

ВСЕРОССИЙСКАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ОЛИМПИАДА
ШКОЛЬНИКОВ

Пятый (заключительный) этап

ЗАДАНИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ТУРА ПО ВЫБОРУ

Казань
22-27 апреля 1997 г.

Задача 1.

При взаимодействии двух веществ красного цвета могут быть получены три соединения (I-III). Массовые соотношения реагентов при синтезе, свойства получаемых веществ представлены в таблице. По 1 грамму полученных соединений были растворены в воде, объем раствора доведен до 100 мл, пробы по 10 мл раствора были нейтрализованы 0,1 М раствором NaOH (результаты титрования приведены в таблице).

Соединение	I	II	III
Массовые соотношения	1:7,74	1:12,90	1:18,06
Окраска	бесцветная	золотистисто-желтая	рубиново-красная
T _{пл.} , °C	-40,5	106 (разлагается)	93 (разлагается)
V, мл 0,1 М NaOH	18,47	16,26	15,25

1. Определите, какие вещества были использованы для синтеза.
2. Укажите состав веществ I-III.
3. Опишите геометрическое строение фрагментов (молекул, ионов), образующих соединения I-III.
4. Покажите, какие вещества образуются при растворении I-III и нейтрализации полученных растворов (в форме уравнений химических реакций).

Задача 2.

Отработанная серная кислота из свинцовых аккумуляторов содержит 30% H₂SO₄ (по массе) и имеет плотность 1,22 г/мл.

1. До какого объема следует разбавить 5 л такого раствора, с тем чтобы его можно было слить в канализацию?

Предельно допустимые концентрации в сточных водах составляют: свинца — 0,03 мг/л, сульфатов — 35 мг/л. Водородный показатель сточной воды должен находиться в пределах от 5 до 9. Произведение растворимости сульфат свинца составляет $1,6 \cdot 10^{-8}$.

Кислота, вылитая из аккумулятора (5л, 30%) до этого прошла N циклов заряд-разряд.

2. Запишите уравнения реакций работы аккумулятора.
3. Рассчитайте, сколько воды необходимо добавлять на каждом N-ом цикле заряд-разряд, чтобы объем электролита оставался постоянным (5 литров)?

Считайте заряженным аккумулятор с 38% H_2SO_4 (плотность 1,29 г/мл), а выход по току в процессе зарядки — 30% (основной побочный процесс — электролиз воды).

4. Рассчитайте теоретическую емкость аккумулятора (ампер-час).
($F = 96500$ Кл/моль)

Задача 3.

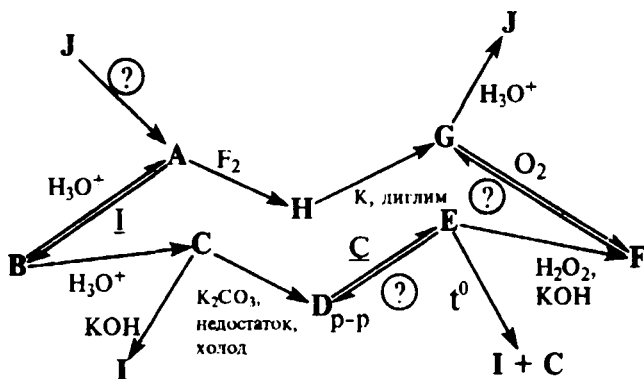
Желто-зеленый газ А, обладающий резким запахом и имеющий экспериментальную плотность 3,09 г/л при 11 °С, полностью поглотили эквимольным количеством холодного раствора едкого кали, при этом в растворе образовалась смесь солей в молярном отношении 1:1. Затем раствор выпарили, при этом выделилась смесь солей в молярном отношении 1:5. Сухой остаток был растворен в воде. Действием нитрата серебра на 1/5 часть этого раствора осадили белый осадок, нерастворимый в кислотах, массой 0,0956 г. Другую такую же часть раствора обработали при подкислении иодидом калия, на титрование выделившегося иода пошло 99,9 мл 0,20 М раствора тиосульфата натрия.

1. Что представляет собой газ А? Приведите его формулу и объясните пространственное строение его молекулы.

