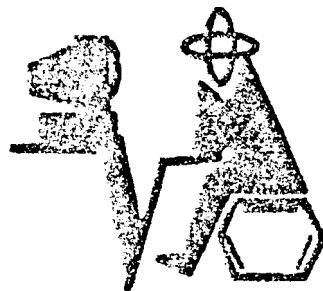


XXXII Международная Менделеевская  
олимпиада школьников

*Кыргызская Республика, 2-10 мая 1998 г*



*II теоретический тур*

*Решения*

Москва  
1998

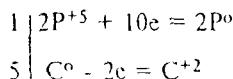
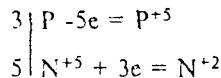
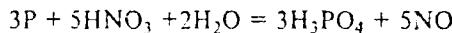
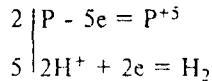
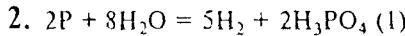
## II ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ТУР. РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

*Задача № 1. (автор Ю.Н. Сычев)*

1. Поскольку при взаимодействии вещества А как по реакции (1), так и по реакции (2) образуется одно и тоже вещество В, то можно предположить, что В — производное А. Соотношение [В] : [Г] = 2:5 и [В] : [Е] = 3:5 позволяет предположить, что А окисляется от степени окисления 0 до +5 (восстановление до -5 трудно себе представить). По-видимому, вещество А надо искать в V группе.

Предположим, что вещество Г — водород. Тогда,  $M(E) = 30$  г/моль. Это может быть NO, образование которого связано с восстановлением  $N^{+5}$  (азотная кислота) до  $N^{+2}$  с передачей трех электронов. Отсюда: вещество Ж —  $NO_2$ ;  $M(Ж) = 30 \cdot 1,53 \approx 46$  г/моль. Так как простое вещество А находится в пятой группе, то это скорее всего фосфор. Тогда В — фосфорная кислота, А — фосфор. Если вместо водорода взять любой другой легкий газ ( $CH_4 - M=16$  г/моль;  $NH_3 - M=17$  г/моль;  $CO - M=28$  г/моль), то для веществ Е и Ж получаются неправдоподобно высокие молекулярные массы.

Итак:	A	B	Г	E	Ж	Отсюда Б
	P	$H_3PO_4$	$H_2$	NO	$NO_2$	$H_2O$



4. Процесс окисления фосфора (реакция 1) используется в промышленности (наряду с другими способами) для получения очень чистой фосфорной кислоты и ценного побочного продукта — водорода.

*Задача № 2. (автор М. Жигалко)*

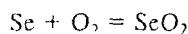
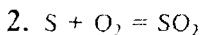
1. Продукты сгорания А и Б различаются — значит, А и Б — не аллотропные формы одного элемента.

Примем, что из продукта сгорания А образовалась соль В, а из продукта сгорания Б — соль Г. Тогда в раствор В вносили Б, а в раствор Г — А, так как продукты этих реакций являются изомерами (то есть имеют одинаковый качественный состав).

После растворения продуктов сгорания простых веществ в растворе гидроксида натрия может образоваться соль только состава  $\text{Na}_n\text{XO}_m$ . То есть В и Г имеют состав  $\text{Na}_k\text{AO}_l$  и  $\text{Na}_n\text{BO}_m$  соответственно, из чего немедленно следует мольное соотношение атомов А и Б в соолях Д и Е, равное 1:1.

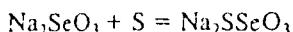
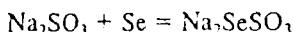
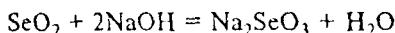
Известно, что продукт сгорания А образует со щелочью только одну соль. Это позволяет сузить круг возможных простых веществ до следующих: В, С, Si, P, S, Ge, As, Se, Sb, Te. Из 0,5 г А образуется 1,3 г  $\text{Na}_k\text{ABO}_l$ , причем k и l однозначно заданы природой А. Перебирая возможные варианты А ищем атомную массу Б. Получаем, что существует единственное решение А=Se, Б=S.

Заметим, что мы заранее предположили, что А полностью перешло в Д, то есть А было в недостатке ( $A_t(A) > A_r(B)$ ). Если бы мы предположили обратное, то ответ был бы А=S, Б=Se.

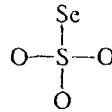
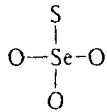


II теоретический тур

Решения задач

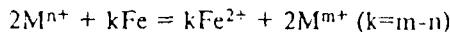


3. Как следует из замечания в конце решения к п.1, это зависит от нашего выбора, и из условий однозначно не определяется.
4. Это ионные соединения, структурные формулы анионов:



*Задача №3. (автор А.П. Семеняка)*

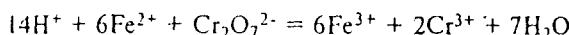
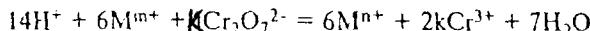
Предположение, что металл  $M$  полностью был вытеснен железом приводит к решению  $A_t(M) = 11,2n$  ( $n$  — степень окисления металла  $M$  в соли). Подходящих металлов с такими атомными массами нет, что означает, что часть металла  $M$  осталась в растворе. Однако железа в осадке не было — следовательно, произошло частичное восстановление  $M$  до металла, и частичное — до более низкой степени окисления:



В первой реакции образовалось  $0,4000/M$  молей металла  $M$ , на что ушло  $n'(\text{Fe})=0,2000n/M$  моль железа. Всего же в растворе  $n(\text{Fe})=1/55,85=1,7905 \cdot 10^{-2}$  моль железа, то есть количество ионов  $M^{m+}$  равно

$$n(M)=2(1,7904 \cdot 10^{-2} - 0,20000nM^{-1})/k.$$

Далее шли процессы окисления ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $M^{m+}$ :



В первой участвовало  $n(M)$  молей  $M^{m+}$  и образовалось, таким образом,  $n'(\text{Cr})=k n(M)/3$  моль ионов  $\text{Cr}^{3+}$ . Во второй участвовало  $n(\text{Fe})$

*II теоретический тур*

*Решения задач*

моль ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и образовалось  $n''(\text{Cr}) = n(\text{Fe})/3$  моль ионов  $\text{Cr}^{3+}$ . В сумме в конце в растворе было

$$n(\text{Cr}) = n'(\text{Cr}) + n''(\text{Cr}) = (k \cdot n(M) + n(\text{Fe})) / 3 = (1.1937 \cdot 10^{-2} - 0.13333nM^{-1}) + 5.9683 \cdot 10^{-3}$$

Таким образом, можно определить составляющие:

$$m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = n(\text{Fe}) \cdot M_r(\text{Fe}_2\text{O}_3) / 2 = 1,4297 \text{ (г)}$$

$$m(\text{Cr}_2\text{O}_3) = n(\text{Cr}) \cdot M_r(\text{Cr}_2\text{O}_3) / 2 = 1,359 - 10,12nM^{-1} \text{ (г)}$$

$$m(MO_{n/2}) = n(M) \cdot M_r(MO_{n/2}) = (M + 8n)(3,58102 \cdot 10^{-2} - 0,4000nM^{-1}) / k \text{ (г)}$$

Сумма этих масс равна 4,3175. Складывая и группируя члены, получаем квадратное уравнение на  $M$ :

$$3.58102 \cdot 10^{-2}M^2 - (0,1135n + 1,5288k)M - (10,12kn + 3,2n^2) = 0$$

Из условия следует, что  $n < 4$ , то есть  $0 < k < 3$ , то есть имеем 3 пары возможных вариантов, для которых решаем это квадратное уравнение:

$$n=2, k=1 \Rightarrow M = 63.55 \text{ (Cu)}$$

$$n=3, k=1 \Rightarrow M = 74.41 \text{ (-)}$$

$$n=3, k=2 \Rightarrow M = 116.37 \text{ (-)}$$

Отсюда определяем  $n(\text{Cr}) = 1.371 \cdot 10^{-2}$  моль, то есть на титрование пошло

$$V = 1,371 \cdot 10^{-2} / (20,5) = 1,371 \cdot 10^{-2} \text{ литра, или } 13,71 \text{ мл.}$$

Если бы было взято 0,5 г железа, осадок бы не выпал вообще — железо в этом случае в большом недостатке. Если бы железа было 5 г, оно находилось бы в явном избытке, и выпала бы вся медь, то есть

$$m(\text{Cu}) = 63,55 \cdot n(\text{Cu}) = 1,4757 \text{ (г).}$$

Осадок полученный после прокаливания, содержит  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , устойчивый к кислотной обработке, то есть для перевода его в раствор требуется сначала обработка кислотой (для перевода в раствор оксидов железа и меди), а потом — сплавление со щелочью в присутствии окислителя (для перевода в раствор оксида хрома в виде бихромата).

