

ВСЕРОССИЙСКАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ОЛИМПИАДА
ШКОЛЬНИКОВ

Пятый (заключительный) этап

**Задания теоретического тура
по выбору**

Рязань

20-27 апреля 1999 г.

Задача 1

При быстром нагревании навески NaIO_4 до $700\text{ }^\circ\text{C}$ выделяется 1,344 л (н.у.) бесцветного газа. При выдерживании такой же навески при $300\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается выделение фиолетовых паров, которые будучи пропущены через крепкий щелочной раствор, обесцвечиваются и уменьшаются в объеме до 0,941 л (н.у.). В обоих этих экспериментах навеску доводили до постоянства веса.

В следующем эксперименте такую же навеску кратковременно нагрели до $300\text{ }^\circ\text{C}$, а образовавшийся твердый остаток растворили в воде (объем раствора 1 л). При обработке 20 мл раствора иодидом калия при подкислении выделяется иод, на титрование которого идет 21,33 мл 0,105 М раствора тиосульфата натрия.

1. Установите формулу и название продукта, образующегося при $300\text{ }^\circ\text{C}$.
Ответ подтвердите расчетами.
2. Напишите уравнения реакций разложения NaIO_4 при 700° и 300° .
3. Рассчитайте массу используемых в опытах навески периодата натрия.
4. Определите массовую и молярную долю NaIO_4 в твердом остатке, полученном в последнем эксперименте.
5. Можно ли продукт разложения, получаемый при 300° , перекристаллизовывать из воды? Почему?
6. Как можно получить NaIO_4 и продукт его разложения? Приведите уравнения соответствующих реакций.

Задача 2

При постепенном добавлении к 20 г роданида аммония (NH_4CNS), нагретого до начала плавления ($150\text{ }^\circ\text{C}$), тщательно растертой смеси, состоящей из 5 г роданида аммония и 4,25 г дихромата аммония, происходит экзотермическая реакция, расплав вспенивается. По окончании процесса получается вишнево-красный продукт.

После остывания растертый в порошок продукт высыпают в стакан с 20 мл холодной воды и перемешивают. Через 15 мин полученную взвесь фильтруют, и, не промывая, осадок переносят в стакан, содержа-

Заключительный этап

Задания тура по выбору

ший 60 мл воды, нагретой до 65 °С, и полученный раствор фильтруют на воронке для горячего фильтрования. При охлаждении фильтрата кристаллизуются ярко-красные кубические кристаллы вещества I (выход приблизительно 6 г, что составляет $\approx 50\%$ от теории).

Нерастворимый остаток на фильтре для горячего фильтрования (≈ 3 г) — вещество II розового цвета, которое может быть получено также осаждением из раствора вещества I раствором соли III

Химический состав полученных продуктов.

| Вещество | Содержание, % | | | | |
|----------|---------------|------|------|-----|------|
| | Cr | N | S | H | C |
| I | 15,5 | 29,2 | 38,1 | 3,0 | 14,3 |
| II | 13,8 | 33,3 | 33,9 | 3,2 | 12,7 |

1. Определите состав I и II.
2. Какова степень окисления хрома в этих соединениях ?
3. Определите координационное число хрома и координационное окружение в этих соединениях.
4. Какие виды изомеров возможны для I?
5. Напишите уравнение реакции образования I.
6. Какое соединение было взято в избытке? На сколько (%)?
7. Напишите уравнение реакции образования II. Какую соль (III) можно использовать для осаждения II из I?
8. Какие газообразные продукты выделяются в процессе синтеза? В какой последовательности?

Задача 3

В таблице приведены данные о свойствах бинарных (A_nB_m) соединений (1-7). В состав соединения 8 входит еще один элемент (X).

| | В, % | $T_{пл.}, ^\circ\text{C}$ | $T_{кип.}, ^\circ\text{C}$ | $d, \text{г/см}^3$ ($T, ^\circ\text{C}$) | дип. момент, D | длины связей, нм | | валентные углы, $^\circ$ | |
|---|------|---------------------------|----------------------------|---|----------------------|---------------------|------------------|--------------------------|--------------|
| | | | | | | A - A | A - B | BAВ | AAВ |
| 1 | 37,2 | -164,6 | -9,3 | - | 1,03 | 0,189 | 0,160 | 92,5 | 107,5 |
| 2 | 37,2 | -133 | +15 | 1,6 (-100) | 1,45 | 0,186 | 0,1635 | | 108,3 |
| 3 | 54,2 | - | - | - | 1,05 | - | 0,159 | 98 | - |
| 4 | 54,2 | | - | | | 0,203 | 0,165 0,157 | 87 167 | 76 - 106 |
| 5 | 70,3 | -121 | -38 | 1,919 (-73) | 0,63 | | 0,1646 0,1545 | 173,1 101,6 | |
| 6 | 74,8 | -52,7 | +26,7 | 2,0936 (0) | 0 | 0,221 | 0,157 | 90 180 | 90 180 |
| 7 | 78,1 | -50,5 | -63,8 (субл.) | 1,88 (-56) | 0 | - | 0,157 | 90 180 | — |
| 8 | 37,2 | -136,7 | -55,4 | 3,55 (-68) | 1,11 | 0,141 (A-X) | 0,153 | 96 | 124 (XAX) |

1. Определите А, В, Х.
2. Определите состав соединений 1 -8.
3. Изобразите схематическое пространственное строение 1-8.
4. Определите агрегатное состояние 1-8 при стандартных условиях.
5. Приведите способы получения 2 и 7 исходя из простых веществ (уравнения химических реакций).
6. Какие из веществ 1-8 склонны к димеризации? Почему?
7. Какие из веществ 1-8 химически активны, какие инертны? К каким процессам? (Примеры реакций).

Задача 4

Некоторое вещество представляет собой серо-фиолетовый порошок, способный взаимодействовать с горячим раствором щелочи (диспропорционируя при этом), а также растворяться в концентрированной азотной кислоте. Если 127 мг этого вещества обработать избытком 48%-ной азотной кислоты и полученный раствор осторожно выпарить на водяной бане, то получится 282 мг кристаллов вещества Н. Те же 127 мг

Заключительный этап

Задания тура по выбору

исходного вещества при аналогичной обработке дымящей азотной кислотой дают 310 мг вещества Ю.

Вещество Н в водном растворе способно восстанавливаться сернистым газом. Так, из 293 мг его при действии сернистого газа образуется 127 мг соответствующего простого вещества.

1. Что за простое вещество выпадает в осадок и что представляет собой исходный серо-фиолетовый порошок? Ответ подтвердите расчетами.
2. Установите формулы веществ Ю и Н.
3. Приведите уравнения всех упомянутых в задаче реакций.
4. Какова геометрия анионов в веществе Ю и в продукте щелочного диспропорционирования исходного вещества?

Задача 5

Читаем у Д. И. Менделеева: “Спринг и Обель (1887) измеряли объем водорода, выделяемого сплавом цинка с малым количеством РЬ (0,6%), потому что тогда _____. Чтобы поверхность металла была известна, взяты были шары (диам. 9,5 мм) ... При начале действия определенного количества кислоты скорость возрастает, достигает наибольшей и затем падает с концентрацией по мере истощения взятой кислоты. Приводим результат для 5-, 10- и 15%-процентной соляной кислоты. Через Н обозначено число куб. сантиметров водорода, через D число секунд времени, протекшего после погружения шаров Zn в кислоту.

Заключительный этап

Задания тура по выбору

| темпе- ратура | ω HCl, % | H=50 | 100 | 200 | 400 | 600 | 800 | 1000 |
|------------------|--------------------|-------|------|------|------|------|------|-------|
| 15° | 5% | D=714 | 1152 | 1755 | 2731 | 3908 | 6284 | 15462 |
| | 10% | D=301 | 455 | 649 | 995 | 1573 | 2746 | 6748 |
| | 15% | D=106 | 151 | 233 | 440 | 826 | 1604 | 4289 |
| 35° | 5% | D=462 | 705 | 1058 | 1700 | 2525 | 4132 | 8499 |
| | 10% | D=96 | 148 | 239 | 460 | 835 | 1594 | 3735 |
| | 15% | D=44 | 64 | 112 | 255 | 505 | 1011 | 2457 |
| 55° | 5% | D=178 | 276 | 408 | 699 | 1164 | 2105 | 5093 |
| | 10% | D=34 | 60 | 113 | 258 | 491 | 970 | 2457 |
| | 15% | D=24 | 35 | 58 | 136 | 239 | 610 | 1593 |

Вследствие сложности явления, сами авторы признают за своими определениями не абсолютное, а лишь относительное значение, и в том смысле примечательно, что HBr дает, при прочих равных условиях (при эквивалентной крепости), большую (в 1-5 раз) скорость действия, чем HCl, а серная кислота гораздо (почти в 15 раз) меньшую скорость. Примечательно также, что при реакции металл оказался более нагревающимся, чем кислота.”

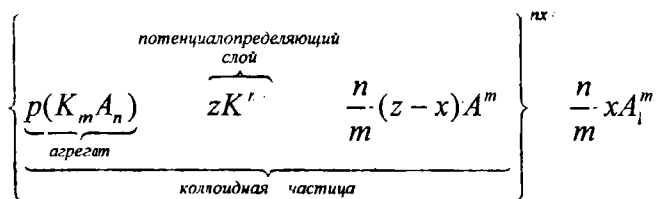
1. Для чего был добавлен свинец в цинковые шарики?
2. Установите причины увеличения скорости на начальной стадии реакции и уменьшения скорости выделения водорода в дальнейшем.
3. Почему скорость растворения цинковых шариков в серной кислоте меньше, чем в соляной, а в бромистоводородной выше ?
4. Оцените объем соляной кислоты, используемой в данных экспериментах, если плотности растворов соляной кислоты составляют 5% - 1,025; 10% - 1,05; 15% - 1,075 г/см³, а плотность цинка составляет 7,13 г/см³.
5. Предложите кинетическую модель (последовательность стадий), адекватно описывающую вторую часть растворения цинковых шариков

(уменьшение скорости растворения). Какая стадия на Ваш взгляд является самой медленной?

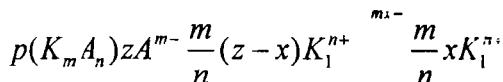
6. Нарисуйте графические зависимости относительного объема выделившегося водорода ($\alpha = V/V_{\text{общ}}$) от времени для растворения цинкового шарика при условиях а) $v \text{ HCl} \gg v \text{ Zn}$ (соляная кислота взята в многократном избытке по отношению к цинку) и б) $v \text{ Zn} \gg v \text{ HCl}$ (цинк взят в многократном избытке по отношению к кислоте). Каким математическим уравнением будут связаны между собой α и t в обоих этих случаях?

Задача 6

Схематически коллоидную мицеллу можно изобразить следующим образом:



или



Состав коллоидной частицы зависит от того, каких ионов K^{n+} или A^{m-} больше в растворе, и какой ион лучше адсорбируется.

Коагуляция – объединение коллоидных частиц, вследствие сцепления при соударениях.

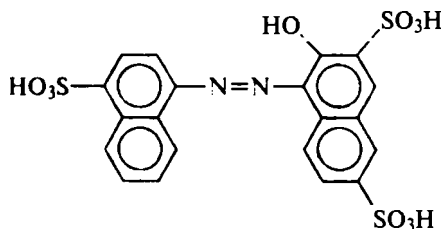
Коагулянты – вещества, способные вызывать или ускорять коагуляцию.

Концентрация C_k (ммоль/л) коагулянта, при которой наступает быстрая коагуляция, называется порогом коагуляции и определяется уравнением Шульце-Гарди:

$$C_K \approx \frac{1}{z_i^6},$$

где z_i – заряд коагулянта, обычно противоположный заряду коллоидной частицы.

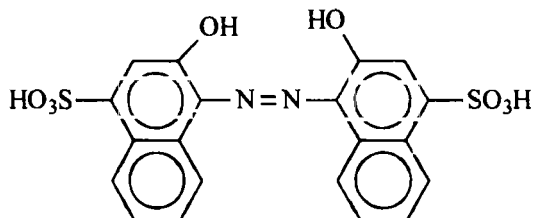
1. Объясните принцип действия коагулянтов.
2. Если к раствору нитрата серебра добавлять по каплям иодид калия, то коагуляцию образовавшейся коллоидной частицы будут вызывать анионы. Если к раствору иодида калия добавлять по каплям нитрат серебра, то коагуляцию коллоидной частицы будут вызывать катионы. Напишите формулы мицелл, образующихся в первом и втором случаях, и укажите заряд коллоидных частиц.
3. Напишите формулу мицеллы коллоидного раствора, образующегося при нагревании разбавленного раствора FeCl_3 . Напишите уравнения реакций. Ответ обоснуйте. Укажите заряд коллоидной частицы.
4. В текстильной промышленности для очистки промывных вод от водорастворимых красителей используют коагуляцию коллоидных растворов, образованных FeCl_3 . Промывные воды, содержащие водорастворимые красители, характеризуются высоким содержанием минеральных солей (Na_2SO_4 до 50 г/л). Расположите ионы, имеющиеся в промывных водах от красителя амарана



(с = 5 г/л, pH = 12) по уменьшению их коагулирующего действия;

5. Чтобы избежать введения дополнительных ионов для очистки промывных вод проводят электролиз этих вод с растворимыми анодами. Напишите уравнения реакций, протекающих на электродах и в рас-

творе, если использовать железные электроды для очистки раствора от красителя кислотного красного (с = 5 г/л, pH = 6)



Какие ионы вызывают коагуляцию коллоидных растворов? Ответ обоснуйте.

6. На станциях водоочистки для удаления (дисперсных) коллоидных примесей в природных водах используются в качестве коагулянтов соли Fe^{3+} . Какие частицы вызывают коагуляцию коллоидных примесей и каков заряд коллоидных частиц в природных водах?

Задача 7

В справочных таблицах приведено три значения произведения растворимости оксида сурьмы (III):

$$\text{ПР}_1 = [\text{Sb}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 = 4 \cdot 10^{-42}$$

$$\text{ПР}_2 = [\text{SbO}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 7,9 \cdot 10^{-18}$$

$$\text{ПР}_3 = [\text{H}^+] \cdot [\text{H}_2\text{SbO}_3] = 1,3 \cdot 10^{-12}$$

1. Рассчитайте концентрации ионов H^+ , OH^- , Sb^{3+} , SbO^+ и H_2SbO_3 в водном растворе над осадком Sb_2O_3 при 22 °С, полагая, что в растворе присутствуют только перечисленные выше ионы.
2. Рассчитайте растворимость (мг/л) Sb_2O_3 в воде и буферном растворе, содержащем 0,1 моль/л уксусной кислоты и 0,1 моль/л ацетата натрия. Константа диссоциации уксусной кислоты $1,8 \cdot 10^{-5}$. Содержанием молекулярной формы Sb_2O_3 в растворе можно пренебречь.
3. Рассчитайте значение pH раствора, при котором растворимость Sb_2O_3 будет минимальной.

Примечание: В расчетах нельзя пренебрегать ни одним членом уравнения.

Задача 8

При сжигании кислородсодержащего соединения X массой 3,33 г были обеспечены условия количественного поглощения всех продуктов реакции 100,0 мл 2М ($d=1,0820 \text{ г/см}^3$) раствора гидроксида натрия. При этом объем раствора увеличился до 109,2 мл ($d=1,1005 \text{ г/см}^3$), а величина рН раствора стала равной 9,43 (влиянием ионной силы на величину рН пренебречь).

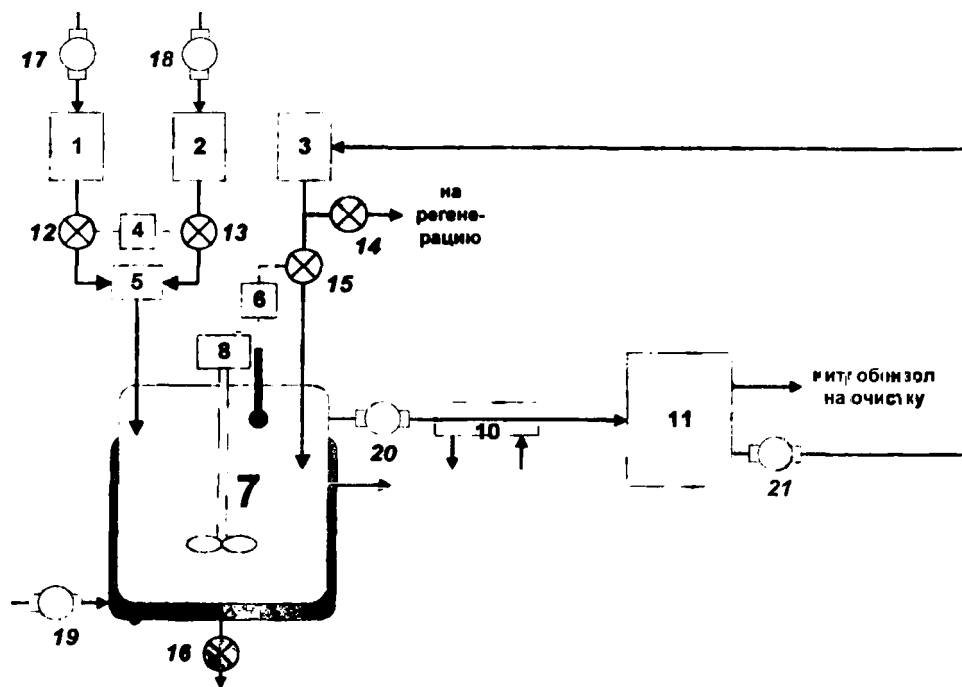
1. Установите молекулярную формулу соединения X, используя значения pK_2 для угольной кислоты 10,33.
2. Установите структурную формулу соединения X, если известно, что оно вращает плоскость поляризации плоскополяризованного света.
3. Напишите формулы R- и S-изомеров соединения X.
4. Приведите механизм реакции соединения X с бромистоводородной кислотой.
5. Предскажите стереохимический результат этой реакции.

Задача 9

В промышленности нитробензол получают нитрованием бензола нитрующей смесью. При этом бензол и азотная кислота реагируют практически полностью. Технологическая схема приведена на рисунке.

Нитрующую смесь и бензол подают в реактор в строго определенном отношении (мольное отношение $C_6H_6:HNO_3=1:0,98$). Кроме того, в реактор подают трех- пятикратную массу (от нитрующей смеси) отработанной серной кислоты. Реактор практически идеального смешения. Температура 70 °С, среднее время пребывания вещества в реакторе — 6 мин, в сепараторе, где отстаиваются продукты — столько же.

1. Напишите уравнение реакции нитрования бензола с указанием знака теплового эффекта. Что такое нитрующая смесь? Какая частица является агентом, атакующим бензол в реакции нитрования?
2. Почему используют неэквивалентное соотношение $C_6H_6:HNO_3$?
3. Зачем в реактор добавляют отработанную серную кислоту?
4. Какие примеси могут присутствовать в нитробензоле после сепаратора?



Пояснения. ⊗ — рабочие краны, ⊗ — аварийные краны (в нормальном режиме закрыты), (○) — насосы
 1 - напорная емкость с бензолом, 2 - напорная емкость с нитрующей смесью, 3 - напорная емкость с отработавшей серной кислотой, 4 - регулятор соотношения бензола и нитрующей смеси, 5 - смеситель, 6 - регулятор подачи отработанной серной кислоты в зависимости от температуры в реакторе (во время Вашего дежурства вышел из строя), 7 - реактор, 8 - мешалка, 9 - охладитель реактора, 10 - охладитель, 11 - сепаратор, 12-15 - рабочие краны, 16 - аварийный кран, 17-21 - насосы.

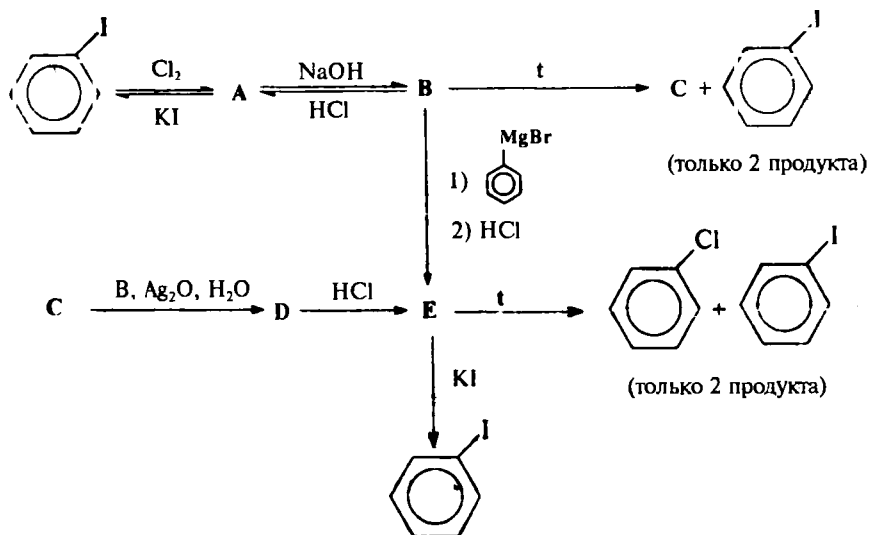
В принципе, технология производства нитробензола автоматизирована. В штатном режиме краны открыты примерно наполовину (кроме кранов 14 и 15, открытых примерно на четверть) и насосы качают на половину своей мощности. Оператор должен вмешиваться только в случае сбоев. В этих ситуациях он может с операторского пульта открывать и закрывать все краны, регулировать работу насосов и мешалки. Его задача при этом - как можно быстрее и с как можно меньшими потерями вернуться в нормальный режим работы.

