

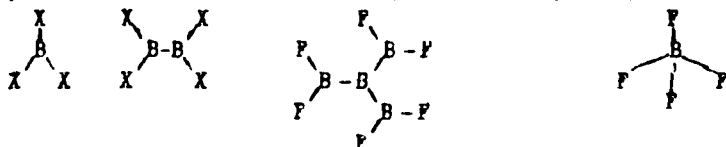
Ассоциация по химическому образованию
Государственное общество им. Д.И.Менделеева
Попечительский совет Менделеевской олимпиады

РЕШЕНИЯ
ЗАДАНИЯ
ПЕРНОГО ТУРА
МЕНДЕЛЕЕВСКОЙ ОЛИМПИАДЫ
ШКОЛЬНИКОВ

г. Пущино-на-Оке
1993 г.

Задача 1. В.Н.Медведев.

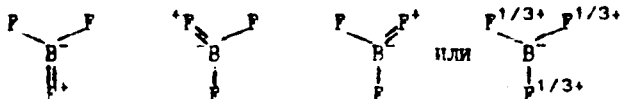
1. Молекулы BX_3 , B_2X_4 или $(BX_2)_2$, B_4F_6 или $B(BF_2)_3$ содержат тригональные атомы бора (sp^2 -гибридизация), что отвечает плоскостному строению молекул или фрагментов F_2BV в случае B_4F_6 , хотя молекула в целом не плоская. Ион BF_4^- отвечает тетраэдрическому расположению четырех связей (sp^3 -гибридизация)



К аналогичному выводу приводит рассмотрение структур по методу отталкивания валентных электронных пар (Гиллеспи-Найхолма).

Дипольный момент всех молекул BX_3 , соответственно, равен нулю.

2. Возрастание длины связи по ряду BF_3-BI_3 обусловлено как увеличением ковалентного радиуса галогена, так и ослаблением дополнительных p_x-p_x связей, образованных с использованием неподеленных электронных пар галогена и вакантной $2p$ -орбитали бора по схеме:



По ряду BF_3-BI_3 стабилизация sp^2 -валентного состояния за счет делокализованной p_x-p_x связи уменьшается с одновременным уменьшением общего порядка связей от величины, близкой к $1\frac{1}{3}$ в BF_3 до 1 в BI_3 . Это также ведет к росту межатомных расстояний.

Увеличение координационного числа на единицу при переходе от BX_3 в BX_4^- должно приводить к увеличению длины связи (исходя из общих стереохимических соображений).

3. Структуры F_3B-NH_3 и $(F_3B-O)^{2-}$ характеризуются наличием атома бора с тетраэдрической координацией, которая исключает дополнительное p_x-p_x взаимодействие, что суммарно должно приводить к увеличению межатомных расстояний. Экспериментальные значения 1,38 и 1,43 Å близки к длине связи $B-F$ в тетраборат-ионе.

Для молекулы $B(BF_2)_3$ с тригональным атомом бора плоские фрагменты $-BF_2$ существенно не отличаются от структуры исходного BF_3 . Экспериментальное значение - 1,31 Å.

Для молекулы $B(BCl_2)_2F$ следует ожидать даже некоторого сокращения межатомного расстояния $B-F$ в связи с усилением

p_{π} - p_{π} взаимодействия единственного атома фтора с бором. Длина связи B-F в молекуле BF составляет 1,25 Å.

4. Экспериментально найденный ряд усиления кислотности:

$BF_3 < BCl_3 \ll BBr_3 < BI_3$ (т.о. эта последовательность противоположна той, которую можно было бы ожидать на основе электроотрицательности). Это объясняется уменьшением энергии π -связи по ряду $BF_3 \gg BCl_3 > BBr_3 > BI_3$. Именно в случае BF_3 будет наблюдаться наибольшая дестабилизация системы в связи с потерей энергии p_{π} - p_{π} -сопряжения при переходе к тетраэдру при координации донорного лиганда.

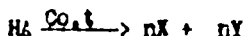
Практически же используют именно BF_3 в виду большей доступности, большей устойчивости и меньшей склонности к гидролизу.