II теоретический тур

Решения задач

**Задача № 4 (автор Ю.Н. Медведев)**

1. Найдем концентрации всех ионов в ммоль/л и составим баланс по зарядам:

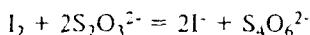
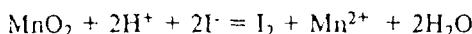
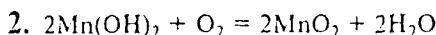
$$2[\text{Ca}^{2+}] + 2[\text{Mg}^{2+}] + [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{Cl}^-] + [\text{Br}^-]$$

отсюда:  $[\text{Na}^+] + [\text{K}^+] = 92,38 - 30,2 = 62,18$  (ммоль/л).

По условию в 1 л воды  $v(\text{K}) + v(\text{Na}) = 62,18$  ммоль или

$$62,18 = m(\text{K})/39 + m(\text{Na})/23 = m(\text{K})/39 + 12m(\text{K})/23,$$

откуда  $m(\text{K}) = 113,6$  мг/л,  $m(\text{Na}) = 1363$  мг/л.



$$v(\text{O}_2) = 1/4v(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 1/4CV = 1/4 \cdot 0,02 \cdot 0,008 = 4 \cdot 10^{-5}$$
 моль

Недостатки метода:

- наличие окислителей, реагирующих с Mn(II) в щелочной среде или с I<sup>-</sup> в кислой среде (Cl<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>...)
- наличие восстановителей, реагирующих с кислородом или Mn(IV) в щелочном растворе (SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, Fe<sup>2+</sup>, органика),
- невозможность точного учета кислорода в растворах реагентов.

3. Карбонатная жесткость отвечает той доле ионов Ca и Mg, которая связана с гидрокарбонат-ионами и может быть устранена кипячением. Карбонатная жесткость равна молярной концентрации эквивалента карбонат-ионов:  $[\text{HCO}_3^-] = 240/61 = 3,93$  ммоль·экв/л. С учетом концентраций ионов Ca<sup>2+</sup> ( $114/40 = 2,85$  ммоль/л) и Mg<sup>2+</sup> ( $294/24 = 12,25$  ммоль/л), некарбонатная жесткость составит  $2,85 \cdot 2 + 12,25 \cdot 2 - 3,93 = 26,27$  ммоль экв/л.

4. Минимальное содержание в летний период (потребление этих ионов водной растительностью, ассимиляция, фотосинтез). Макси-

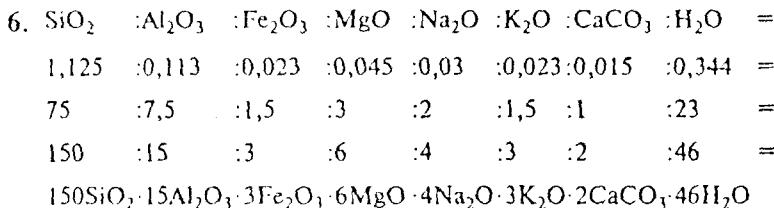
## II теоретический тур

## Решения задач

мальное содержание — зимой (фиксация ионов приостанавливается и начинается процесс перехода азота и фосфора из органических веществ в минеральное состояние).

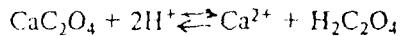
5.  $[H^+] = 10^{-7,5}$ ,  $K_2 = [H^-][CO_3^{2-}]/[HCO_3^-] = 10^{-10,30}$ .

$$[CO_3^{2-}] = 3,93 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-10,38}/10^{-7,5} = 5,18 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$



$K_6Na_8Ca_2Mg_6Fe_6Al_{30}Si_{150}C_2H_{92}O_{419}$  (можно убедиться, что в этом случае выполняется баланс по степеням окисления).

7. а) упрощенный способ:



$$K = \frac{[Ca^{2+}][H_2C_2O_4]}{[H^+]^2} = \frac{\Pi P}{K_1 K_2} = 7,9 \cdot 10^{-4}$$

$[Ca^{2+}] \approx 0,01 \text{ M}$  (по условию),  $[H_2C_2O_4] = 0,01 \text{ M}$  (по уравнению),  
 $[H^+] = C_{HCl} - 0,02$ , тогда  $0,01 \cdot 0,01 / (C - 0,02)^2 = 7,9 \cdot 10^{-4}$

$$7,9C^2 - 0,316C - 0,997 = 0, \text{ откуда } C_{HCl} = 0,38 \text{ M}$$

б) точный расчет:

$$\Pi P = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] = 2,6 \cdot 10^{-9}, [C_2O_4^{2-}] = \Pi P/[Ca^{2+}] = 2,6 \cdot 10^{-7}$$

$$K_1 = \frac{[H^+][HC_2O_4^-]}{[H_2C_2O_4]} = 5,6 \cdot 10^{-2}, K_2 = \frac{[H^+][C_2O_4^{2-}]}{[HC_2O_4^-]} = 5,9 \cdot 10^{-5}$$

$$C(HCl) = [H^+] + [HC_2O_4^-] + 2[H_2C_2O_4]$$

## II теоретический тур

## Решения задач

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$$

Выразим  $[\text{H}^+]$  из  $K_1$  и  $K_2$ , приравняем их и найдем  $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$ :

$$5,6 \cdot 10^{-2} \cdot [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]/[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = 5,9 \cdot 10^{-5} \cdot [\text{HC}_2\text{O}_4^-]/2,6 \cdot 10^{-7}$$

$$\text{откуда } [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 4052[\text{HC}_2\text{O}_4^-]^2,$$

$$\text{тогда } [\text{Ca}^{2+}] = 0,01 = 2,6 \cdot 10^{-7} + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + 4052[\text{HC}_2\text{O}_4^-]^2 \text{ и}$$

$$[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = 1,45 \cdot 10^{-3}.$$

$$\text{Следовательно, } [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 8,53 \cdot 10^{-3}.$$

Найдем теперь величину  $[\text{H}^+]$ :

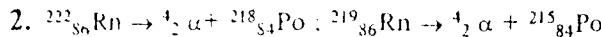
$$[\text{H}^+] = 5,6 \cdot 10^{-2} \cdot 8,53 \cdot 10^{-3}/1,45 \cdot 10^{-3} = 0,33$$

$$C(\text{HCl}) = 0,33 + 1,45 \cdot 10^{-3} + 2 \cdot 8,53 \cdot 10^{-3} = 0,35 \text{ (M)}$$

8. Сера нерастворима в воде и поэтому не может ее ароматизировать (речь, вероятно, идет о сероводороде). Элемента йод не существует — есть элемент иод. Успокаивает не бром, а бромид калия или натрия. В броме пусть купается и сам корреспондент.

