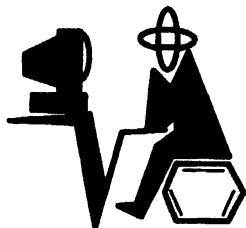


XXX
Менделеевская олимпиада
школьников



I теоретический тур
Решения

Москва
1996

I.1 (Сычев Ю.Н.)

1. Масса хлора, вступившего в реакцию, равна: $2,405 - 0,914 = 1,491$ г, что составляет $1,491/35,5 = 0,042$ моль-эквивалента хлора $\nu(\text{Cl}_2)$. По закону эквивалентов с этой навеской сплава провзаимодействует такое же число моль-эквивалентов кислорода. Тогда $m(\text{O}_2) = 0,042 \cdot 8 = 0,336$ г и масса оксидов будет равна $m(\text{оксидов}) = 0,914 + 0,336 = 1,25$ г.

2. Суммарное количество моль-эквивалентов металлов в образце сплава равно:

$$\frac{m \cdot 4}{91} + \frac{0,914 - m}{A} \cdot x = 0,042 \quad (1)$$

Здесь A - атомная масса неизвестного металла, m - масса циркония в образце сплава, x - валентность неизвестного металла.

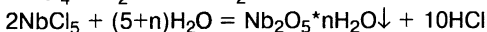
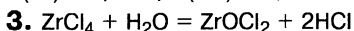
Если бы исходная навеска содержала только цирконий, то число моль-эквивалентов было бы равно $0,914/91 \cdot 4 = 0,040 < 0,042$. Отсюда: а) $x > 4$; б) $x \leq 4$ и $A < 91$. С учетом условий хлорирования и цветности смеси хлоридов вторым металлом может быть либо железо ($x=3$), либо ниобий ($x=5$). Более вероятен ниобий, т.к. при взаимодействии в водой образуется белый осадок. Если бы в сплаве вместо ниобия присутствовало железо, осадок бы не выпал.

Преобразуем формулу (1):

$$m = \frac{91 \cdot A \cdot 0,042 - 91 \cdot 0,914 \cdot x}{4 \cdot A - 91 \cdot x}$$

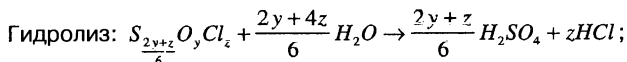
Для ниобия $A=93$ г/моль, $x=5$. Отсюда $m=m(\text{Zr})=0,728$ г и $m(\text{Nb})=0,186$ г;

$w(\text{Zr})=79,65\%$; $w(\text{Nb})=20,35\%$.

**I.2 (Медведев Ю.Н.)**

1. Б - плоская молекула (sp^2), вероятен фрагмент $\text{C}=\text{O}$ (по аналогии с $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$, $(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{O}$) - фосген COCl_2 .

A: $S_x^{+6}O_y^{2-}Cl_z^{-1}$, причем $6x=2y+z$, тогда **A:** $S_{\frac{2y+z}{6}}^{+6}O_y^{2-}Cl_z^{-1}$;



$\nu(\text{H}^+) = \nu(\text{OH}^-) = 0,0324 \cdot 0,185\text{M} = 6 \cdot 10^{-3}$ моль.

Т.к. при гидролизе 1 ммоль **A** образуется $(\frac{2y+z}{6} \cdot 2 + z)$ моль ионов

H^+ , то

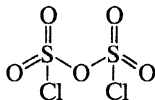
$$(\frac{2y+z}{6} \cdot 2 + z) \cdot 10^{-3} = 6 \cdot 10^{-3}, \text{ откуда}$$

$$y=9-2z;$$

z	0	1	2	3	4	5
y	9	7	5	3	1	<0
x	3	2.5	2	1.5	1	

Результат $x=2.5$ и $x=1.5$ нельзя удвоить, т.к. в этом случае увеличивается $v(H^+)$ и должен возрасти расход OH^- . Остаются $S_2O_5Cl_2$ и $SOCl_4$. Т.к. размещение четырех атомов Cl и атома O вокруг атома S стерически затруднено, то **A** - $S_2O_5Cl_2$. ($M=215$ г/моль).

