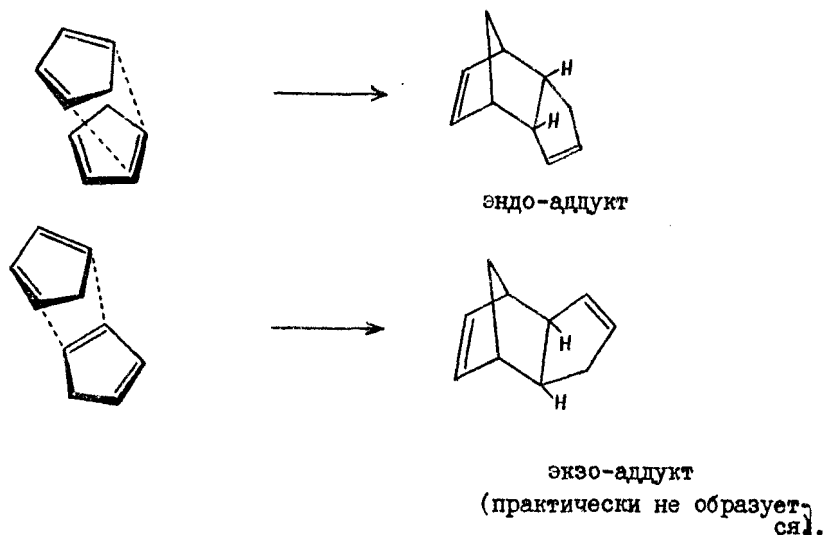


ж) структурными

з) Для каждого – cis- и транс. Цис-изомер C ахирален, остальные вещества могут существовать в виде пары энантиомеров.



кинетического контроля), то обычно преимущественно образуется эндо-изомер. Так происходит и при димеризации цикlopentadiена:



При образовании эндо-изомера ненасыщенные группировки молекулы диенофила (в данном случае – вторая двойная связь) направлены в сторону диена. Это снижает энергию переходного состояния, так как при таком расположении возникает дополнительное связывающее взаимодействие между заполненными и свободными орбиталями диена и диенофила.

Экзо-изомер обычно обладает меньшим запасом энергии, чем эндо-, так как в его молекуле меньше напряжение. Поэтому при повышенных температурах основным продуктом может стать экзо-аддукт – в тех случаях, когда реакция становится обратимой (термодинамический контроль) и продукты диенового синтеза более устойчивы, чем исходные вещества. Для таких аддуктов возможна изомеризация эндо-изомера в экзо- при нагревании. Если же при высокой температуре равновесие оказывается смещенным в сторону исходных веществ, то происходит не изомеризация, а ретродиеновый распад. Именно так обстоит дело в случае димера цикlopentadiена, что и позволяет использовать димеризацию этого углеводорода для его отделения от других компонентов первой фракции перегонки продуктов пиролиза бензина.

## Биохимия

### Задание I.

а/ I. Число пар нуклеотидных оснований:

$$\frac{340.000 \text{ км}}{0,34 \text{ нм}} = \frac{3,4 \cdot 10^8 \text{ м}}{3,4 \cdot 10^{-10} \text{ м}} = 10^{18} \text{ пар нуклеотидов}$$

2. Определение веса:

$$1.000 \text{ пар нуклеотидов} = 10^{-18} \text{ г}$$

$$10^{18} \text{ нуклеотидов} = 1 \text{ мг}$$

Таким образом, вес 340.000 км ДНК = 1 мг

б/ ДНК кодирует, как это указано, для 60.000 х 300 аминокислот в форме протеинов  $15 \cdot 10^6$  аминокислот. Каждая аминокислота кодируется тремя нуклеотидами или при двойной нити ДНК – тремя парами нуклеотидов. Отсюда –  $4,5 \cdot 10^7$  пар нуклеотидов или оснований. Поскольку только 2 % ДНК кодируют белки, то для человеческой ДНК находим число пар оснований, равное  $2,25 \cdot 10^9$ .

в/ Соотношение аденин : тимин и гуанин : цитозин не равно I. Следовательно ДНК должна быть одонитовой.

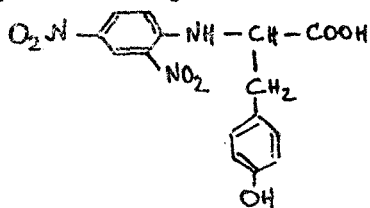
### Задание 2.

Из первого условия следует, что аминокислотный состав пептида: 2 глицина и по одному – лейцин, фенилаланин и тирозин. Далее – концевой аминокислотой должен быть тирозин, а последовательность пептида: глицин – глицин – фенилаланин. Таким образом, имеем:

(N-конец) (C-конец)  
тирозин – глицин – глицин – фенилаланин – лейцин

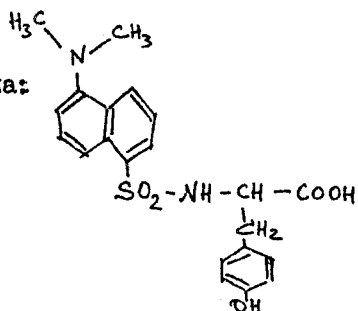
Название пептида: Лей-Энкефалин, действует как болеутоляющее средство в человеческом организме.

Динитрофенильное производное тирозина:





Дансильное производное тирозина:



Дансильное производное флуоресцирует, благодаря чему дансильные аминокислоты могут быть определены в минимальном количестве / 0,1 – 1,0 нмоль /.

Замещение лейцина метионином ведёт к образованию мет-энкефалина. Лейцин и метионин – неполярные аминокислоты, боковые цепи которых имеют одинаковое пространственное расположение атомов в молекуле.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключении составители и редактор сборника задач считают своим приятным долгом поблагодарить членов методической комиссии Московской городской и областной химической олимпиады за большую и плодотворную работу по составлению задач районного и городского туров химической олимпиады, за постоянное внимание к проблемам повышения внеаудиторной активности в области химии и большую работу по пропаганде химических знаний среди школьников и учителей химии в г. Москве и Московской области:

канд.пед.наук Р.П.СУРОВЦЕВУ - зав. кабинетом химии Московского городского института усовершенствования учителей;  
Н.Н.ВЕДЕВИПИНУ - зав. кабинетом химии Московского областного института усовершенствования учителей;  
канд.хим.наук Г.Н.БЕСПАЛОВА - доцента Московского института Химического машиностроения;  
канд.хим.наук В.В.ДИКОПЛОВУ - ассистента Московского Химико-технологического института;  
канд.хим.наук А.В.ШИШИНА - преподавателя Московского государственного Педагогического института;  
канд.хим.наук Н.М.КНИДЬКО - старшего научного сотрудника Московского института Тонкой Химической Технологии;  
А.В.ДРОЗДОВУ - учителя химии школы № 1 г. Москвы;  
Н.С.ШЕЛКОВИЧУ - учителя химии школы № 624 г. Москвы;  
канд.хим.наук А.Н.ЖИРОВА - ассистента Химического факультета МГУ;  
канд.хим.наук С.В.ПЕТРОВА - ассистента Московского Текстильного института.



Зак. №208 от 04.07.85, 4,5 п.л., тир. 1500 экз.  
Множительная лаб-рия хим.ф-та МГУ