*Задача № 5. (автор Ю.Н. Сычев)*

1. При распаде  $^{238}\text{U}$  до  $^{222}\text{Rn}$  массовое число уменьшается на 16 единиц (испускается 4  $\alpha$  и 2  $\beta$  частицы). Если предположить, что  $^{235}\text{U}$  распадается по аналогичной схеме, массовое число радона в ряду  $^{235}\text{U}$  должно быть равно 219.



3.  $^{222}\text{Rn}$ ,  $^{219}\text{Rn}$  полностью распадается примерно через 40 секунд после выделения из уранового образца и вряд ли достигнет поверхности воды.

4. Изотопы радона представляют опасность при попадании внутрь организма, как правило, через дыхательные пути.

Излучение полностью поглощается тканями организма. При этом происходит ионизация молекул, разрыв химических связей. В результате разрушаются исходные молекулы и образуются чрезвычайно реакционноспособные ион-радикалы, радикалы, вступающие в не свойственные организму реакции.

Среди продуктов распада  $^{222}\text{Rn}$  есть достаточно долгоживущие изотопы, например,  $^{210}\text{Pb}$  ( $T_{1/2}=22$  года),  $^{210}\text{Po}$  ( $T_{1/2}=138,4$  дня), которые накапливаются в организме при постоянном поступлении радиона в организм даже в малых количествах.

5. Поскольку мольные и объемные проценты численно совпадают, можно сразу рассчитать число атомов радиона в одном моле воздуха:  
 $N = 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 2,3 \cdot 10^{-16} = 1,4 \cdot 10^8$  атомов.

Рассчитаем константу скорости распада в обратных секундах:

$$\lambda = 0,693/T_{1/2} = 0,693/(3,8 \cdot 24 \cdot 3600) = 2,1 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}.$$

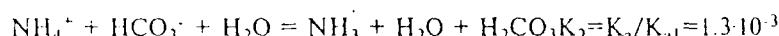
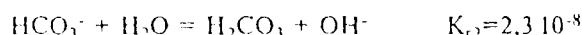
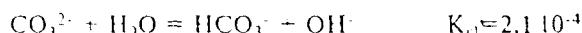
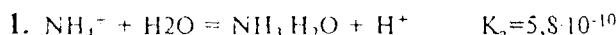
Тогда радиоактивность воздуха будет равна:

$$a = 2,1 \cdot 10^{-6} \cdot 1,4 \cdot 10^8 = 300 \text{ Бк или } 300/22,4 = 13,4 \text{ Бк/л.}$$

6.  $a = \frac{a_0}{2^n}$ , где  $n$  — число периодов полураспада

$$a = \frac{a_0}{30}, 2^n = 30, n \approx 5, t = 5 \cdot 3,8 \approx 19 \text{ (дней).}$$

*Задача № 6. (автор Г.М. Розанцев)*



2. Основные равновесия характеризуются константами  $K_1$  и  $K_2$ .

Из баланса:  $[\text{NH}_3] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{H}_2\text{CO}_3]$

Объединяя уравнения и раскрывая скобки получаем кубическое уравнение:

$$2[H^+]^3 + K_a[H^+]^2 - K_aK_{a1}[H^+] - 2K_aK_{a1}K_{a2} = 0$$

Уравнение решается как квадратное, если можно пренебречь кубическим или свободным членом. Проверка показывает, что верно первое предположение и  $[H^+]=6,63 \cdot 10^{-10}$  (моль/л), и  $pH=9,18$ . Отсюда  $[CO_3^{2-}]=6,6 \cdot 10^{-3}$  (моль/л).

3.  $[OH^-]=1,5 \cdot 10^{-5}$  (моль/л)

- a.  $0,1(1,5 \cdot 10^{-5})^3=3,4 \cdot 10^{-16} > PR_1$  (осадок ВЫПАДЕТ)
- б.  $0,1(1,5 \cdot 10^{-5})^2=2,3 \cdot 10^{-11} < PR_2$  (осадок НЕ ВЫПАДЕТ)
- в.  $0,16 \cdot 6 \cdot 10^{-3}=6,6 \cdot 10^{-3} < PR_3$  (осадок ВЫПАДЕТ)

г. Общий вид формулы основного карбоната магния таков:  $xMgCO_3 \cdot yMg(OH)_2 \cdot zH_2O$ .

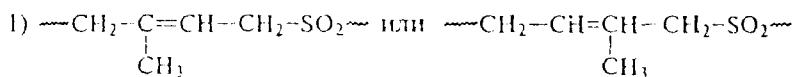
Из процентного состава находим, что  $x=3$ ,  $y=1$ ,  $z=9$ .

$$PR_4=[Mg^{2+}]^4[OH^-]^2[CO_3^{2-}]^3=PR_2 \cdot PR_3=1,0 \cdot 10^{-24} \\ (6,6 \cdot 10^{-3})^4(1,5 \cdot 10^{-5})^2 \cdot 0,14=6,5 \cdot 10^{-21} > PR_4 \text{ (осадок ВЫПАДЕТ)}$$

4. Преимущественно выпадает основная соль.

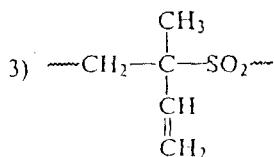
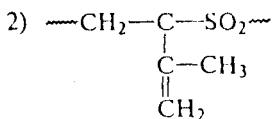
*Задача № 7. (автор В.Б. Голубев)*

1. По результатам анализа в состав П и А входят изопрен и  $SO_2$  в мольном соотношении 1:1. Из текста очевидно, что П — полимер, точнее — сополимер изопрена и  $SO_2$  (полисульфон). Возможно существование трех основных вариантов строения звена этого полимера:

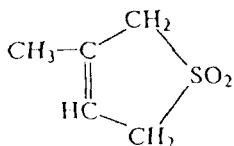


## II теоретический тур

## Решения задач



А — низкомолекулярный аддукт изопрена с  $\text{SO}_2$ , аналогичный аддуктам, которые получаются по реакции Дильтса-Альдера:

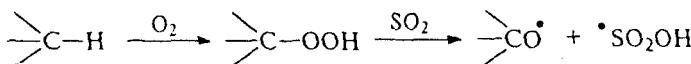


2. Нет, не могли бы. При полимеризации в избытке изопрена можно было бы ожидать обогащения сополимера звеньями изопрена, который (в отличие от  $\text{SO}_2$ ) способен к гомополимеризации.
3. Можно, например, предположить, что  $\text{SO}_2$  (электроноакцептор) и изопрен (электронодонор) могут образовывать комплекс, который и является новым мономером; при этом он должен полимеризоваться легче, чем свободные мономеры. Возможны и другие варианты объяснения.
4. Очевидно, что при контакте изопрена с воздухом образуется нечто, играющее роль инициатора радикальной полимеризации. Скорее всего это перекиси или гидроперекиси. Однако простой термораспад этих соединений, как инициирующий процесс, здесь не проходит: он очень быстро идет даже при  $-70^\circ\text{C}$ . Следует предположить, что  $\text{SO}_2$  является не только мономером, но и компонентом инициирующей системы. Инициирующие радикалы образуются скорее

## II теоретический тур

## Решения задач

всего по какой-либо окислительно-восстановительной реакции (писать ее Вам не обязательно).



5. Конечно, нет. Ведь в отсутствие воздуха А в системе образуется (см. рисунок), а П — нет. Наоборот, после контакта изопрена с воздухом сополимер образуется почти мгновенно, а образование аддукта А — шестичленного сульфона — процесс медленный.
6. Наличие двойных связей в сополимере создает возможность для образования межмолекулярных сшивок. Такой полимер, как Вы знаете (на примере резины), нерастворим. В <sup>сернусе</sup> фенфорной кислоте возможно происходит частичная деструкция полимера и он становится растворимым. Но это — гипотеза.