5. Из общехимических соображений "скрученная" форма (аналог "заторможенной" конфигурации для углеводородов) должна быть более устойчивой, чем плоская (или "заслоненная"). Однако в случае соединения фтора есть дополнительная причина, заставляющая молекулу B_2F_4 приобрести именно плоское строение. Делокализация π -связи в "скрученной" молекуле ограничена только отдельными фрагментами BX_2 , в то время, как для плоской молекулы возможно образование единой π -молекулярной орбитали, делокализованной по всем атомам молекулы, что приводит к значительному выигрышу в энергии. Учитывая большую прочность делокализованной π -связи именно в соединении со фтором, можно объяснить плоское строение B_2F_4 . В случае B_2Cl_4 p_{π} - p_{π} взаимодействие играет значительно меньшую роль. B_2Cl_4 имеет плоское строение только в кристаллическом состоянии в результате действия сил кристаллического поля. В газовой фазе возрастает число степеней свободы и молекулы B_2Cl_4 принимают энергетически более устойчивую "скрученную" форму. Здесь сказывается также и взаимное отталкивание более объемных атомов хлора. Большие размеры атомов брома приводят к значительному их отталкиванию и в результате - только к "скрученному" строению B_2Br_4 в кристаллическом и газообразном состоянии.

6. Энергия донорно-акцепторного взаимодействия зависит от основности донорной молекулы. Учитывая, что основность гетероатомов уменьшается по ряду $N > O > -F$, можно составить ряд изменения прочностей донорно-акцепторного взаимодействия:

$$F_3B \cdot N(CH_3)_3 > F_3B \cdot NH_2CH_3 > F_3B \cdot NH_3 > F_3B \cdot O(C_2H_5)_2 > F_3B \cdot FCH_3.$$

Задача В. Д.Н.Недзведов.



$M = 28 \cdot D_{\text{H}_2} = 61$ (г/моль), $V = 777$ мл (200°C), $\nu = PV/RT = 0,02$ моль
г(газов) $= \nu M = 0,02 \cdot 61 = 1,22$ г = m (известн HA)

$$M(\text{HA}) = m/\nu = 1,22 : (0,01/\nu) = 122\nu; \nu = 1 \text{ M} = 122 \text{ г/моль}$$

$$\text{R-COOH } M = R + 45 = 122; R = 77 \text{ г/моль}$$

$$\text{R: } C_nH_{2n+1} \quad 14n + 1 = 77 \quad n = 5,4$$

$$C_nH_{2n-1} \quad 14n - 1 = 77 \quad n = 5,6$$

$$C_nH_{n-1} \quad 13n - 1 = 77 \quad n = 6 \quad C_6H_5 - \text{бензил: } C_6H_5COOH - \text{бен-}$$

зойная кислота



2. $\nu = 1,22/122 = 0,01$ моль; $C_0 = 0,01$ моль/л - аналитическая кон-
центрация кислоты в растворе;

$(\text{HA}) = 9,237 \cdot 10^{-3}$ моль/л - равновесная концентрация кислоты;

$$\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^- \quad (\text{HA}) = 9,237 \cdot 10^{-3}; [\text{A}^-] = [\text{H}^+] = 10^{-2} \cdot 9,237 \cdot 10^{-3} = 7,63 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л)}.$$

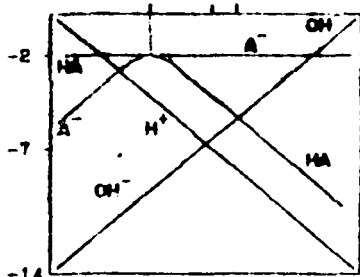
$$K = ([\text{H}^+][\text{A}^-]/(\text{HA})) = (7,63 \cdot 10^{-4})^2 / 9,237 \cdot 10^{-3} = 6,30 \cdot 10^{-5}; \text{p}K = 4,2;$$

$$\alpha = [\text{A}^-]/C_0 = 7,63 \cdot 10^{-4} / 10^{-2} = 0,0763 \text{ или } 7,63\%.$$

3.

$$\text{a) } \text{pH} = \text{p}K = 4,2; \text{lg}C = -2,0,3 = -2,3;$$

0 4,2 7 8,1 14



$$\text{b) } \text{pH} = 7; \text{lg}C = -7$$

$$\text{в) } \text{pH} = 3,1; \text{lg}C = -3,1;$$

$$\text{г) } \text{pH} = 8,1; \text{lg}C = -5,9;$$

$$\text{д) } \text{pH} < \text{p}K;$$

$$\text{е) } \text{pH} > \text{p}K;$$

$$\text{ж) } \text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{OH}^-; (\text{HA}) = (\text{OH}^-);$$

т.е. pH находим как точку

пересечения линий HA и OH^- .

$$\text{pH} = 8,1.$$

$$\text{з) } (\text{OH}^-) = (\text{A}^-); \text{pH} = 12 \text{ (точка пе-}$$

ресечения линий OH^- и A^-).