- При 0° С вещество А имеет плотность 1,64 г/мл. Объясните это значение плотности, а также значение плотности при 11 °С. Можно ли определить плотность А при 150 °С?
- Определите рН исходного раствора щелочи, если его взяли для опыта объемом 200 мл. Расположите в ряд по увеличению рН растворы: исходный раствор щелочи, холодный раствор после взаимодействия щелочи с А и раствор, полученный при растворении в воде сухого остатка.
- Приведите по 2 уравнения химических реакций, с помощью которых можно получить вещество А и которые характеризовали бы его свойства.

Задача 4.

Ниже на схеме приведены некоторые интересные превращения соединений А-Ж, содержащие один и тот же элемент.



Отметим, что вещества А, В, С, Н широко используются в человеческой деятельности: С издревле применялся для дезинфекции, Е не так давно применялся в фотографии. Превращение Д в Е проводится в растворе Д путем насыщения газом С и выкристаллизацией Е.

- Какой элемент входит в состав веществ А-Ж?

2. Какие соединения соответствуют А-Ж?
3. Какие вещества или (и) внешние воздействия стоят за знаком вопроса?
4. Напишите уравнения реакций, соответствующие превращениям А в В, Е в F, J в А
5. Изобразите строение С и Н.
6. Где применяются вещества А, В и Н?

Задача 5.

Наиболее распространенными вольфрамсодержащими минералами являются шеелит (вольфрамат кальция) и вольфрамит, представляющий собой изоморфную смесь вольфраматов железа и марганца. Крайние члены этого непрерывного ряда твердых растворов — ферберит и гюбнерит. В промышленной практике используются различные технологические схемы переработки вольфрамовых концентратов с целью получения трехоксида вольфрама. Универсальным способом вскрытия вольфрамитовых и шеелитовых концентратов является спекание их с содой при 1000 °С на воздухе в присутствии селитры, степень вскрытия концентрата достигает 90-95%. Из полученного пека водой выщелачивается вольфрамат натрия. Для очистки раствора от мышьяка и фосфора их дополнительно доокисляют гипохлоритом и осаждают в форме двойных магний-аммонийных солей аммиаком в присутствии хлорида аммония.

Из раствора вольфрамата натрия можно сразу же осадить вольфрамовую кислоту, однако в производственной практике сначала осаждают искусственный шеелит и только затем подвергают его кислотному разложению. Осаждение шеелита ведут из раствора, содержащего 100-110 г/л WO_3 (маточник после осаждения содержит 0,07 г/л WO_3). Переосажденную вольфрамовую кислоту растворяют в концентрированном растворе аммиака, при упаривании которого с 75-80%-ным выходом выкристаллизовывается ундекогидрат паравольфра-

мага аммония, содержащий 4,29% азота, 26,01% кислорода, 1,96% водорода и 67,73% вольфрама. Его разложением при 450°C получают чистый вольфрамовый ангидрид.

1. Приведите формулы шеелита, вольфрамита, ферберита и юбнерита.
2. В каких пределах может изменяться содержание вольфрама (в пересчете на WO_3) в вольфрамите?
3. Напишите уравнения реакций, происходящих при спекании концентрата с содой на воздухе.
4. При вскрытии шеелита приходится принимать меры для предотвращения образования свободного CaO при 1000 °C. Почему CaO мешает и как предотвратить его образование?
5. Что происходит с пиритными и аурипигментными примесями при спекании? Напишите уравнения происходящих реакций.
6. Избыточная сода при 1000 °C взаимодействует с окислами железа (как именно?). Не мешают ли образующиеся продукты последующим операциям с вольфрамом?
7. Приведите уравнения реакции осаждения магний-аммоний фосфата. Какова при этом роль нашатыря?
8. Поясните необходимость операции по промежуточному осаждению искусственного шеелита.
9. Установите формулу кристаллогидрата паравольфрамата аммония. Как называется класс соединений, к которому он относится? Напишите уравнение образования этой соли при упаривании раствора и ее последующего разложения при прокаливании.
10. Значительная доля добываемого вольфрама идет на приготовление ферровольфрама. Какую формулу можно приписать ферровольфраму, если при его производстве процессу восстановления углем в электропечах подвергают смесь окиси железа с шеелитом (64,3%)? Приведите уравнение реакции.