Представьте себе, что оператор — это Вы. Ко дню X (один из дней Вашего дежурства) регулятор 6 вышел из строя из-за физического износа и подачу отработанной серной кислоты Вам приходилось регулировать с операторского пульта собственноручно. В час Y дня X неожиданно было отключено электричество. В результате остановились все насосы и мешалка, а также была потеряна возможность управления процессом с операторского пульта. При этом реактивы продолжали поступать в реактор под действием силы тяжести. Через две минуты электричество включили (Вас об этом, естественно, никто не предупредил). В течении нескольких секунд температура в реакторе подскочила до 130 °C и продолжала угрожающе расти.

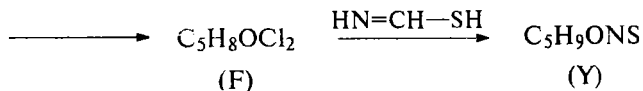
5. Почему подскочила температура?
6. Какие нештатные процессы (не предусмотренные технологией) начнут происходить в реакторе при повышенной температуре и какие нештатные продукты образуются? Укажите тепловой эффект нештатных процессов.
7. Какие последствия наступят, если не попытаться повлиять на ситуацию?
8. Что Вы предпримете, чтобы свести ущерб к минимуму?

Задача 10

Памяти нашего учителя Александра
Николаевича Несмеянова посвящается
эта задача



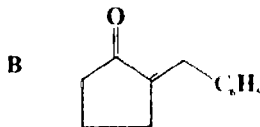
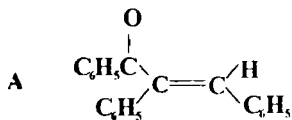
1. Определите вещества А-Е и приведите их формулы строения, если дополнительно известно, что С содержит 30,5 % С и 2,1 % Н, а водные растворы D и E - хорошие проводники электрического тока.
2. Напишите уравнения реакций. Приведите тривиальные названия соединений В, С и Е.
3. У вещества Е есть изомер F, относящийся к тому же классу соединений. Приведите его структурную формулу.
4. Соединения D и E известны давно и описаны в работах Мэссона и Беринджера. Большой вклад в изучение химии соединений этого класса был сделан в 1950-1960 г.г. в работах академика А.Н. Несмеянова, которым впервые были синтезированы соединения типа F. Открытый в 30-х годах метод получения металлоорганических производных разложением солей диазония (диазометод Несмеянова) был рас-



1. Напишите структурные формулы A, B, C, D, E, F, X и Y.
2. Объясните, почему в многостадийных синтезах лучше сначала получить несколько фрагментов целевого вещества по коротким цепочкам превращений, после чего соединить эти фрагменты на последних стадиях.

Задача 12

Два непредельных кетона A и B подвергли обработке сначала трет-бутилгидропероксидом в присутствии VO^{2+} , а затем трехфтористым бором. В случае соединения A получили продукт C состава $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}_3\text{HO}_2$, а в случае B — продукт D состава $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2$. Оба соединения C и D реагируют с избытком гидросиламина, причем продукт реакции в первом случае образует стабильные комплексы с переходными металлами, а во втором — нет.



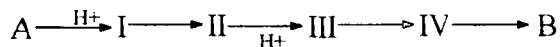
1. Установите возможные структуры обоих продуктов C и D.
2. Напишите возможный механизм образования обоих продуктов.
3. Кратко мотивируйте выбранный вами для каждого случая механизм.

Задача 13

При кулинарной обработке пищевых продуктов происходит ряд сложных взаимодействий между их углеводными и белковыми компонентами. Среди этих реакций замечательны две: перегруппировка и ретроперегруппировка Амадори.

Примером, перегруппировки Амадори может служить изомеризация N-замещенных N-гликозидов альдопираноз (A) через ряд последова-

тельных стадий в N-замещенные 1-амино-1-дезоксикетофуранозы (В) в условиях кислотного катализа. Это можно выразить схемой:



В случае ретроперегруппировки Амадори N-замещенные N-гликозиды кетофураноз изомеризуются в N-замещенные 2-амино-2-дезоксильдопиранозы.

1. Приведите структурные формулы I-IV.
2. Предложите механизм ретроперегруппировки Амадори.

Задача 14

В организме человека существуют два фермента, гексокиназа и глюкокиназа, катализирующие одну и ту же реакцию, а именно, превращение D-глюкозы в D-глюкозо-6-фосфат. Эти ферменты различаются:

А) локализацией в организме. Гексокиназа присутствует практически во всех тканях и органах, а глюкокиназа — только в печени.

Б) значением константы Михаэлиса (K_M) для катализируемой реакции. K_M для гексокиназы составляет 0,1 мМ, а для глюкокиназы — 10 мМ (концентрация глюкозы в крови человека в норме, то есть через несколько часов после приема пищи и в отсутствии значительной физической нагрузки составляет 4-5 мМ).

1. Приведите формулу D-глюкозы в проекциях Фишера и Хеорса, а также конформационную формулу.
2. Напишите формулу β -L-глюкозы в выбранном Вами способе представления (из перечисленных в вопросе 1) и обоснуйте свой выбор.
3. Напишите схему реакции превращения D-глюкозы в D-глюкозо-6-фосфат.
4. Из какого соединения происходит фосфатная группа, вводимая в глюкозу.
5. Какое соединение является источником энергии для превращения D-глюкозы в D-глюкозо-6-фосфат (учтите, что изменение стандартной

Заключительный этап

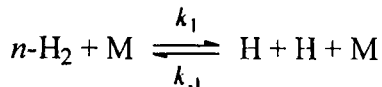
Задания тура по выбору

свободной энергии для реакции D-глюкоза \rightarrow D-глюкозо-6-фосфат положительно).

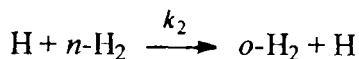
6. С точки зрения ферментативной кинетики, объясните в каком состоянии организма активна только гексокиназа, а в каком — оба фермента.
7. В какие основные конечные продукты превращается в организме D-глюкозо-6-фосфат, полученный в результате реакций, катализируемых гексокиназой и глюкокиназой.
8. Исходя из знания метаболических процессов, в которых задействованы гексокиназа и глюкокиназа, объясните различие в их локализации в организме.
9. Сравните специфичность гексокиназы и глюкокиназы.
10. Дайте определение специфичности ферментов с кинетической точки зрения.

Задача 15

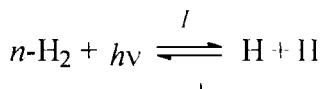
Орто- и *пара*-водород — две модификации молекулярного водорода, отличающиеся взаимной ориентацией ядерных спинов (*орто*-водород — параллельные спины, *пара*-водород — антипараллельные спины). Превращение (конверсия) *пара*-водорода в *орто*-водород возможно только при высоких температурах; оно протекает по следующему механизму. Молекулы *пара*-водорода при столкновении с инертными частицами (М) отнимают у них часть кинетической энергии и обратимо диссоциируют на атомы водорода:



Атом водорода, реагируя с молекулой *пара*-водорода отнимает у нее другой атом водорода и превращается в молекулу *орто*-водорода:



1. Используя закон действующих масс, получите выражение для скорости образования *орто*-водорода, считая, что в ходе реакции концентрация активного интермедиата — атомарного водорода — остается постоянной. Определите порядок реакции.
2. Как изменится порядок реакции, если для диссоциации молекул водорода на первой стадии использовать световое излучение с интенсивностью I :



(скорость фотохимических реакций пропорциональна интенсивности поглощенного света и не зависит от концентраций реагентов)?

3. Определите минимально необходимую длину волны света, который может привести к фотохимической конверсии *пара*-водорода, если энергия диссоциации молекулярного водорода составляет 436 кДж/моль? К какому диапазону электромагнитного излучения относится данный свет? (Энергия кванта света E связана с длиной волны λ соотношением: $E = hc / \lambda$, где $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с, $c = 3 \cdot 10^8$ м/с).
4. Известны реакции низкотемпературной каталитической конверсии *пара*-водорода. Один тип катализаторов способствует образованию атомарного водорода за счет адсорбции на поверхности катализатора. Другой тип катализаторов инициирует прямую переориентацию спинов в сильно неоднородном поле парамагнитных веществ. Приведите по одному примеру катализаторов каждого типа.