5. $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$, если продиссоциирует 99 моль: HA.

$$K = 6,3 \cdot 10^{-5} = ([\text{H}^+] \cdot 0,99 C_0) / 0,01 C_0; [\text{H}^+] = 6,36 \cdot 10^{-7}; \text{pH} = 6,2.$$

$$6. \quad 6,3 \cdot 10^{-5} = 0,1 [\text{A}^-] / (C_0 - [\text{A}^-]); [\text{A}^-] / C_0 = 6,29 \cdot 10^{-4}, \text{ т.е. а.}$$

7. Отношение концентраций бензойной кислоты и бензоат-иона можно
определить из константы диссоциации:

$$[\text{A}^-] / (\text{HA}) = K / [\text{H}^+] = 6,3 \cdot 10^{-5} / 10^{-5} = 6,3$$

Чтобы получить это соотношение, необходимо смешать V мл кислоты и
(500-V) мл щелочи, тогда $\text{HX} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{X}^- + \text{H}_2\text{O};$

$$6,3 = [\text{A}^-] / (\text{HA}) = (500-V) \cdot 0,1 / (0,01 \cdot V - 0,1 \cdot (500-V)), \text{ откуда } V = 460,3 \text{ мл}$$

на и 39,7 мл раствора КОН.

$$8. D_{CM} = \epsilon_{HA} \cdot 1 \cdot [HA] + \epsilon_A \cdot 1 \cdot [A^-]$$

Учитывая, что $[HA] = C_0 \cdot [H^+] / ([H^+] + K)$ и $[A^-] = C_0 \cdot K / ([H^+] + K)$, получим
 $D_{CM} = \epsilon_{HA} \cdot 1 \cdot C_0 \cdot [H^+] / ([H^+] + K) + \epsilon_A \cdot 1 \cdot C_0 \cdot K / ([H^+] + K) = D_{HA} \cdot [H^+] / ([H^+] + K) + D_A \cdot K / ([H^+] + K)$, решая это уравнение относительно $[H^+]$, получаем:
 $[H^+] = K \cdot (D_{CM} - D_{HA}) / (D_A - D_{CM}) = 6,3 \cdot 10^{-5} \cdot (0,55 - 0,02) / (1,08 - 0,55) = 6,3 \cdot 10^{-5}$; $pH = 4,2$.

Этот же результат можно получить проще. Т.к. светопоглощение раствора (0,550) находится ровно посередине между поглощением кислотной формы (0,020) и анионной формы (1,080), то с учетом линейной зависимости поглощения от концентрации, делаем вывод, что концентрации поглощаемых форм равны, т.е. $[A^-] = [HA]$, что возможно только при $pH = pK = 4,2$ (см. п.3).

$$9. C_0 = 10^{-5} \text{ моль/л}, K = [H^+] \cdot [A^-] / [HA] = [H^+]^2 / (C_0 - [H^+])$$

Если предположить, что α - мала, то величиной $[H^+]$ в знаменателе можно пренебречь. В этом случае: $K = [H^+]^2 / C_0$, $[H^+] = \sqrt{K \cdot C_0} = \sqrt{6,3 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-5}} = 2,51 \cdot 10^{-5}$ моль/л, чего быть не может ($[H^+] > C_0$!!). Т.е. пренебречь диссоциацией HA при таком разбавлении нельзя.

Решая квадратное уравнение: $[H^+]^2 + K \cdot [H^+] - K \cdot C_0 = 0$, находим

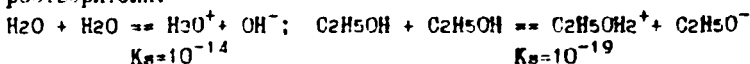
$$[H^+] = (-K + \sqrt{K^2 + 4K \cdot C_0}) / 2 = 8,78 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л } (\alpha = 87,8\%)$$

$$\text{Тогда } [H^+] = 8,78 \cdot 10^{-6} = [A^-]$$

$$[OH^-] = 10^{-14} / 8,78 \cdot 10^{-6} = 1,14 \cdot 10^{-9}$$

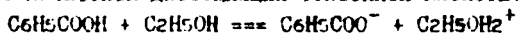
$$[HA] = C_0 - [A^-] = 10^{-5} - 8,78 \cdot 10^{-6} = 1,22 \cdot 10^{-6} \text{ (моль/л)}.$$

10. По аналогии с водой запишем уравнение автопротолиза растворителя:



Нейтральная среда характеризуется равенством концентраций $[C_2H_5OH_2^+] = [C_2H_5O^-] = \sqrt{K_a} = 3,16 \cdot 10^{-10}$, т.е. pH нейтрального раствора равен $-lg 3,16 \cdot 10^{-10} = 9,5$. Роль ионов H_3O^+ в этанольном растворе играют ионы $C_2H_5OH_2^+$.