11. Обычное содержание вольфрама в рудах не превышает 2% (в пересчете на вольфрамовый ангидрид). Стандартный шеелитово-вольфрамитовый концентрат содержит 5,5% марганца, 25,43% посторонних примесей. Оцените, сколько вольфрама можно получить из 1 тонны такого концентрата и вычислите массу исходной породы, необходимой для получения 1 тонны такого концентрата (массовая доля WO_3 в отвалах после обогащения составляет около 0,015%).

Задача 6.

Этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА, H_4X) имеет состав $(CH_2COOH)_2N(CH_2)_2N(CH_2COOH)_2$ и относится к реагентам, достаточно широко используемым в практике химических лабораторий для определения ионов многих металлов, образующих с ЭДТА устойчивые комплексы состава 1:1. В частности, для количественного определения лантана исследуемую пробу вводят в содержащий избыточное количество ЭДТА раствор, предварительно доведенный до pH 6 с помощью уротропина. Избыток ЭДТА оттитровывают затем стандартным раствором соли цинка с диметилнафтидином в качестве индикатора.

Указанную методику использовали для анализа продуктов, образующихся при нагревании кристаллогидрата хлорида лантана в атмосфере хлороводорода. Навеску соединения растворяли, смешивали со 100 мл 0,01 М раствора ЭДТА, избыток которой титровали 0,03 М раствором цинкового купороса. Результаты анализа некоторых образцов таковы:

	исходный кристаллогидрат	продукт, выдержанный при			
		80 °С	200 °С	300 °С	400 °С
масса навески, г	0,1486	0,0844	0,0859	0,1253	0,095
$V(Zn^{2+})$, мл	20,00	23,33	21,67	13,33	16,67

1. Найдите pH сантиметлярного раствора ЭДТА и объясните, почему в данном случае недостаточно учитывать диссоциацию кислоты

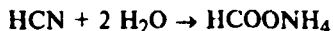
только по первой ступени? Последовательные константы кислотной диссоциации ЭДТА:

$$K_{aI} = 8 \cdot 10^{-3}, K_{aII} = 3 \cdot 10^{-3}, K_{aIII} = 7 \cdot 10^{-7}, K_{aIV} = 5 \cdot 10^{-11}.$$

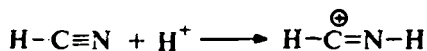
2. Сколько граммов уротропина $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ (слабого органического основания с константой основности $K_b = 1,4 \cdot 10^{-9}$) следует добавлять к каждому 100 мл сантиметлярного раствора ЭДТА для доведения величины pH до значения 6?
3. Установите формулу исходного кристаллогидрата хлорида лантана и продуктов его обезвоживания при различных температурах.
4. Опишите или изобразите структурную формулу LaX^- .

Задача 7.

В водном растворе синильная кислота ($K_{\text{дисс}} = 5 \cdot 10^{-10}$, $\text{p}K = 9.3$) гидролизуется:



лимитирующая (самая медленная) стадия реакции:



1. Как изменится скорость гидролиза раствора синильной кислоты при увеличении ее концентрации в растворе с 0,1 до 0,3 моль/л?
2. Какой катализатор можно предложить для ускорения этой реакции?
3. Какие другие стабильные продукты могут образоваться в результате гидролиза HCN?
4. Как может повлиять на скорость гидролиза HCN добавление в раствор небольшого (по сравнению с количеством HCN) количества Fe^{2+} ?
5. Возможен ли аммонолиз HCN в жидком аммиаке и каковы теоретические продукты этого процесса?
6. Предложите 2 лабораторных способа получения HCN.

Задача 8.

Один из возможных методов разделения олигопептидов (коротких цепей из нескольких аминокислотных остатков) — электрофорез в плотной среде. На середину пластины из плотной среды (геля) наносится смесь олигопептидов, после чего к противоположным краям пластины прикладывается напряжение. В зависимости от знака и величины заряда пептиды будут двигаться к разным электродам. При этом в геле можно варьировать pH среды, при котором проводят электрофорез. Через требуемый промежуток времени напряжение снимают. К этому моменту разные пептиды проходят путь разной длины, а возможно, и в разных направлениях. Картина распределения пептидов на пластинке называется фореграммой.