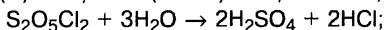
Итак, **A** - хлористый пиросульфурин, $S_2O_5Cl_2$



Б - фосген

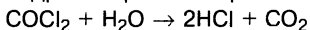


2. Пусть в 100 г олеума содержится x г SO_3 и $(100-x)$ г H_2SO_4 . Тогда $m(S)=32x/80 + (100-x) \cdot 32/98=38.5$, откуда $x=79.0\%$.



3. Как правило, имеется примесь хлорсульфоновой кислоты HSO_3Cl как промежуточного продукта при гидролизе. Добавление $NaCl$ приводит к образованию хлорсульфоната натрия, а чистый $S_2O_5Cl_2$ отгоняют.

Гидролиз фосгена протекает по уравнению



$$4. \lg \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H \cdot (T_2 - T_1)}{2.303 \cdot R \cdot T_2 \cdot T_1};$$

$$\lg \frac{146}{43} = \frac{\Delta H(100 - 69)}{2.303 \cdot 8.314 \cdot 373 \cdot 342};$$

$$\Delta H_{исп}^0 = 41838 \text{ Дж/моль} \approx 41.8 \text{ кДж/моль}.$$

$$\lg \frac{766}{43} = \frac{41838(T_2 - 342)}{2.303 \cdot 8.314 \cdot T_2 \cdot 342};$$

Т.о. $T_2=425$ К или 152°C .

5. При координации фосгена по типу $Cl_2C=O: \rightarrow Me$ электронная плотность от атома кислорода смещается к атому металла, кратность, энергия и прочность связи $C=O$ уменьшаются, и уменьшается характеристическая частота в спектре.

I.3 (Розанцев Г.М.)

$$\lg K = \frac{n(E_i - E_j)}{0.059};$$

1. Из уравнения Нернста :

$$\lg K_0 = 2 \cdot (1.36 - 1.40) / 0.059; K_0 = 4.40 \cdot 10^{-2};$$

$$\lg K_1 = (1.36 - 1.63) / 0.059; K_1 = 2.65 \cdot 10^{-5}.$$

$$K = \frac{K_1}{K_0} = 2.65 \cdot 10^{-5} / (4.40 \cdot 10^{-2}) = 6.02 \cdot 10^{-4}.$$

$$2. \quad C_{Cl_2} = C = [Cl_2] + 0.5([HClO] + [ClO^-] + [Cl^-]); [Cl^-] = [HClO] + [ClO^-]$$

$$[Cl_2] = K_0 \cdot P_{Cl_2} = K_0 P; [Cl^-] = C - [Cl_2] = C - K_0 P;$$

$$[HClO] = \frac{K \cdot [Cl_2]}{[H^+] \cdot [Cl^-]} = \frac{K \cdot K_0 \cdot P}{[H^+] (C - K_0 \cdot P)};$$

$$[ClO^-] = \frac{K_a \cdot [HClO]}{[H^+]} = \frac{K_a \cdot K \cdot K_0 \cdot P}{[H^+]^2 \cdot (C - K_0 \cdot P)};$$

$$[H^+] = [Cl^-] + [ClO^-] = C - K_0 \cdot P + \frac{K_a \cdot K \cdot K_0 \cdot P}{[H^+]^2 \cdot (C - K_0 \cdot P)};$$

$$(C - K_0 P)[H^+]^3 - (C - K_0 P)^2 [H^+]^2 - K_a K K_0 P = 0;$$

$$3. \quad C = \frac{PV}{RTV_{(p-pa)}} = \frac{1 \cdot 2.028}{0.082 \cdot 298} = 8.3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л};$$

$$[H^+]^3 - 0.039[H^+]^2 - 1.90 \cdot 10^{-12} = 0;$$

Последним слагаемым можно пренебречь. Тогда

$$[H^+] = 0.039;$$

По уравнениям из пункта 2:

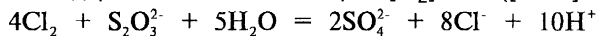
$$[Cl_2] = 4.40 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л};$$

$$[Cl^-] = 3.9 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л};$$

$$[ClO^-] = 1.25 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л};$$

$$[HClO] = 1.74 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л};$$

$$4. \quad \text{Содержание активного хлора: } [Cl_2] + 0.5([HClO] + [ClO^-]) = 5.27 \cdot 10^{-2};$$



$$m(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) = 0.25 \cdot 5.27 \cdot 10^{-2} \cdot 248 = 3.27 \text{ г/л};$$

Расход очень большой. Он может быть реально еще больше, т.к. тиосульфат разлагается в кислом растворе (хотя скорость окисления выше скорости разложения).