Уравнения кислотной диссоциации бензойной кислоты:



$$K = [C_6H_5COO^-] [C_2H_5OH_2^+] / [C_6H_5COOH] = [C_2H_5OH_2^+]^2 / [C_6H_5COOH] = [C_2H_5OH_2^+] / (C_0 - [C_2H_5OH_2^+]);$$

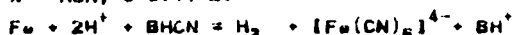
Ввиду малого значения K можно пренебречь концентрацией ионов $C_2H_5OH_2^+$ в знаменателе,

$$[C_2H_5OH_2^+] = \sqrt{K \cdot C_0} = \sqrt{(10^{-9,4} \cdot 10^{-2})} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}; \quad pH = -lg [C_2H_5OH_2^+] = 5,7.$$

Задача 3. А.Н.Семеника.

1. $Y - H_2[Fe(CN)_6]$, очень сильная кислота; $Z - Fe(CN)_2$.

2. $X - HCN$, $C_{HCl} = 0.44$ М.



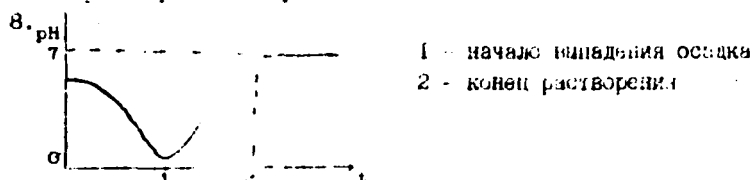
3. $v = k S_{Fe}^{0.5} C_{H^+}^{0.5}$; возможно вхождение C_{HCN} (HCN - как катализатор).

4. 0.493 см.

5. 2.9% до конца растворения и <1% за 30 мин.

6. По площади, вообще говоря, порядок равен 1. Но в данном случае S_{Fe} постоян, и pseudoпорядок равен нулю.

7. Второй порядок. Формальная константа $k = 0.40 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.



9. $t > 32$ мин.

Задача 4. А.Н.Семеника.

1) В щелочи происходит растворение аморфного гидроксида алюминия, и выпадает (кристаллиты) модификация, обладающая большей энергией кристаллической решетки.

2) Концентрация щелочного раствора NaOH ниже 20°C превышает 50; и образующийся раствор гидроксида алюминия устойчив (к процессу кристаллизации $Al(OH)_3$). Разбавление раствора снижает концентрацию гидроксид-ионов.

3) Аморфный гидроксид алюминия $> \beta-Al(OH)_3 > \alpha-Al(OH)_3$; на основании химических свойств и сравнения значений плотностей кристаллических модификаций.

4) $\beta-Al(OH)_3$ (см. 1).

5) Гидроксокомплексы галлия более устойчивы, чем соответствующие комплексы алюминия, поэтому из щелочных растворов кристаллизация гидроксида галлия невозможна.

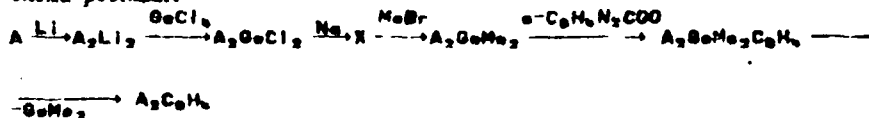
6) Выделение гидроксидов алюминия методами 1-3 происходит из растворов с высокой концентрацией ионов натрия. Основная примесь - ионы натрия. Избегать таких примесей возможно использованием других методов получения, например, гидролизом алкоксидов алюминия.

7).

	Тип решетки	a, нм	b, нм	c, нм	α	β	γ	Число формульных единиц в элементарной ячейке	Плотность
α -Al(OH) ₃	монокл.	0.864	0.507	0.927	90	94.34	90	4	2.42
β -Al(OH) ₃	монокл.	0.868	0.501	0.476	90	90.27	90	2	2.53

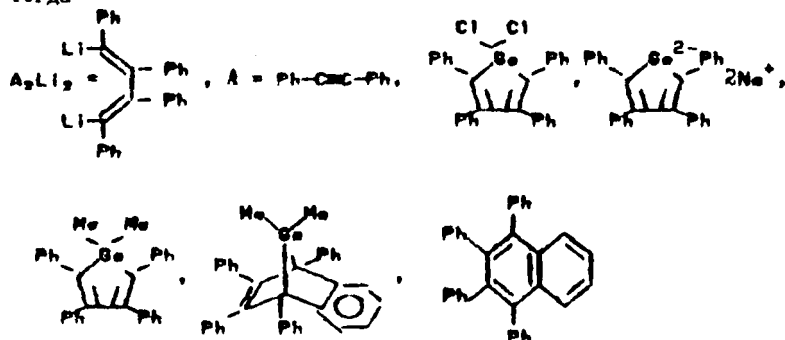
Задача 5. О.В.Пестовский.