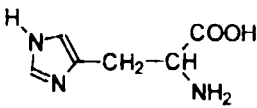
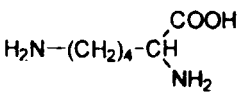
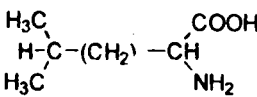
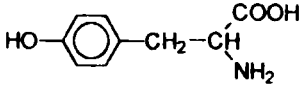
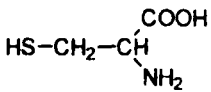
При $pH = pK$ половина групп с соответствующей pK находятся в кислотной форме, половина — в основной. При $pH < pK$ большая часть групп находится в кислотной форме, при $pH > pK$ — в основной.

У исследователя есть смесь олигопептидов:

1. $H_2N-Cys-His-Arg-Arg-His-OH$
2. $H_2N-Cys-\text{Asp}-\text{Asp}-Lys-Arg-OH$
3. $H_2N-Leu-Leu-Tyr-Arg-Leu-OH$

Ниже приведены известные сведения об аминокислотах без учета ионизации групп. (R — боковые функциональные группы)

Обозначение	Название	Формула	pK_a		
			$-COOH$	$-NH_3^+$	R
Arg	аргинин	$ \begin{array}{c} \text{HN} \\ \diagup \\ \text{C}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH} \\ \diagdown \quad \quad \quad \diagup \\ \text{H}_2\text{N} \quad \quad \quad \text{NH}_2 \end{array} $	1,8	9,0	12,5
Asp	аспарагиновая к-та	$ \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagup \\ \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array} $	2,0	9,9	3,9

His	гистидин		1,8	9,3	6,0
Lys	лизин		2,2	9,1	10,5
Leu	лейцин		2,3	9,7	—
Tyr	тирозин		2,2	9,2	10,5
Cys	цистеин		1,9	8,4	10,7

1. В каких интервалах pH лучше всего разделятся все пептиды?
2. В каких интервалах pH пептиды расположатся на фореграмме в порядке 1,2,3? 2,3,1? 2,1,3 (от анода к катоду)?
3. Предложите новый пентапептид, составленный из указанных в условии аминокислотных остатков, который при pH 9 расположится между 2 и 3.
4. Предложите способ разделения пептида-2 и пептида-5: H₂N-Tyr-Asp-Asp-Lys-Arg-OH?

Задача 9.

Один из ведущих ВУЗов России получил от НИИ целлюлозно-бумажной промышленности заказ на исследование межмолекулярных взаимодействий в системе перхлорат церия(IV) — сульфат натрия — вода. Руководитель договора предложил выполнить часть работы, а именно исследование комплексообразования в этой системе спектрофотометрическим методом своим студентам — Илье, Коле и Косте. Они

приготовили в качестве исходного 0,5 литра 0,01 М раствора перхлората церия в 1 М хлорной кислоте и стали добавлять к раствору небольшими порциями свежепрокаленный сульфат натрия (объемные эффекты растворения пренебрежимо малы). Для каждого из последовательно получаемых растворов они измеряли оптическую плотность D в кювете 1 см (Илья — при длине волны 290 нм, Коля — при 330 нм, Костя — при 390 нм). Зависимость оптической плотности ($D \cdot 10$) от массы добавленного сульфата натрия приведена ниже:

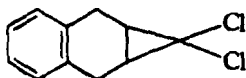
m, мг	213	426	639	852	1065	1278	1491	1704	1917	2130	2343	2556	3550
Илья	1,2	2,3	3,2	3,7	3,9	4,1	4,3	4,5	4,7	4,9	5,1	5,3	6,2
Коля	2,5	2,9	3,3	3,7	4,1	4,5	4,6	4,4	4,2	4,0	3,8	3,6	2,7
Костя	1,3	1,6	1,9	2,2	2,5	2,8	3,1	3,4	3,7	4,2	4,6	5,2	8,0

Расстроенные несоответствием полученных результатов студенты пошли с повинной к руководителю работы. Однако тот остался вполне доволен выполненными исследованиями.

1. Какие же соединения были обнаружены в этой системе? Приведите их структурные формулы.
2. В чем причина различия результатов, полученных студентами?
3. Для чего в исходный раствор была добавлена хлорная кислота? Можно ли ее заменить на перхлорат натрия или соляную кислоту?
4. Какие предварительные исследования можно было провести студентам, чтобы не впасть в панику раньше времени? Какие еще методы исследования комплексообразования Вам известны?
5. С помощью каких химических процессов Вы могли бы получить необходимый для работы диоксид церия из “кремня” для зажигалок, представляющего собой ЭFe_2 (где Э — смесь различных лантанидов, включая и церий)? Приведите уравнения легко осуществимых реакций.