Воду выдерживают до удаления большей части хлора и лишь затем добавляют тиосульфат.

I.4 (Розанцев Г.М.)

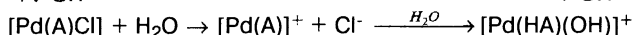
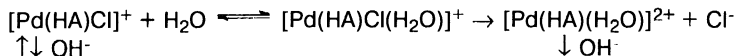
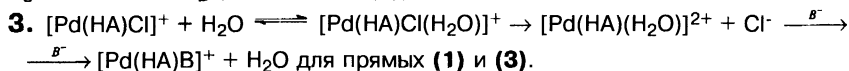
1. Если комплекс в избытке - это условие псевдопервого порядка. В случае **HA** $(C_2H_5)_2NC_2H_4NHC_2H_4N(C_2H_5)_2$, а **B⁺** Br^- и I^- , реакция идет через интермединт, включающий растворитель. Поэтому K_3 не зависит от C_B . Если **B⁺** - OH^- , то реакция идет через интермединты с растворителем и **B⁺**, т.е. по двум потокам. Это возможно благодаря атаке OH^- протона в группе $--NH--$. При замене ее на CH_3 процесс идет независимо от природы **B⁺**.

$$K_3 = K_5 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ (B}^+ \text{ - Br}^-, I^- \text{ для (1))}$$

$$K_3 = K_S' = 1 \cdot 10^{-3} \text{ (В}^- \text{ - Br}^-, \text{I}^-, \text{OH}^- \text{ для (3))}$$

$$K_3 = K_S + K_B \cdot C_B; \bar{K}_B = \frac{(31 - 2.5) \cdot 10^{-3}}{(10 - 0.5) \cdot 10^{-2}} = 0.12;$$

$$K_3 = 2 \cdot 10^{-3} + 0.1 C_B \text{ (В}^- \text{ - OH}^- \text{ для (2))}$$

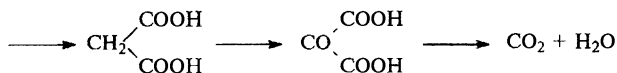
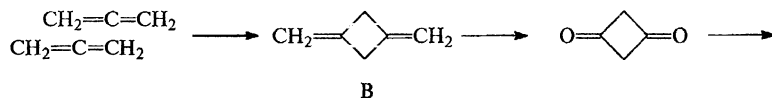
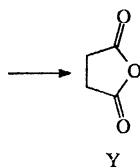
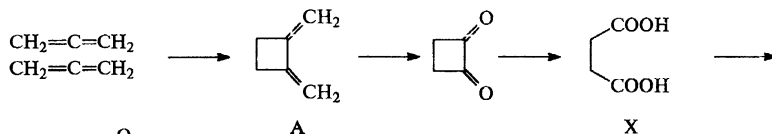


для прямой (2).

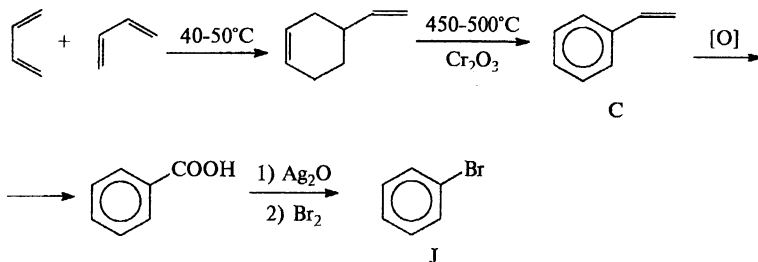
4. K_3 увеличится, т.к. этот лиганд создает меньшие стерические затруднения для атаки В^- .

I.5 (Ворогушин А.В.)