Схема реакции:

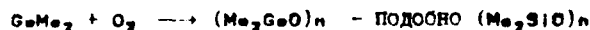
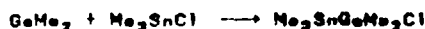
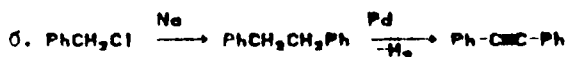
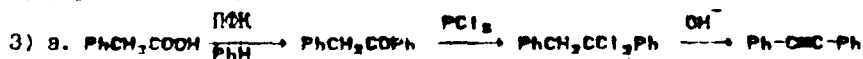


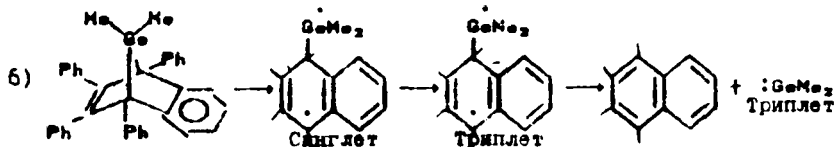
[Y] = GeC_2H_5 это либо $GeMe_2$, полимерного строения либо $GeCl_2$ не полимерного строения.

В 1,2,3,4-тетрафенилнафталине второе кольцо образуется в результате взаимодействия о-дiazобензолкарбоновой кислоты с $C_{10}H_6Ge$, тогда



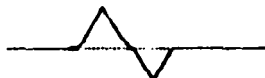
2) дифенилацетилен, толян.





Менее вероятен синхронный механизм, т.к. в нем образуется синглетный гермолен.

ЭПР спектр:



7) Физические методы: рентгеноструктурный анализ, ЯМР, хжэ - ИК, УФ - спектроскопии.

Литературные методы: озонолиз, необходимость бромиды железа для реакции с бромом, состав и количество получившихся продуктов.

Задача 6. С.С.Чуранов.

1. 407, 293, 260.

2. А - трипептид, В,С - дипептиды. Мотивация очевидна.

3. А: Фенилаланин, лизин, аспарагин.

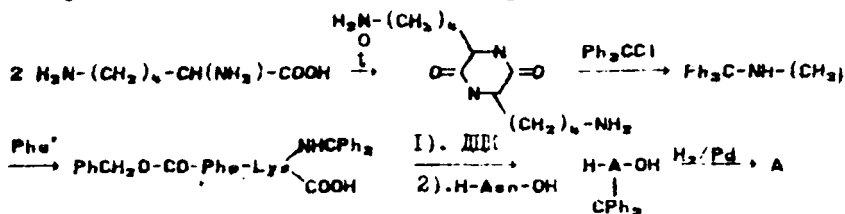
В: Фенилаланин, лизин.

С: лизин, аспарагин.

4. Н-Рhe-Лys-Asn-ОН ; Н-Asn-Лys-Рhe-ОН.

5. Ионнообменная хроматография (ага!...), гель-электрофорез.

6. $\text{PhCH}_2\text{O}-\text{CO}-\text{Cl} + \text{H}-\text{Phe}-\text{OH} \rightarrow \dots \xrightarrow{\text{ДПК}} \text{PhCH}_2\text{O}-\text{CO}-\text{Phe}-\text{O}-\text{ДПК} (= \text{Phe}')$



(I-II вариант строения А; второй синтезируется примерно также).

Задача 7. Словя народные.

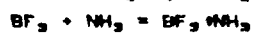
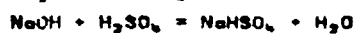
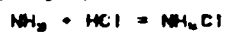
1. По Бренстеду и Лаури кислоты - HCl , H_2SO_4 , HF , NaH_2PO_4 ,

основания - NaOH , KOH , NaH_2PO_4 , NH_3 .

По Льюису типичные кислоты AlCl_3 , BF_3 .

основания - HF .

Примеры реакций:



и т.д.