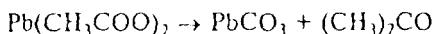
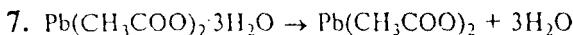
*Задача № 8. (автор А.А. Вертегеев)*

1. Поскольку философская ртуть является металлом, продукты ее нагревания на воздухе, конечно же, являются оксидами (разумеется, некоторые металлы при нагревании на воздухе образуют нитриды, но эти металлы не были известны в XV веке).
2. Кислым виноградным спиртом во времена Альберта Великого называли уксус, т.е. ≈9%-ный раствор уксусной кислоты. Вообще спиртом называли практически любую жидкость; "виноградный спирт" дает подсказку к способу получения (брожение виноградного сока); "кислый виноградный спирт" означает, что продуктом брожения является кислота. Кислота, образующаяся при брожении виноградного сока — это уксусная кислота.
3. Очевидно, что философская ртуть является металлом. Во времена алхимиков было известно не так уж много металлов: железо (Марс), золото (Солнце), серебро (Луна), ртуть (Меркурий), медь (Венера),

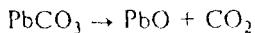
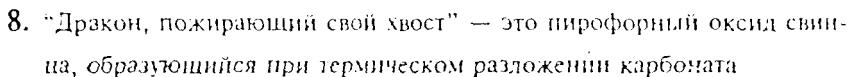
олово (Сатурн) и свинец (Юпитер). Очевидно, что философская ртуть — это не ртуть, т.к. ртуть — жидкость. Нам известно, что философская ртуть образует два оксида — зеленый лев (лимонно-желтого цвета) и красный лев (видимо, красного цвета). Такие оксиды образует только свинец — PbO (PbO окрашен в желтый цвет, но при прокаливании расплавленного свинца образующийся свинцовий глет имеет зеленоватый оттенок из-за присутствия недоокислевшегося металла — вероятно из-за этого Альберт Великий и называет его “зеленым львом”) и Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> — оранжево-красного цвета.

4. Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + 8CH<sub>3</sub>COOH = 2Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> + Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub> + 4H<sub>2</sub>O
5. Тетраацетат свинца неустойчив в водном растворе (вспомним, что кислый виноградный спирт является всего-лишь 9%-ным раствором уксусной кислоты) и при слабом нагревании разлагается с выделением кислорода:
- $$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 2\text{CH}_3\text{COOH} + 1/2 \text{ O}_2$$
- Подтвердим наши предыдущие догадки расчетом: из моля свинца (=209 г) после количественного протекания всех реакций должна образоваться 1/6 моля кислорода, следовательно, из полуфунта свинца (=225 г) выделяется  $(1/6 \cdot 225/209) = 0,181$  моля O<sub>2</sub>, или 4,06 л кислорода.
6. Белая камель, сладкая на вкус и обладающая бактерицидными свойствами — это, несомненно, кристаллический ацетат свинца (II) Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, образующийся при упаривании водного раствора. Поскольку ацетат свинца очень хорошо растворим в воде, кристаллизация наступает лишь при сильном упаривании раствора, характеризующегося большой вязкостью. Из-за возникающего пересыщения выпадает сразу большое количество твердой фазы, в которую впитывается остаток маточного раствора — образуется «камель», т.е. густая кашеобразная масса.

Ацетат свинца, как и большинство солей тяжелых металлов, вызывает сильное отравление при приеме внутрь. Поэтому заявление Альберта Великого о том, что камедь обладает частью добродетелей философского камня, несколько преувеличено. Тем не менее, до недавнего времени разбавленные растворы ацетата свинца использовали в медицине для обработки небольших ран, ссадин и синяков (т.наз. "свинцовье примочки"). В настоящее время ацетат свинца в медицине не используется, так как ионы двухвалентного свинца могут всасываться в организм через кожу и при накоплении вызывать отравление.



Бесцветная флегма без вкуса и запаха — это кристаллизационная вода, выделяющаяся на первой стадии разложения. Продуктом дальнейшего пиролиза ацетата свинца является ацетон (аналогичные реакции декарбоксилирования известны также для солей карбоновых кислот с кальцием, барием и рядом других тяжелых металлов). "Капли человеческой крови", по-видимому, представляют собой продукты поликонденсации и осмоления ацетона, которые окрашены в коричнево-красный цвет. Известно, что ионы свинца (II) катализируют реакцию конденсации ацетона.



"Киммерийские тени" — частицы углерода (сажа), которые образуются на стеклах сосуда при неполном сгорании ацетона и продуктов его поликонденсации в закрытой реторте.

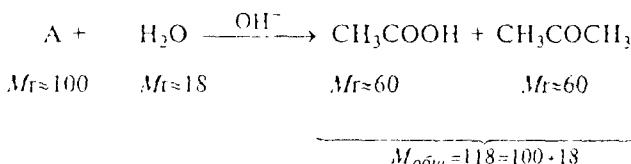
## II теоретический тур

## Решения задач

9. Процесс “пожирания хвоста” — экзотермическая кристаллизация пирофорного оксида свинца с образованием термодинамически стабильной желтой модификации. Для инициирования кристаллизации достаточно прикоснуться к пирофорной PbO кусочком раскаленного угля. “Пожирание хвоста” в алхимии означало любой циклический процесс: в данном случае имеется в виду, что после ряда трансформаций “зеленый лев” превратился в самого себя, т.е. цикл замкнулся. Отголоском алхимической терминологии является знаменитая “змея, пожирающая свой хвост”, приснившаяся Кекуле и навеявшая на него мысль о циклическом строении бензола.

*Задача № 9. (автор В.В. Кисин)*

При прокаливании бариевых солей углеродсодержащих кислот жидкость может отгоняться, только если это соль органической кислоты, тогда это кетон симметричного строения (формальдегид при н.у. газ). Б — кетон симметричного строения, который вступает в иодоформную реакцию — это ацетон, следовательно В — уксусная кислота.

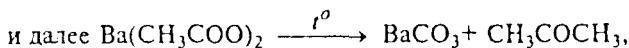


Следовательно А содержит один остаток ацетона и один остаток уксусной кислоты. А — либо  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$  либо  $\text{CH}_3\text{COO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ , но О-ацильное производное неустойчиво к кислотному гидролизу. А — ацетилацетон.

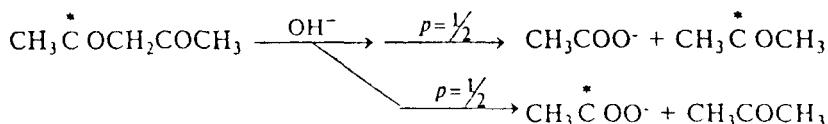
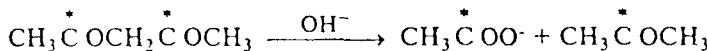


II теоретический тур

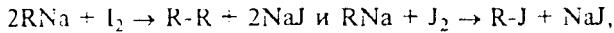
Решения задач



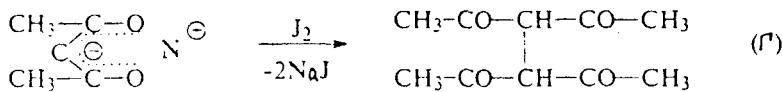
Если бы  $^{13}\text{C}$ -метка была расположена в метильных или метиленовых группах ацетилацетона, то какая-либо часть ее обязательно переходила бы в иодоформ, чего не происходит. Следовательно, меченые могут быть одна или обе карбонильных группы (при гидролизе этих меченых соединений метка распределяется поровну между ацетоном и ацетатом в обоих случаях):



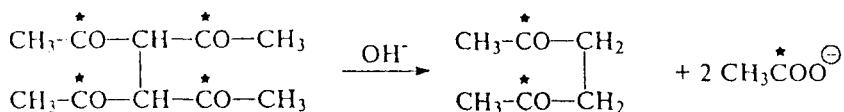
Натриевое производное ацетилацетона при действии иода может претерпевать два превращения:



но исходя из удвоения молекулярной массы и постепенности прибавления иода должна происходить только первая реакция:

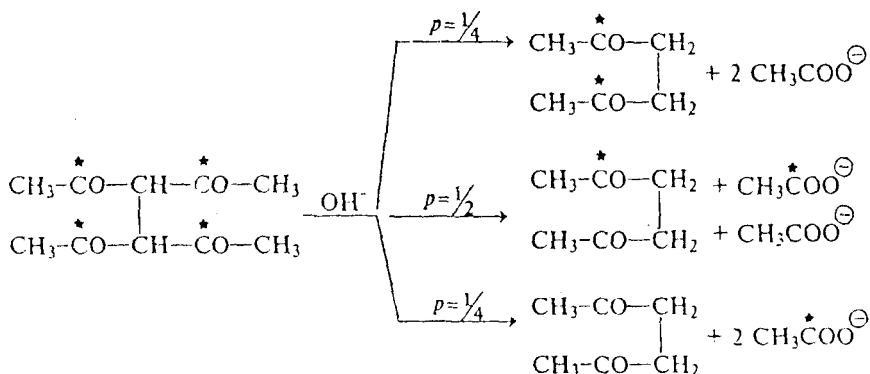


Гидролиз  $\Gamma$  щелочью аналогичен гидролизу А, причем  $\Gamma$  теряет половину ацетильных групп, иначе метка при любом положении в молекуле А не сможет распределиться поровну между ацетатом и Д.



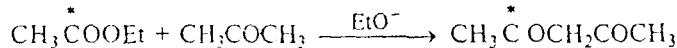
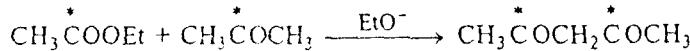
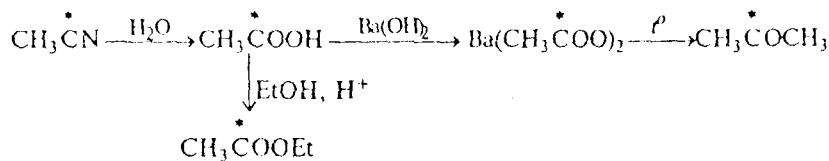
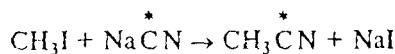
II теоретический тур

Решения задач



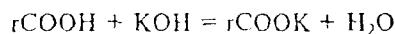
Задача имеет два решения:  $\text{CH}_3\overset{*}{\text{C}}\text{---}\overset{*}{\text{OCH}_2}\text{COCH}_3$ ,  $\text{CH}_3\overset{*}{\text{COCH}_2}\overset{*}{\text{C}}\text{---}\overset{*}{\text{COCH}_3}$ .

Способы их синтеза:



Задача № 10. (автор С.С. Чуранов)

1. Из уравнения реакции нейтрализации



масса моля эквивалентов кислоты Y равна

$$E = \frac{0,147}{0,016 \cdot 0,125} = 73,5 (\text{г/моль})$$

и молекулярная масса радикала r

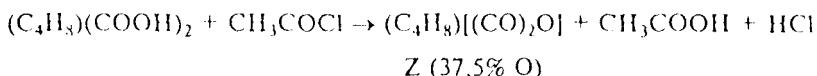
## II теоретический тур

## Решения задач

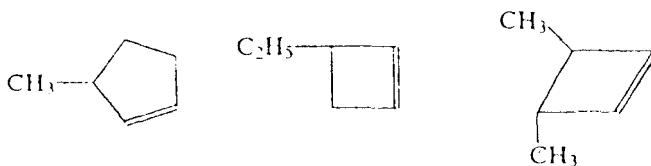
$$M(r) = 12m + n = E - M(\text{COOH}) = 73,5 - 45 = 28,5$$

Ближайшие целочисленные значения для выражения  $12x + y$  (28 и 29) соответствуют молярным массам группировок  $\text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{C}_2\text{H}_5$ , то есть продуктом окисления алкена могла быть или одноосновная пропионовая кислота, или одна из двухосновных кислот состава  $\text{C}_4\text{H}_8(\text{COOH})_2$ .

Пропионовая кислота  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$  могла быть получена при окислении бутена-1 или гексена-3, которые не могут быть оптически активны. Дикарбоновые кислоты могли быть получены при окислении циклоалканов  $\text{C}_3\text{-C}_6$ . Образование дикарбоновой кислоты подтверждает и ее реакция с ацетилхлоридом, приводящая к образованию циклического ангидрида:



Оптическая активность циклоалкена связана с наличием хирального центра в насыщенной части циклоалкеновой молекулы. Этому условию могут удовлетворять 3-метилицикlopентен-1, 3-этилицикlobутен-1 и транс-3,4-диметилицикlobутен-1.

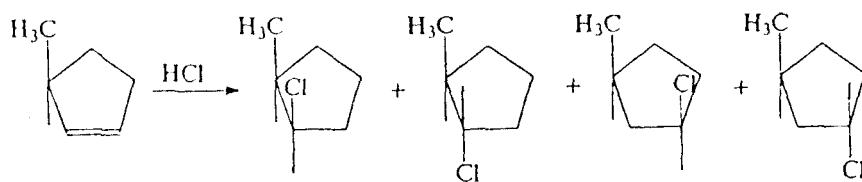


(и их зеркальные антиподы)

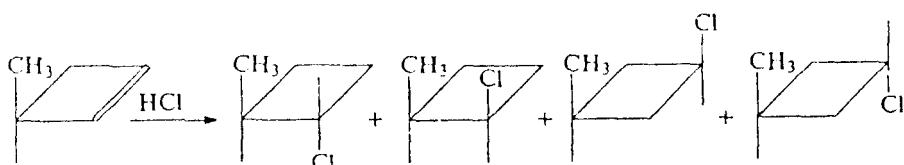
Присоединение  $\text{HCl}$  к этим углеводородам (правило Марковникова к ним неприменимо) будет давать смесь двух структурных изомеров с новым хиральным центром:

II теоретический тур

Решения задач

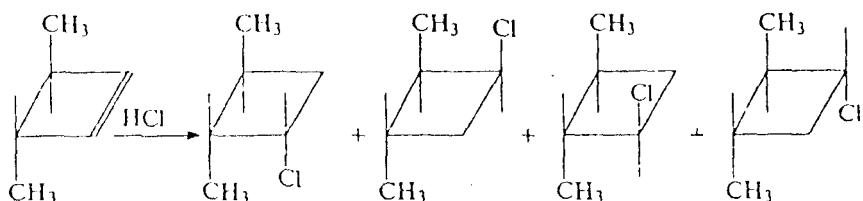


все оптически активны



оптически активны

мезоформы



идентичны

идентичны

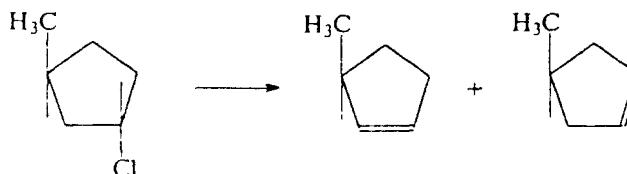
два оптически активных изомера

Образование четырех оптически активных веществ соответствует только структуре 3-метилцикlopентена-1 (углеводород В), являющегося производным метилцикlopентана (углеводород А).