Задача 10.

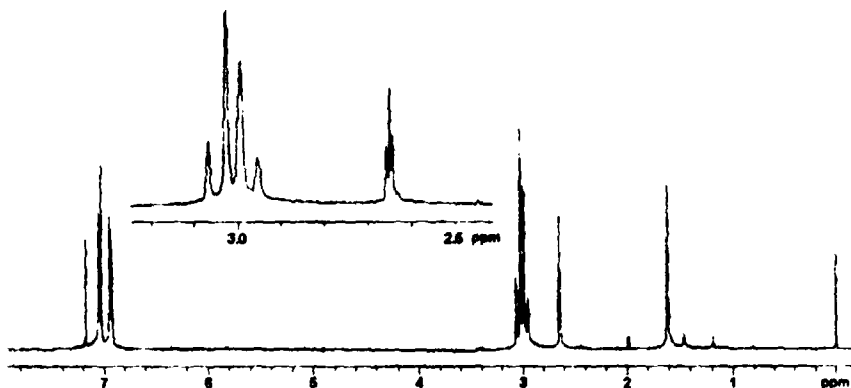
При действии на соединение А алюмогидридом лития LiAlH_4 выделено три продукта В, С и D,



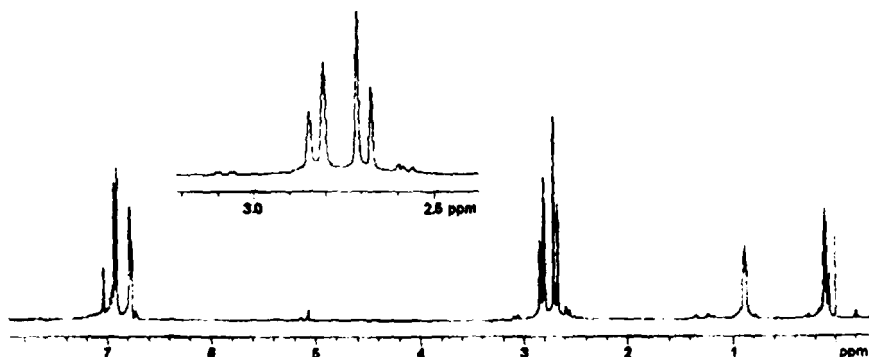
А

каждый из которых при реакции с гексакarbонилom хрома $\text{Cr}(\text{CO})_6$ образует по два изомерных аренхромтрикарбонильных комплекса.

На рисунках приведены спектры ПМР соединений В и D.



Спектр ЯМР ^1H (400 МГц) в CDCl_3 вещества В



Спектр ЯМР ^1H (400 МГц) в C_6D_6 вещества D

1. Напишите схемы реакций и приведите формулы, отражающие строение соединений В — D и их комплексов.
2. Объясните, с чем может быть связано образование двух комплексов для каждого из соединений В — D.
3. Назовите по номенклатуре IUPAC соединения А.

Задача 11.

Смесь легколетучих веществ, получающаяся при взаимодействии паров 1,15 г 2-хлорпропена (Т.кип.23°C) с нагретым спиртовым раствором гидроксида калия, пропущена через 160 г 3%-ной бромной воды (опыт 1). При этом образовалось 7,93 г тяжелой окрашенной жидкости, меняющей окраску при добавлении избытка раствора иодида калия. Полученный после этого окрашенный водный раствор может быть обесцвечен 10 мл 1М раствора тиосульфата натрия. Во втором опыте, проведенном в тех же условиях с 1,15 г исходного вещества, образующиеся летучие вещества пропущены через раствор, полученный действием избытка раствора аммиака на 0,81 г хлорной меди. В результате второго опыта из раствора выпало 0,206 г окрашенного осадка.

1. Напишите уравнения проведенных реакций.
2. Вычислите возможный состав смеси летучих продуктов в процентах по объему.

Задача 12.

Бесцветное соединение X при растворении в соляной кислоте образует интенсивно окрашенные растворы фиолетового, синезеленого и желто-зеленого цвета. Указанные цветовые переходы наиболее ярко проявляются при мольном соотношении X : кислота = 1:1, 1:2 и 1:3.

Соединение **X** может быть получено по схемам 1 и 2 из вещества **A**, которое имеет формулу $C_8H_{11}Z_1$ и при сгорании не образует твердых нелетучих продуктов.

Схема 1

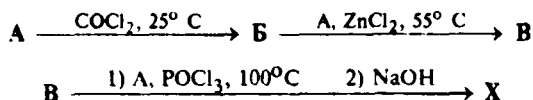
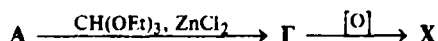


Схема 2



1. Определите элемент **Z** и напишите молекулярную и наиболее вероятную структурную формулу соединения **A**. Ответ мотивируйте.
2. Напишите уравнения реакций синтеза **X** по схемам 1 и 2, используя в уравнениях структурные формулы **A** — **X**.
3. Объясните изменение окраски **X** при добавлении возрастающего количества соляной кислоты.
4. Вычислите массу соединения **X**, которую можно получить из 1 т **A**, не используя дополнительных реагентов на каждой стадии процесса.

Задача 13.

В лаборатории, имеющей достаточно солидный срок существования, при очередной разборке запасов реактивов была обнаружена склянка с негорючей жидкостью **A**, сильно дымящей на воздухе. Этикетка от склянки была утеряна. Запасы жидкости были значительны, поэтому желательно было не ликвидировать содержимое склянки, а попытаться установить его строение.

Вещество **A** реагирует с водородом с образованием вещества **B**, представляющего собой, как и исходное вещество **A**, негорючую сильно дымящую жидкость. С этилатом натрия вещество **A** образует горючую

недымящую жидкость С, а из реакционной массы после соответствующей обработки может быть также выделено вещество, используемое в быту для засолки огурцов. Последовательное взаимодействие вещества А как с водородом, так и с этилатом натрия (в любой последовательности) приводит к веществу D, представляющего также горючую недымящую жидкость.

При сжигании веществ С и D с последующей конденсацией продуктов сгорания при комнатной температуре в обоих случаях образуется мокрый песок. Вещества А, В, С и D в водно-спиртовой среде при 20 °С гидролизуются с образованием продуктов Е (в случае веществ А и С) и F (в случае веществ В и D).

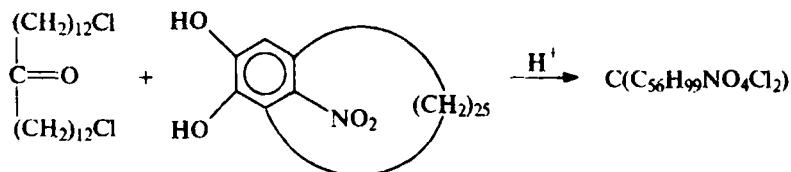
Все вещества А-F каждое состоит из четырех элементов. По данным элементного анализа в состав вещества А входят 14,9% углерода и 1,9% водорода, в состав вещества С — 50,5% углерода и 9,5% водорода. В состав вещества Е, используемого в производстве микроэлектроники, входят 30,4% углерода, 3,8% водорода, 35,4% элемента X и 30,4% элемента Y, его масса примерно 630.

1. Определите и назовите вещества А, В, С, D.
2. Определите формулу вещества Е и F.
3. Предложите пространственную структуру молекул Е и F.
4. На чем может быть основано применение вещества Е в производстве микроэлектроники?

Задача 14.

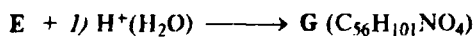
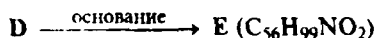
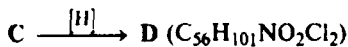
*Памяти вице-президента РАН
академика В.А.Коптюга
посвящается*

Германские химики А. Лютрингхауз (1937) и Г. Шилл (1967) получили соединение **G** необычной структуры по следующей схеме:



A

B



2) [O]

3) $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})$

1. Приведите структурные формулы **A** — **G**.
2. В чем заключается необычность структуры **G**?
3. Какие еще виды химических соединений с аналогичным типом связей Вам известны? Приведите примеры и, если знаете, их названия.