При фотохимической димеризации пропадиена образуется смесь изомерных диметиленциклобутанов

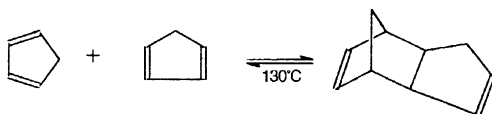


При нагревании бутадиена в запаянной ампуле проходит димеризация по типу реакции Дильса-Альдера с образованием винилциклогексена, который при дегидрировании дает стирол (92,3% углерода).



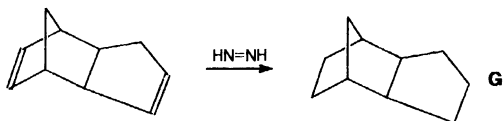
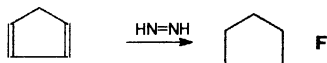
Окисление стирола проходит по двойной связи с образованием бензойной кислоты, серебряная соль которой при обработке бромом дает бромбензол (51% брома).

Цикlopentadiен при хранении димеризуется по типу реакции Дильса-Альдера, давая димер следующего строения (E)

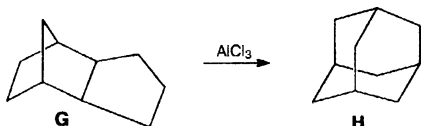


Деполимеризация проходит легко при нагревании выше 130°C .

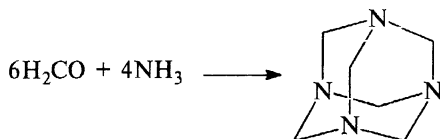
При восстановлении диимином цикlopentadiен превращается в цикlopентан **F**, а в димере восстанавливаются обе двойные связи, давая **G** ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$).



С хлоридом алюминия **G** образует адамантан **H** ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$)



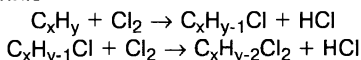
При нагревании смеси раствора формальдегида и аммиака образуется уротропин - тетраазаадамантан (в уротропине узловые группы CH адамантана заменены на третичные атомы азота).



Уротропин используется как лекарственное вещество, для синтеза взрывчатых веществ, в органическом синтезе.

1.6 (Чуранов С.С.)

Взаимодействие углеводорода C_xH_y ($M=12x+y$) с хлором на свету протекает по уравнению



Монохлорпроизводные углеводорода C_xH_y **X** и **Y** имеют формулу $\text{C}_x\text{H}_{y-1}\text{Cl}$ ($M=12x+y-1+35,5$), а дихлорпроизводные имеют формулу $\text{C}_x\text{H}_{y-2}\text{Cl}_2$ ($M=12x+y-2+71$).

Из соотношения $(12x+y+69)/(12x+y+34,5)=1,324$ получаем $12x+y=72$. Это неопределенное уравнение имеет химически приемлемое решение при $x=5$ и $y=12$, т.е. формула углеводорода **A** - C_5H_{12} .

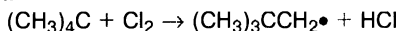
Из аналогичного уравнения для четырех монохлорпроизводных **Z₁-Z₄** получаем $(12x+y+69)/(12x+y+34,5)=1,349$; $12x+y=64,35$ и неопределенное уравнение не имеет решения в целых числах. Если принять, что молекулярная формула монохлорпроизводных **X** и **Y** - $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$, молекулярная масса равна 106,5. Тогда молекулярная масса соединений **Z** равна $106,5 \cdot 1,324 / 1,349 = 104,5$. Уравнение $12x+y+35,5=104,5$ или $12x+y=69$ имеет решение при $x=5$, $y=9$. Следовательно, формула соединений **Z** - $\text{C}_5\text{H}_9\text{Cl}$, и соединения **X** и **Y** не являются изомерами **Z₁-Z₄**, причем **Z₁-Z₄** не являются производными углеводорода **A** состава C_5H_{12} .

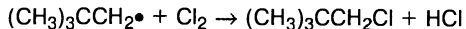
Углеводород C_5H_{12} имеет 3 изомера, которые при хлорировании могут образовать следующие монохлорпроизводные:

n. пентан $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ — 3 структурных изомера $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$,
 2-метилбутан $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ — 4 структурных изомера $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$,
 неопентан $(\text{CH}_3)_4\text{C}$ — 1 структурный изомер $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$.