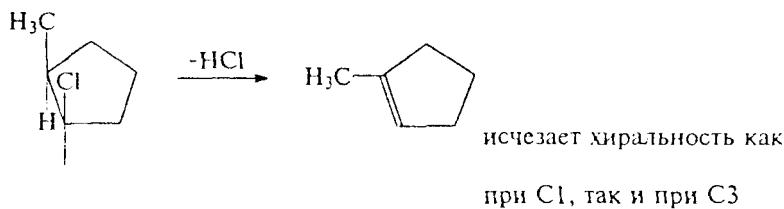
Из моногалогенпроизводных метилцикlopентана хиральностью обладают 3-хлор-1-метилцикlopентан и 2-хлор-1-метилцикlopентан. Отщепление хлороводорода от первого (неприменимость правила Зайцева) должно дать смесь двух циклоалканов:

II теоретический тур

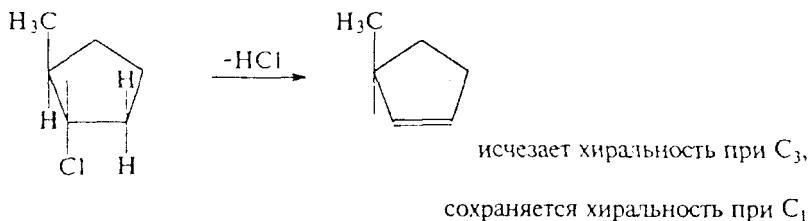
Решения задач



Из 2-хлор-1-метилцикlopентана по правилу Зайцева должен был бы быть получен оптически неактивный 1-метилцикlopентен. Однако у исходного 2-хлор-1-метилцикlopентана существует два геометрических изомера. Отщепление галогеноводорода от вторичных алкилгалогенидов происходит по бимолекулярному механизму транс-β-элиминирования, и цис-2-хлор-1-метилцикlopентан преимущественно будет давать по правилу Зайцева оптически недеятельный 1-метилцикlopентен:



В то же время в транс-2-хлор-1-метилцикlopентане отщепление цис-атома Н при C<sub>1</sub> невозможно, и отщепление будет протекать против правила Зайцева по цис-атому Н при C<sub>3</sub> с образованием оптически активного изомера 3-метилцикlopентена-1:



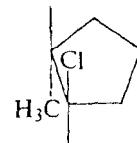
II теоретический тур

Решения задач

Таким образом, условиям задачи для X удовлетворяет только один из двух зеркальных изомеров транс-2-хлор-1-метилцикlopентана

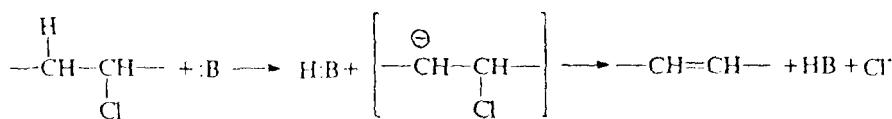


транс-2(S)-хлор-1(S)-  
метилцикlopентан

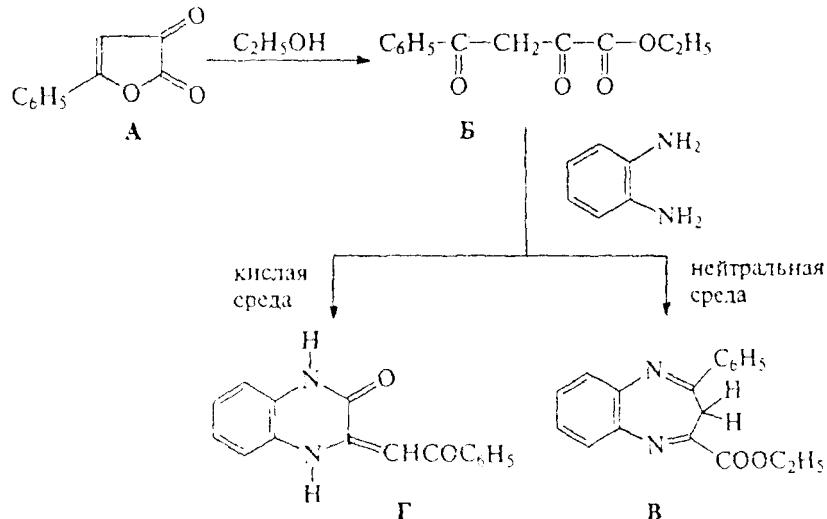


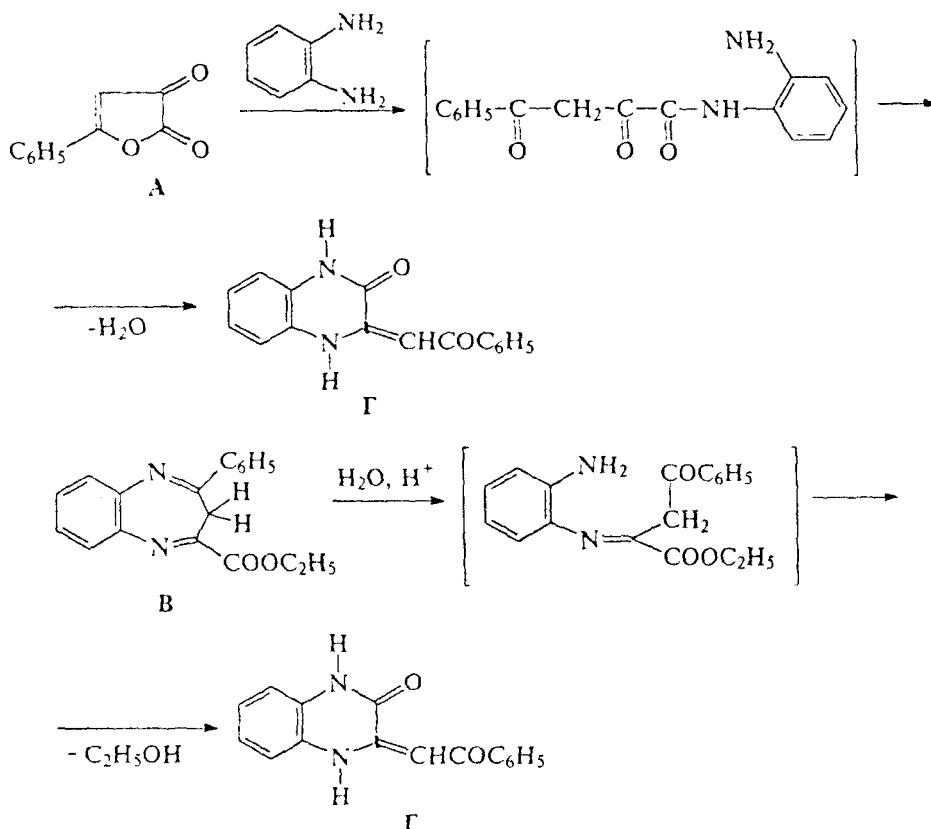
транс-2(R)-хлор-1(R)-  
метилцикlopентан

Механизм транс-β-элиминирования:



Задача № 11. (автор З.Д. Белых)  
1,2.

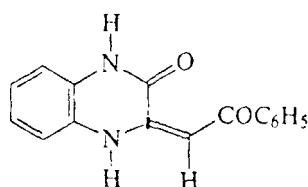
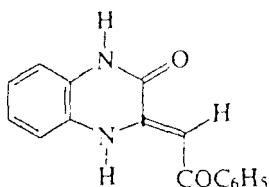




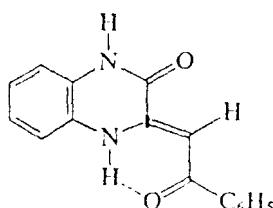
- В соединении В система  $\pi$ - $\pi$  и  $p$ - $p$ -сопряжения прерывается вследствие его существования в форме с группой  $\text{CH}_2$ , а в соединении Г имеется длинная система  $\pi$ - $\pi$  и  $p$ - $p$ -сопряжения.
- Для соединения Г возможно существование в E- и Z-формах — изомерных формах заместителей при двойной связи.

## II теоретический тур

## Решения задач



Наиболее вероятно существование этого соединения в Z-форме вследствие возможности образования внутримолекулярной водородной связи между группами NH и CO боковой цепи (по данным ИК и ПМР спектров именно в этой форме оно и существует).

**Задача № 12. (авторы С.В. Дружинин, И.Г. Рябинкин)**

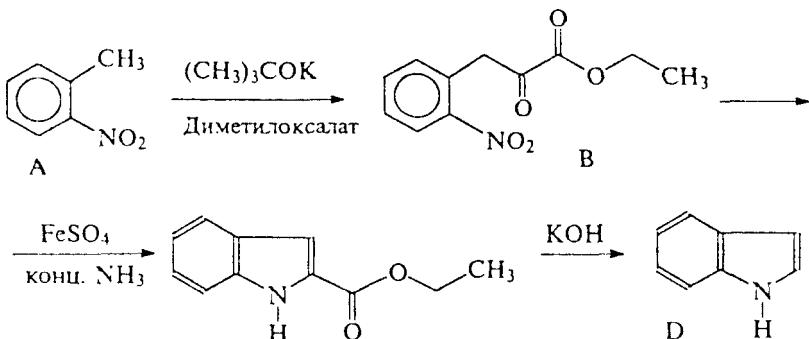
Сложные эфиры в присутствии сильных оснований вступают в реакции конденсации. В структуру вещества В входит остаток диэтилоксалата  $\text{-COOC}_2\text{H}_5$ , тогда исходное вещество А имело формулу  $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$  и могло быть нитропроизводным ароматического углеводорода  $\text{C}_7\text{H}_8$  и иметь структуру одного из изомеров  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$  или  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NO}_2$ . На втором этапе происходит восстановление нитрогруппы и одновременное отщепление молекулы воды от формального продукта восстановления  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_3$ .

(В структуре такого промежуточного продукта имелась бы аминогруппа и группировка  $\text{-CO-COOCC}_2\text{H}_5$ , нуклеофильное внутримолекулярное присоединение привело бы к неустойчивой структуре  $\text{-NH-C(OH)-COOC}_2\text{H}_5$ , от которой и происходит отщепление моле-

*II теоретический тур*

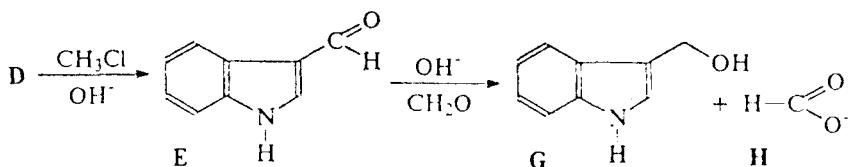
*Решения задач*

кулы воды). Такие превращения невозможны ни для фенилнитрометана, ни для м- и п-нитротолуолов. Следовательно, А имело строение о-нитротолуола и первая цепочка превращений имеет вид:



(На последнем этапе происходит как гидролиз сложноэфирной группировки, так и декарбоксилирование с образованием индола).

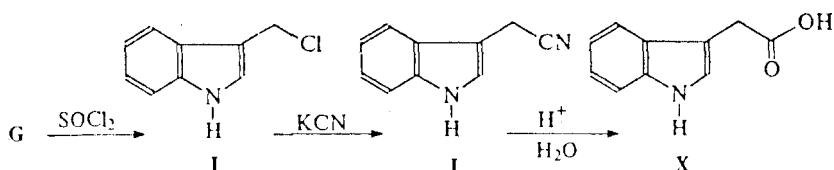
Хлороформ в щелочной среде формилирует (реакция Вильсмайера) активированные ароматические соединения, а образующийся альдегид восстанавливается (перекрестная реакция Канницаро) формальдегидом:



В реакцию с  $SOCl_2$  могут вступать оба соединения (G и H), но формиат при этом дает  $CO$  и смесь неорганических солей. При выборе в качестве соединения G 3-гидроксиметилиндола в результате дальнейших превращений получается  $\beta$ -индолилуксусная кислота (гетероауксии) — достаточно широко распространенный стимулятор роста растений:

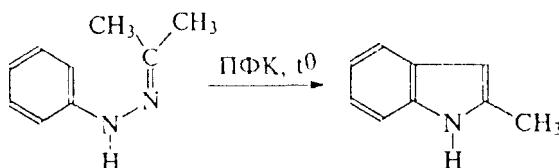
II теоретический тур

Решения задач

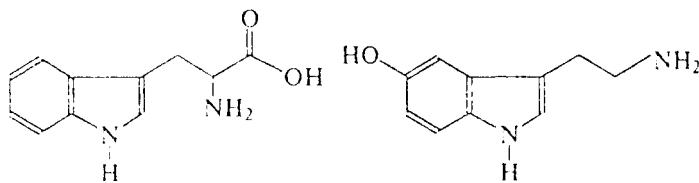


(Передозировка этого стимулятора ведет к противоположному результату — угнетению развития сельскохозяйственных культур).

Классическим методом получения индолов служит реакция Фишера, основанная на превращениях фенилгидразонов карбонильных производных:

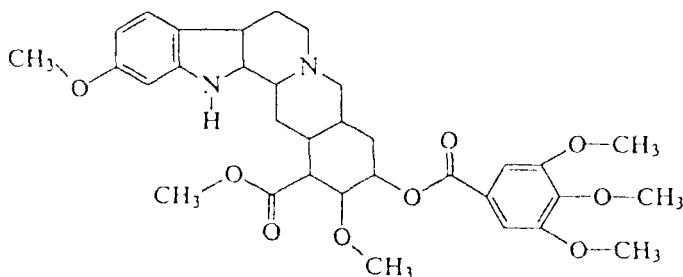


Структура индола является фрагментом во многие биологически активные вещества:



триптофан

серотонин



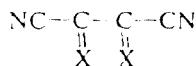
резерпин

Задача № 13. (А.А. Зайцев)

1. При гидролизе А образуется щавелевая кислота, следовательно, соединение С ( $C_4N_2O_2$ ) — промежуточный продукт гидролиза, должно содержать фрагмент  $\begin{array}{c} \text{—C—C—} \\ || \quad || \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$ , тогда на все остальное приходится

2 атома углерода и 2 атома азота, что соответствует двум цианогруппам. Таким образом,  $\text{C}=\text{NC}\begin{array}{c} \text{—C—C—CN} \\ || \quad || \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$ .

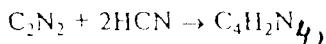
А, как и С, содержит 4 углеродных атома, следовательно,  $C_2N_2$  и HCN прореагировали в соотношении 1:2, а триэтиламин играл роль основания. Кроме того, А должно иметь сходную с С структуру:



а образование С шло по схеме:



Тогда, если предположить, что HCN и  $C_2N_2$  вступили в реакцию присоединения:



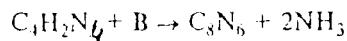
II теоретический тур

Решения задач

то  $X = \text{NH}$  и формула А выглядит так:  $\text{NC} \begin{array}{c} \parallel \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{NH} \end{array} \text{C} \text{---} \text{CN}$

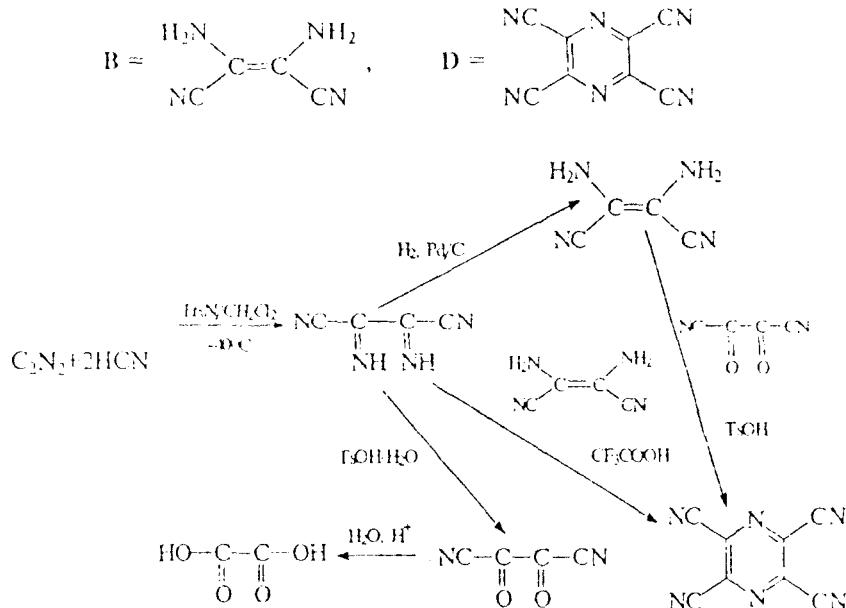
Можно предположить, что В, как и А, содержит 4 атома углерода, так как взаимодействие А с В приводит к D, которое содержит 8 углеродных атомов.