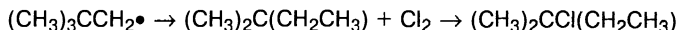
Известно, что скорости хлорирования при первичном, вторичном и третичном атомах углерода различаются в 2-5 раз, поэтому реакция проходит избирательно и обычно образуются все возможные структурные изомеры. Получение 2 изомеров монохлорпроизводных $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$ и образование изомеров $\text{C}_5\text{H}_9\text{Cl}$ свидетельствует о том, что соединение **A** не может быть *n*.пентаном или 2-метилбутаном.

Реакция хлорирования происходит по свободнорадикальному механизму. При хлорировании неопентана образуется первичный свободный радикал.

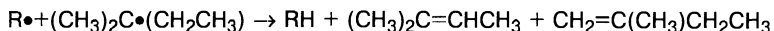


**X**

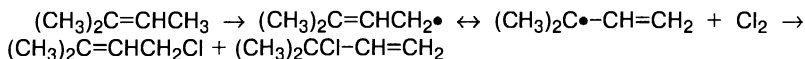
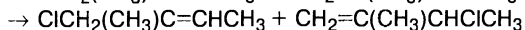
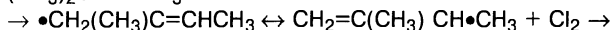
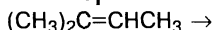
Первичные свободные радикалы имеют большую энергию образования (менее стабильны), чем вторичные и третичные, и, если предположить, что малоустойчивый первичный свободный радикал перегруппировывается в более стабильный третичный радикал, то можно объяснить образование второго монохлорпроизводного из неопентана.

**Y**

Эта гипотеза позволяет объяснить образование монохлорпроизводных **Z** ($\text{C}_5\text{H}_9\text{Cl}$), которые являются производными алкена C_5H_{10} . Третичные радикалы легко превращаются в неопределенные углеводороды



Образовавшиеся неопределенные углеводороды могут подвергаться хлорированию в аллильное положение, скорость которого выше, чем скорость хлорирования алканов. Это связано с дополнительной стабилизацией промежуточно образующихся мезомерных аллильных радикалов.

**Z₁****Z₂****Z₃****Z₄**

На втором этапе реакции образуются 4 изомерных монохлорпроизводных аллильного типа $\text{C}_5\text{H}_9\text{Cl}$ ($M=104,5$), плотность паров которых в 1,349 раз меньше плотности дихлорпроизводных $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Cl}_2$ ($M=141$; $141/104,5 = 1,349$)

Гидролиз монохлорпроизводных $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$, имеющих атом галогена при первичном **X** и третичном **Y** атоме углерода, проходит по различным механизмам. Первичные хлорпроизводные гидролизуются, преимущественно, по бимолекулярному механизму, и скорость их гидролиза пропорциональна концентрации как галогенопроизводного, так и щелочи ($V=K[\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}][\text{KOH}]$), и при увеличении концентрации щелочи вдвое скорость реакции увеличивается тоже вдвое.

Третичное галогенпроизводное (**Y**) гидролизуется, преимущественно, по мономолекулярному механизму: скорость реакции определяется только концентрацией галогенида и не зависит от концентрации щелочи.

Дихлорпроизводные типа RCHCl_2 и $\text{RCCl}_2\text{R}'$ при полном гидролизе дадут карбонильные соединения

$\text{RCHCl}_2 \rightarrow \text{RCHO}$ (обнаруживается реакцией серебряного зеркала).

$\text{RCCl}_2\text{R}' \rightarrow \text{RCOR}'$ (образование оксимов, гидразонов и отсутствие реакции серебряного зеркала)

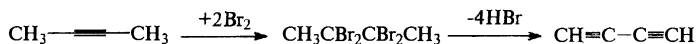
Ди- и трихлорпроизводные, имеющие атомы хлора при разных атомах углерода, дадут диолы и триолы, которые обнаруживаются по реакции с гидроксидом меди в щелочном растворе.

1.7 (Инюшин И.)

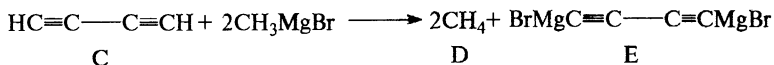
Соединение **В** имеет формулу RBr_n , и молекулярная масса группировки **Р** равна $M(\text{R}) = 14,43 \cdot 80n / 85,57 = 13,5n$. Величины $M = 13,5$; 27; 40,5 при $n = 1-3$ не позволяют найти формулы **А** и **В**. Молекулярную массу $M = 54$ (при $n = 4$) имеют соединения состава C_4H_6 , $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2$. Соединение $\text{HN}=\text{C}=\text{C}=\text{NH}$ не существует, соединение $\text{HC}=\text{C}-\text{CHO}$ не может быть газообразным. Таким образом, вещество **А** имеет формулу C_4H_6 , которой соответствуют четыре ациклических углеводорода, образующие тетрабромиды $\text{C}_4\text{H}_6\text{Br}_4$: бутин-1, бутин-2, бутадиен-1,2 и бутадиен-1,3 (а также непредельные циклоалкены).

Действие спиртового раствора щелочи на галогенпроизводные сопровождается отщеплением галогеноводорода и образованием непредельных соединений. Тетрабромиды этилацетилена и 1,2-бутадиена могут отщепить только две молекулы HBr , и образующиеся при этом соединения $\text{C}_4\text{H}_4\text{Br}_2$ не могут быть газообразными.

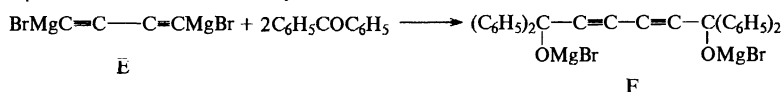
Тетрабромиды 1,3-бутадиена и диметилацетилена могут отщепить 4 молекулы HBr с образованием газообразного диацетилена **С** по схеме:



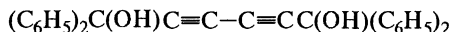
Диацетилен **С** (бутадиин) имеет один тип протонов в спектре ПМР и реагирует с CH_3MgBr



Димагниеовое производное **Е** реагирует с бензофеноном с образованием соответствующего димагниеового гликолята **Г**

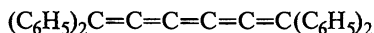


При действии соляной кислоты из **Г** должен был образоваться соответствующий гликоль состава $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{O}_2$:



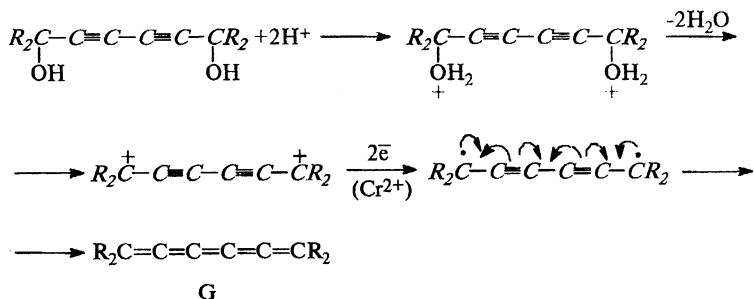
Хлорид хрома (II) обладает восстановительными свойствами и может вызвать восстановление продукта реакции.

По данным анализа 3,8 мг **G** образуют при сжигании 13,2/44=0,3 ммоль CO₂ (m_C=3,6 мг) и 1,8/18=0,1 ммоль H₂O (m_H=0,2 мг), то есть **G** представляет собой углеводород с соотношением C:H=3:2. Поскольку он был получен с использованием бензофенона (C₆H₅)₂CO, содержащего 13 атомов C и 10 атомов H, и диацетилен C₄H₂, то в структуре **G** должно быть 2 фрагмента C₁₃H₁₀ (C₂₆H₂₀). Таким образом **G** должно иметь при соотношении C:H=3:2 формулу C₃₀H₂₀ или (C₆H₅)₂[C₆](C₆H₅)₂, которой отвечает структура



(образование циклического аналога невозможно вследствие линейности группировок C≡C и C=C=C).

Образование такой структуры может быть объяснено следующей схемой, где R=C₆H₅:



Углеводороды типа **G** с системой связей C=C=C=C называют кумуленами.