В образуется при присоединении водорода к А — логично предположить, что В, как и А, содержало 4 атома азота. Взаимодействие А с В можно представить схемой:



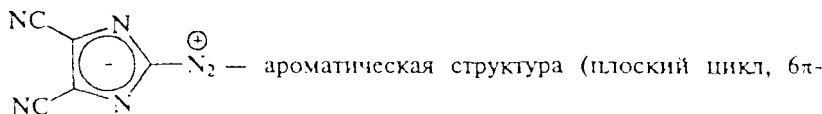
Тогда В =  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_4$ , т.е. В представляет собой продукт присоединения 1 моль  $\text{H}_2$  к А.

Наиболее разумный вариант

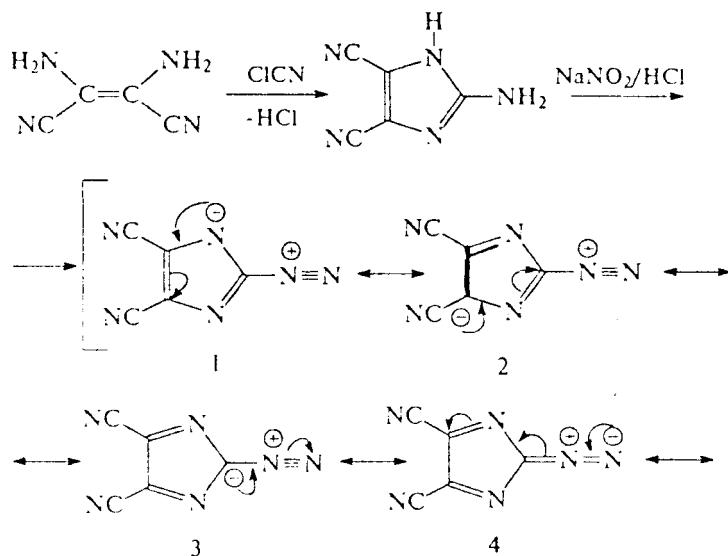
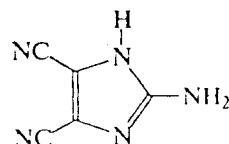


При действии  $\text{NaNO}_2/\text{HCl}$  на E образуется  $\text{C}_5\text{N}_6$  (F), которое при нагревании выделяет бесцветный газ, скорее всего, азот, т.е. H — диазосоединение, а E — соответствующий амин.

Диазосоединения содержат группировку —  $\text{N}\equiv\text{N}^+$ , следовательно, в F на все остальное приходится  $\text{C}_5\text{N}_4$ . Учитывая, что фрагмент из соединения B сохраняется, для F возможна единственная структура:

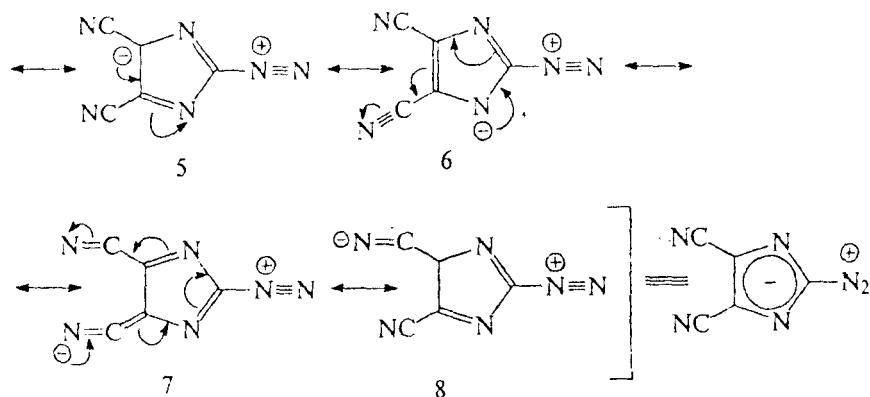


Тогда E — соответствующий амин:

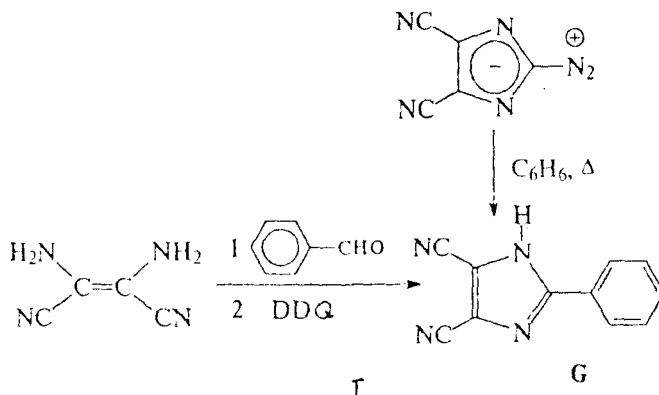


II теоретический тур

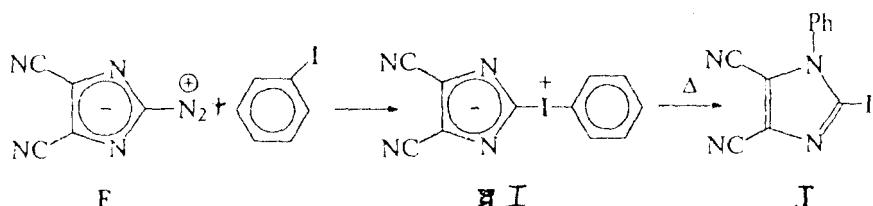
Решения задач



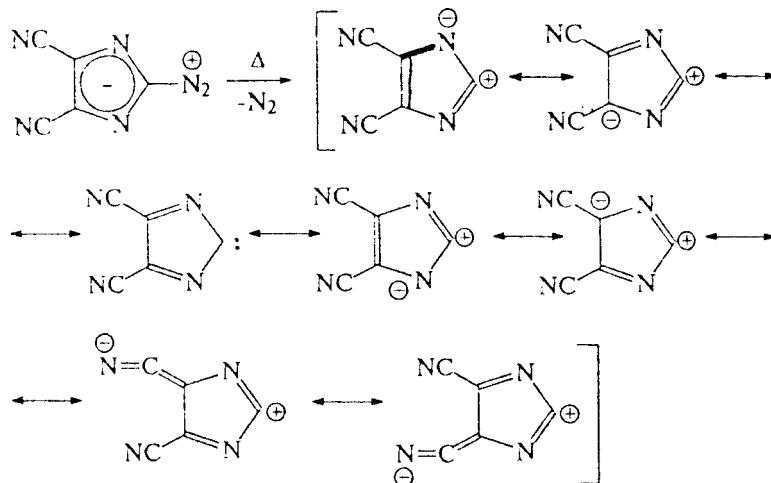
Вкладами структур 4, 7, 8 можно пренебречь.



Высокий дипольный момент **I** по сравнению с **J** говорит о большем разделении зарядов



2. Промежуточная частица может вести себя и как электрофил, и как карбен. Ее можно описать резонансными структурами:



3. Возможный механизм:

