

**ВСЕРОССИЙСКАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ОЛИМПИАДА
ШКОЛЬНИКОВ**

Пятый (Всероссийский) этап

РЕШЕНИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ТУРА

Самара

19-23 апреля 1995 г.

9.1. (Автор — Скрипкин М.Ю.)

Согласно условию, вещество X взаимодействует с хлороводородом. Этому условию соответствуют оксиды металлов, карбонаты, сульфиты металлов (и т.п.), а также некоторые окислители. Поскольку X взаимодействует с кислородом, маловероятно, чтобы это был окислитель, окисляющий HCl. Уменьшение массы в инертной атмосфере (азот) в условиях, когда можно работать с кварцевым стеклом, а также уменьшение массы при взаимодействии с кислородом указывают на то, что исходное вещество — карбонат (в случае оксида и сульфита происходило бы увеличение массы в токе кислорода вследствие окисления соответственно до высшего оксида или до сульфата). Таким образом, формула вещества X — $M(CO_3)_n$.

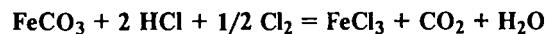
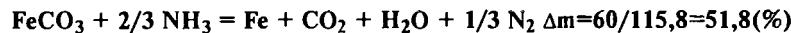


$44 \cdot n / (M_M + 60 \cdot n) = 0,38$ $M_M = 55,8$, где M_M — молярная масса металла M.

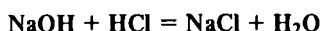
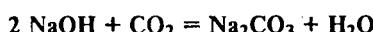
n	0,5	1	1,5	2
M_M	27,9	55,8	83,7	111,6

Искомый металл — железо.

Вещество X — карбонат железа $FeCO_3$ (сидерит).

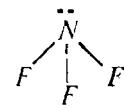


Трихлорид железа — легколетучее вещество. Отсутствие на выходе из поглотителя кислотных газов и хлора, $FeCl_3$ можно объяснить тем, что в качестве поглотителя использована щелочь в смеси с каким-либо поглотителем воды (например, хлоридом кальция).

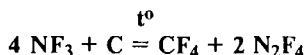
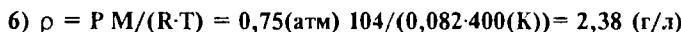
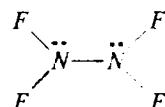
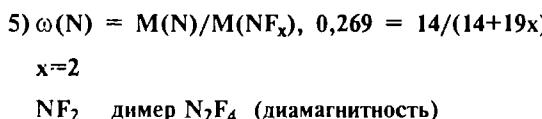
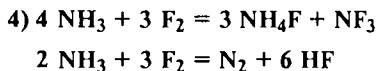
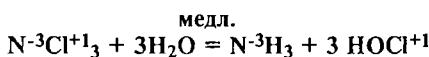
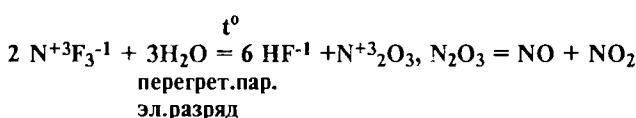


9.2. (Автор — Медведев Ю.Н.)

1) Структура молекул NF_3 и NH_3 одинакова — пирамида с одной неподеленной электронной парой. Валентный угол в NH_3 больше, чем в NF_3 (107° и 102°). Взаимное отталкивание электронных пар связей N-F меньше, чем N-H. Это связано с уменьшением объема связывающей электронной пары в случае N-F (больше электроотрицательность фтора).



- 2) Полярность молекулы аммиака больше, т.к. направление дипольного момента всех N-H связей совпадает с направлением дипольного момента несвязывающей электронной пары. В случае NF_3 ситуация иная — моменты связей N-F и электронной пары направлены в противоположные стороны и при сложении они значительно компенсируют друг друга. При более низкой температуре кипит малополярный фторид азота (-33°C аммиак и -129°C фторид азота).
- 3) Различная степень окисления азота в этих соединениях обуславливает различный характер протекания реакции гидролиза:



9.3.(Автор — Медведев Ю.Н.)

1) $C_M = M \cdot C_{уд} \approx 6$, $M \approx 6/0,08 = 75$ (г/моль) (Ga? Ge? As?)

Эквивалентная масса Э = $(40+35,5)/60 = 23,7$ (г/моль)

Валентность = $75/23,7 = 3,16 \approx 3$, тогда $M = 23,7 \cdot 3 = 71,1$ (г/моль).

Это галлий (современное значение $M = 69,72$ г/моль).

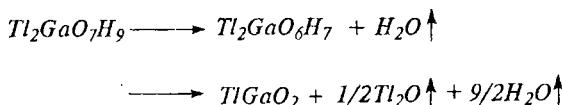
2) Первооткрыватель — Л.де Буабодран, его корреспондент — Д.И.Менделеев, опиравшийся на только что открытый им Периодический закон и Периодическую систему элементов (1869 г.).

3) Самарскит, самарий, В.Е.Самарский.

4) $Tl:Ga:O:H = 68,19/204,4 : 11,63/69,7 : 18,68/16 : 1,5/1 = 0,333 : 0,167 : 1,167 : 1,5 = 2 : 1 : 7 : 9$. Брутто-формула $Tl_2GaO_7H_9$, $M = 599,5$ г/моль.

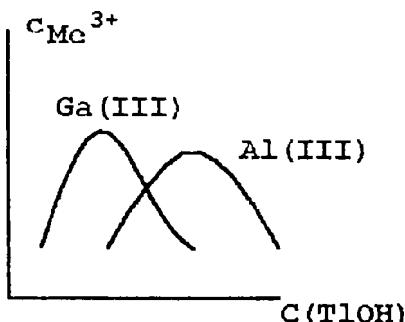
При 110°C — удаление воды, убыль массы $D_m = 599,5 - 0,03 = 18$ г, что отвечает потере 1 молекулы воды.

При 650°C — удаление всей воды: $Tl_2GaO_7H_9 \rightarrow 9/2 H_2O \uparrow$, однако это дает убыль только $9/2 \cdot 18 = 81$ г. Что еще удаляется? Конечный продукт, скорее всего оксогаллат состава $TlGaO_2$ (по аналогии с $KAlO_2$). Тогда кроме воды удаляется еще 0,5 моль Tl_2O — это даст еще $0,5 \cdot 424,8 = 212,4$ (г) потери. Суммарно 293,4 г или 48,9%, что отвечает условию. Процесс термического разложения:



Эти результаты наводят на мысль, что одна молекула воды связана наименее прочно, являясь кристаллизационной: $Tl_2GaO_6H_7 \cdot H_2O$. Скорее всего, весь галлий — во внутренней сфере, таллий — в наружной сфере гидроксокомплекса: $Tl_2[GaO_6H_7] \cdot H_2O$. Единственным разумным вариантом является $Tl_2[Ga(OH)_5H_2O] \cdot H_2O$ с октаэдрическим окружением центрального атома.

5) $\text{Al}(\text{OH})_3$ — менее кислотные свойства, чем у $\text{Ga}(\text{OH})_3$ — поэтому максимум растворимости наблюдается при большей концентрации TIOH . До точки максимума — увеличение C_{Ga} вследствие образования комплекса, затем — уменьшение вследствие влияния одноименного иона.



9.4. (Автор — Медведев Ю.Н.)



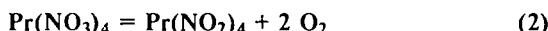
$$3,299 \text{ г} \quad 0,933/0,12 \text{ г}$$

$$3,299/(2M+16y)=0,933(0,12 \cdot 2 \cdot (M+62(y+1)))$$

$$M = 31,78y + 45,67, \text{ при } y = 3 \quad M = 141,0 - \text{ это Pr.}$$



2) При разложении $\text{Pr}(\text{NO}_3)_4$ возможны процессы:



Щелочью поглощается NO_2 , тогда $v(\text{NO}_2)/v(\text{O}_2) = 2/1$, т.е. — уравнение (1). Светло-зеленый — $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$.

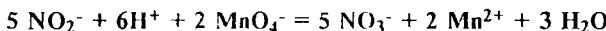
3) Промежуточный продукт разложения $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$:

a) Сплав Деварда восстанавливает весь N до NH_3 :



$$v(\text{NH}_3) = v(\text{HCl}) = v_{\text{общ.}}(\text{HCl}) - v_{\text{изб.}}(\text{HCl}) = 0,1 \cdot 0,1 - 0,2 \cdot 0,035 = \\ = 0,003 \text{ моль, т.е. } v(\text{N})_{\text{общ.}} = 0,003 \text{ моль в пробе.}$$

6) NO_2^- окисляется ионом MnO_4^- :



$$v(\text{NO}_2^-) = 5/2 v(\text{MnO}_4^-) = 5/2 \cdot 0,01 \cdot 0,012 = 0,0003 \text{ моль NO}_2^-.$$

$$\text{в)} v(\text{NO}_3^-) = v(\text{N})_{\text{общ.}} - v(\text{NO}_2^-) = 0,003 - 0,0003 = 0,0027 \text{ моль NO}_3^-.$$

г) $\text{Pr}_x(\text{NO}_3)_{0,0027}(\text{NO}_2)_{0,0003}$.

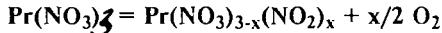
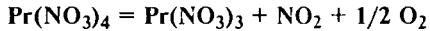
Правило электронейтральности $(+3)x + (-1) \cdot 0,0027 + (-1) \cdot 0,0003 = 0$, откуда $x = 0,001$.

$\text{Pr}_{0,001}(\text{NO}_3)_{0,0027}(\text{NO}_2)_{0,0003}$ или $\text{Pr}(\text{NO}_3)_{2,7}(\text{NO}_2)_{0,3}$.

$$\text{4)} \omega(\text{Pr}) = 82,77\%, \omega(\text{O}) = 17,23\%, \text{Pr:O} = 82,77/140,91 : 17,23/16 = 1 : 1,83 = 6:11.$$

Pr_6O_{11} или $4\text{PrO}_2 \cdot \text{Pr}_2\text{O}_3$.

5) Термолиз:



6) Другие реакции:



9.5. (Автор — Жиров А.И.)

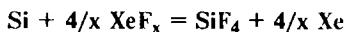
1) Масса 22,4 л газовой смеси составляет $4,21 \cdot 29 = 122,09$ (г).

Поглощаемый газ составляет $1/3$ объема газовой смеси, $2/3$ — не поглощается ($M_r = 131$ г/моль, что может соответствовать одноатомному ксенону).

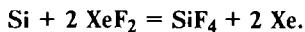
$$1/3 M_1 + 2/3 \cdot 131,29 = 122,09, \text{ откуда } M_1 = 103,69 \text{ (г/моль).}$$

Т.к. для ксенона твердые соединения — фториды (оксиды), то второй газ — фторид ЭФ_n ($n < 5$, т.к. $19 \cdot 5 = 95$).

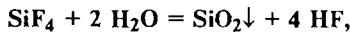
n	1	2	3	4
A_9	84,7	65,7	46,7	27,69
		ZnF_2		SiF_4
		тв.		газ!



$$\frac{4}{x} = 2, x=2.$$



2) В воде:



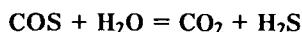
В растворе могут быть плавиковая кислота (фтороводородная) и кремнефтористоводородная кислота. В осадке — гидратированный оксид кремния (IV).

9.6. (Автор — Жиরов А.И.)

7) Продукт термического разложения X — газ с $M_r = 2,07 \cdot 29 / 2,14 = 28$ (г/моль) ($\text{N}_2, \text{CO}, \text{C}_2\text{H}_4$):

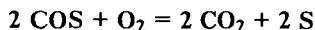
$$M_r(X) = 2,07 \cdot 29 = 60; 60 - 28 = 32 \quad \begin{aligned} \text{O}_2 - \text{CO}_3 &- \text{нет} \\ \text{S} &- \text{да} \\ \text{B} - \text{COB}_3 &- \text{нет} \end{aligned}$$

Тогда X — COS.

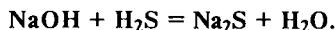
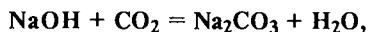


$$(44 + 34)/2 = 39, 60/39 = 1,54$$

3) Среднее значение 25 об.% COS и 75 об.% — воздух (соотношение 1:3, но т.к. кислорода в воздухе 20%, то соотношение CO:S : кислород 1:0,6 или примерно 2:1)



4) Примеси CO₂, H₂S. Очистка концентрированным раствором щелочи, осушка над P₂O₅.



Десятый класс

10.1. Автор — Серебряков М.

1. Вычислим отношение Ag : N

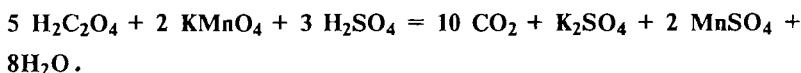
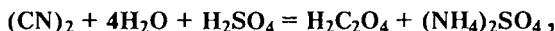
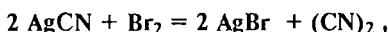
$$\frac{80,6}{108} : \frac{10,4}{14} = 0,74 : 0,74 = 1 : 1.$$

$80,6\% + 10,4\% < 100\%$, следовательно соединение содержит еще как минимум один элемент. Примем его формулу за AgNX.

$$\frac{100 - 80,6 - 10,4}{Ar(x)} = 0,74; Ar(x) = 12; X = C.$$

Таким образом, формула соли — AgCN (остальные варианты — не подходят).

2. В условии задачи описаны следующие химические превращения:



3. Выпавшая щавелевая кислота может содержать кристаллизационную воду.

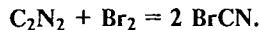
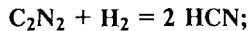
$$v(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = (5/2) \cdot 0,01154 \text{ л} \cdot 0,0055 \text{ моль/л} = 1,587 \cdot 10^{-4} \text{ моль}.$$

$$M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}) = 0,02 \text{ г} / 1,587 \cdot 10^{-4} \text{ моль} = 126 \text{ г/моль}.$$

$$M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 90 \text{ г/моль}.$$

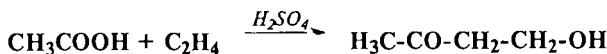
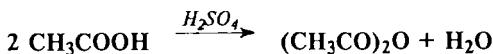
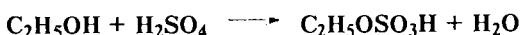
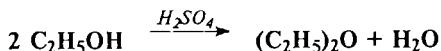
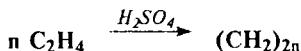
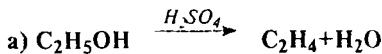
$$M_r(x\text{H}_2\text{O}) = 36, \text{ то есть } x = 2, \text{ а формула} — \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}.$$

4. $\text{C}_2\text{N}_2 + 2 \text{NaOH} = \text{NaCN} + \text{NaOCN} + \text{H}_2\text{O};$

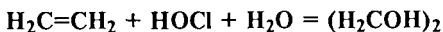
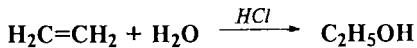
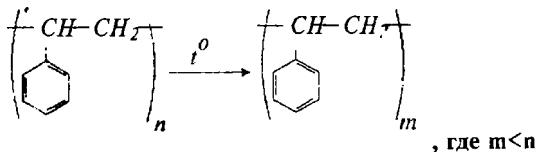


10.2. Решение приведено в 11 классе.

10.3. Авторы — Д.М.Жилин, П.А.Оржековский



в)



10.4. Автор — Д.М.Жилин

1. Рассчитаем относительные молекулярные массы веществ А-Д.

$$M_{r(A)} = 2 \cdot 20,5 = 41;$$

$$M_{r(B)} = 2 \cdot 15,5 = 31;$$

$$M_{r(B)} = 2 \cdot 22,5 = 45;$$

$$M_{r(r)} = 2 \cdot 22 = 44;$$

$$M_{r(I)} = 2 \cdot 14 = 28;$$

$$M_{r(E)} = 53,5.$$

Вещество А присоединяет 4 атома водорода ($45 - 41 = 4$), значит оно содержит одну тройную или две двойных связи.

Поскольку вещество А горит коптящим пламенем, оно обязательно содержит углерод. Предположим, что А — углеводород. Его общая формула C_nH_{2n-2} . Из этой формулы следует, что А должно иметь четное значение молекулярной массы. Требованию нечетности отвечает 3-валентный азот. При этом возможен один вариант А — C_2H_3N .

Это может быть ацетонитрил $H_3C-C\equiv N$ или метилизонитрил $H_3C-N\equiv C$. Последний при нагревании изомеризуется в ацетонитрил, поэтому А — может быть только ацетонитрил.

Под действием алюмогидрида лития ацетонитрил превращается в этиламин.

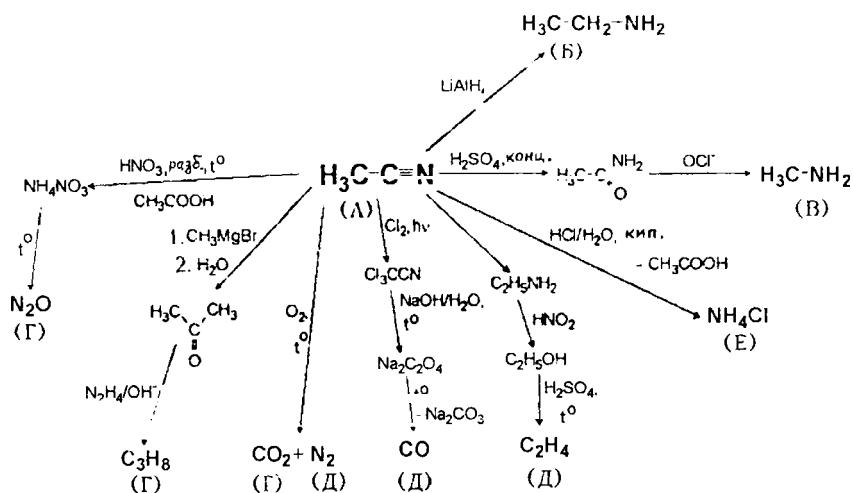
2. Газ В ($M_r = 31$), видимо, содержит азот. Остается $31-14=17$. Это соответствует $C+5H$. В итоге В — метилимин CH_3NH_2 .

Газ Г ($M_r = 44$) может быть CO_2 либо N_2O , либо C_3H_8 .

Газ Д ($M_r = 28$) может быть N_2 , CO или C_2H_4 .

Вещество Е, судя по характерной молекулярной массе должно содержать хлор. Остается $53,5-35,5=18$. Это либо $2H+O$ (однако вещества с формулой H_2OCl не существует), либо $4H+N$. Тогда вещество Е — NH_4Cl .

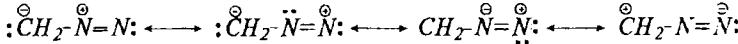
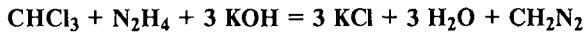
3. В соответствии с условием задачи можно записать следующую схему превращений веществ:



10.5. Автор — Рубиновский Б.

1. Так как $D(H_2) = 21$, $M_F(A) = 42$.

Учитывая дальнейшие реакции А можно утверждать, что это диазометан — CH_2N_2 .

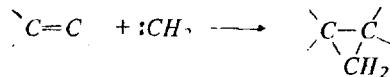


$$2. \text{CH}_2\text{N}_2 \xrightarrow{h\nu} :\text{CH}_2 + \text{N}_2$$

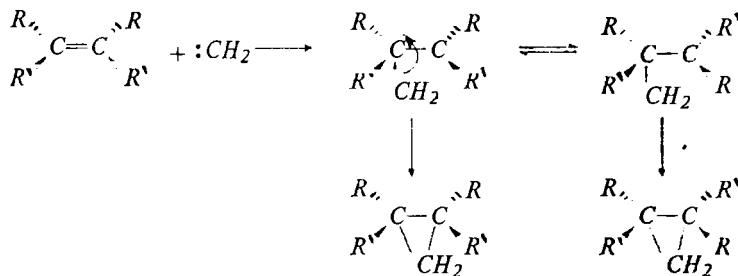
Б – :CH₂, называется метиленом и относится к классу карбенов.

3. В растворе синглетный метилен плотно окружен молекулами алкена и реагирует с ними раньше, чем превращается в тройную форму. В условиях газовой фазы, где концентрацию алкена можно сделать очень низкой, у синглетного карбена достаточно времени для такого превращения. Столкнувшись с молекулами инертного газа, синглетный карбен передает им свою энергию и превращается в тройную форму.

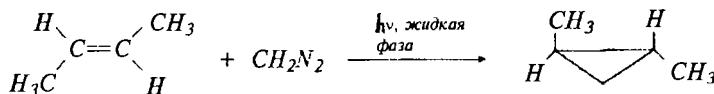
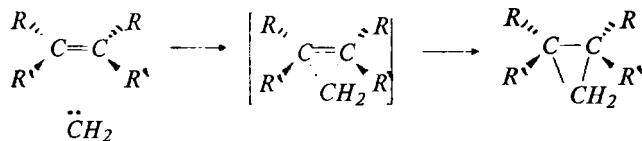
4.



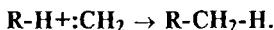
Нестереоспецифичность присоединения триплетного метилена к алкенам объясняется ступенчатым характером реакции. Промежуточный бирадикал не имеет двойной связи и, обладая свободным вращением вокруг связи С-С, дает оба изомера циклопропанового производного:



Синглетный метилен вступает в реакцию одностадийного стереоспецифического присоединения без промежуточного разрыва двойной связи:

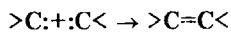


5. Синглетный метилен может внедряться в связь С—Н, образуя гомолог исходного реагента, причем внедрение неизбирательно вследствие большой реакционной способности синглетного метилена:



Тринитетный метилен может оторвать протон.

Можно представить, что карбен может легко достроить свой октет, реагируя с другим карбеном:



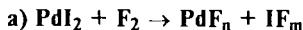
Однако, карбены обычно получают в условиях, при которых концентрация карбена недостаточно высока, чтобы димеризация преобладала над присоединением или внедрением.

Однинадцатый класс

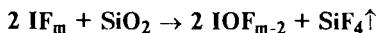
11-1. Автор М.М.Серебряков.

Решение приведено в 10-ом классе.

11-2. Автор М.М.Серебряков.



IF_m может реагировать с SiO_2 по двум направлениям:

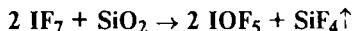


тогда $\delta_m = 0,1793 = \frac{M_{SiF_4}}{M_{SiO_2} + 2M_{IF_m}}$, следовательно, $m=7$



тогда $m=19$, что нереально.

Следовательно, бесцветные кристаллы В — IF_7 .



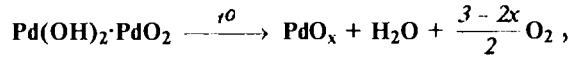
Вещество С — IOF_5 .

Вещество D — SiF_4 .

Состав темного осадка Е: $Pd:O:H=1:2:1$, следовательно, общая формула Е — PdO_2H .

Формально из формулы Е степень окисления палладия 3, но так как “ PdF_3 ” дает 2 ряда солей, то строение черного порошка А — $PdF_2 \cdot PdF_4$ (Pd_2F_6), а строение темного осадка Е — $Pd(OH)_2 \cdot PdO_2$.

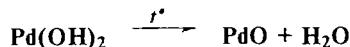
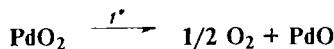
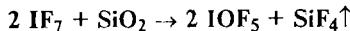
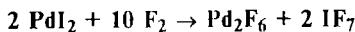
Разложение осадка:



$$\eta_{\text{газов}} = \frac{PV}{RT} = \frac{1}{22,4} + \frac{1,013}{M_{Pd_2H_2O_4}} \left(\frac{5 - 2x}{2} \right) , \text{ отсюда } x=1, \text{ тогда}$$

вещество F — PdO .

Уравнения всех реакций:



A — $\text{PdF}_2 \cdot \text{PdF}_4$

B — IF_7

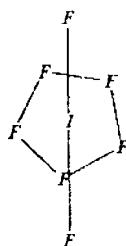
C — IOF_5

D — SiF_4

E — $\text{Pd(OH)}_2 \cdot \text{PdO}_2$

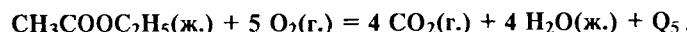
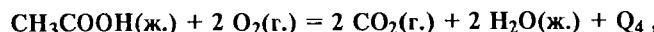
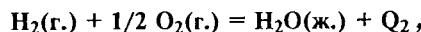
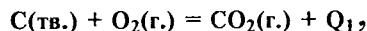
F — PdO

- б) У атома иода 14-электронное окружение, sp^3d^3 , гибридизация — пентагональная бипирамида:



11-3. Автор С.С.Чуранов

- а) Сгорание указанных веществ протекает по термохимическим уравнениям:



Поскольку теплота сгорания равна разности теплот образования продуктов сгорания и теплот образование исходных веществ, то:

$$Q_3 = 2 Q_1 + 3 Q_2 - Q_{\text{обр}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}), \text{ откуда}$$

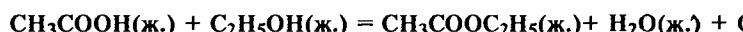
$$\begin{aligned} Q_{\text{обр}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) &= 2 Q_1 + 3 Q_2 - Q_3 = 2 \cdot 393,5 + 3 \cdot 285,8 - 1366,8 = \\ &= 277,6 \text{ (кДж/моль)} \end{aligned}$$

Аналогично

$$\begin{aligned} Q_{\text{обр}}(\text{CH}_3\text{COOH}) &= 2 Q_1 + 2 Q_2 - Q_4 = 2 \cdot 393,5 + 2 \cdot 285,8 - 873,7 = \\ &= 484,9 \text{ (кДж/моль)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Q_{\text{обр}}(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) &= 4 Q_1 + 4 Q_2 - Q_5 = 4 \cdot 393,5 + 4 \cdot 285,8 - 2247,7 = \\ &= 469,5 \text{ (кДж/моль)} \end{aligned}$$

б) Термодинамика этерификации:



равна разности теплот образования продуктов реакции и исходных веществ:

$$Q_6 = 469,5 + 285,8 - 277,6 - 484,9 = -7,2 \text{ (кДж/моль)}$$

Следовательно, реакция этерификации является слабо эндотермическим процессом (а реакция гидролиза сложного эфира экзотермична).

в) Константа равновесия может быть выражена через изменение свободной энергии:

$$-\Delta G^\circ = RT \ln K,$$

а изменение свободной энергии ΔG — через изменение энталпии ΔH ($\Delta H = -Q$) и энтропии ΔS :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Изменение энталпии для реакции этерификации

$$\Delta H^\circ = 7,2 \text{ кДж/моль},$$

а изменение энтропии при стандартных условиях (25°C, 298 K)

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ &= S^\circ(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) + S^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж.})}) - S^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) - S^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}) = \\ &= 259 + 70 - 160,7 - 159,8 = 8,5 \text{ Дж/(моль·град).} \end{aligned}$$

$$\text{Отсюда } \Delta G^\circ = 7,2 - 0,0085 \cdot 298 = 4,7 \text{ (кДж/моль).}$$

Из выражения для константы равновесия

$$\ln K = -\Delta G^\circ / RT \text{ или } 2,3 \lg K = -\Delta G^\circ / RT, \text{ то есть}$$

$$K = 10^{-\Delta G^\circ / 2,3RT} = 10^{-4,7/(2,3 \cdot 0,00831298)} = 1/6,6 = 0,15$$

г) Исходная смесь содержит:

$$n(C_2H_5OH) = \nu p \cdot w/M = 100 \cdot 0,8 \cdot 0,96/46 = 1,67 \text{ (моль)},$$

$$n(CH_3COOH) = 200 \cdot 1,07 \cdot 0,8/60 = 2,85 \text{ (моль)},$$

$$n(H_2O) = (100 \cdot 0,8 \cdot 0,04 + 200 \cdot 1,07 \cdot 0,2)/18 = 2,56 \text{ (моль)}.$$

В состоянии равновесия образуется по x молей $CH_3COOC_2H_5$ и H_2O .

Состав равновесной смеси (в молях):

$$n(C_2H_5OH) = 1,67 - x$$

$$n(CH_3COOH) = 2,85 - x$$

$$n(CH_3COOC_2H_5) = x$$

$$n(H_2O) = 2,56 + x$$

Если объем смеси принять постоянным и заменить концентрации ($c=n/v$) на мольные отношения, то из выражения для константы равновесия

$$K = \frac{[CH_3COOC_2H_5][H_2O]}{[CH_3COOH][C_2H_5OH]} = \frac{x(2,56+x)}{(1,67-x)(2,85-x)} = 0,15$$

Получаем уравнение $0,85x^2 + 3,24x - 0,57 = 0$,

отсюда $x = 0,17$ (моль).

Следовательно, в смеси содержится 0,17 моль $CH_3COOC_2H_5$ ($m = 0,17 \cdot 88 = 0,15$), что соответствует 10% превращения C_2H_5OH и 6% превращения CH_3COOH .

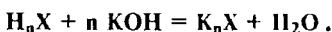
11-4. Автор С.А.Круподер

64,32 г раствора неизвестной кислоты содержит

$$64,32 \cdot 0,7313 = 47,04 \text{ г кислоты и } 64,32 - 47,04 = 17,28 \text{ г воды.}$$

Для нейтрализации понадобилось $2 \cdot 0,72 = 1,44$ моль KOH.

Уравнение нейтрализации в общем виде:



47,04 г 1,44 моль

Если анион кислоты имеет молекулярную массу x , то молекулярная масса кислоты равна $(1 \cdot n + x)g$, а для нейтрализации этого количества кислоты требуется n моль KOH .

Тогда $47,04 n = 1,44 (x + n)$,

$$1,44 x = 45,6 n,$$

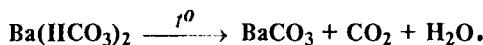
$$x = 31,7n,$$

и молекулярная масса кислоты $M = x + n = n + 31,7n = 32,7n$.

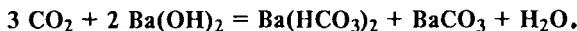
Поскольку M — целое число, то $n = 3$, $M = 98$, что соответствует H_3PO_4 , то есть соединение А — фосфороорганическое соединение.

Вероятно, газ, образующийся при сжигании А, является оксидом углерода (IV). В осадке имеем $189,12/197 = 0,96$ моль $BaCO_3$.

При кипячении фильтрата получено дополнительно 0,96 моль $BaCO_3$, следовательно, при поглощении CO_2 баритовой водой образовалось, кроме 0,96 моль $BaCO_3$, еще и 0,96 моль кислой соли $Ba(HCO_3)_2$:



Уравнение поглощения CO_2 :



Отсюда следует, что при горении А выделилось

$$0,96 \cdot 3 = 2,88 \text{ (моль), или } 2,88 \cdot 44 = 126,72 \text{ (г) } CO_2.$$

126,72 г CO_2 содержат $126,72 \cdot 12/44 = 34,56$ г углерода;

17,28 г H_2O содержат $17,28 \cdot 2/18 = 1,92$ г водорода;

47,04 г H_3PO_4 содержат $47,04 \cdot 3/98 = 1,44$ г водорода и

$$47,04 \cdot 31/98 = 14,88 \text{ г фосфора.}$$

Следовательно, в 52,8 г А содержится 34,56 г углерода, 14,88 г фосфора и $1,92 + 1,44 = 3,36$ г водорода. Сумма масс элементов соответствует исходной навеске, т.е. вещество А не содержит других элементов.

Брутто-формула вещества А:

$$\text{C:H:P} = 34,56/12 : 3,36/1 : 14,88/31 = 2,8:3,36:0,48 = 6:7:1.$$

- 1) Формула А $(\text{C}_6\text{H}_7\text{P})_n$. При ~~высокой~~ плотности паров А (летучая жидкость) и невысокой точке кипения можно предположить, что $n = 1$. Следовательно, вещество А — фенилфосфин $\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_2$.

Уравнение сгорания :



- 2) Ближайший аналог фенилфосфина — фениламин (анилин) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$.

- 3) а) Молекула анилина планарна, фенилфосфина — пирамидальна.

- 3) б) Группа PH_2 гораздо менее эффективно, чем группа NH_2 , вступает в сопряжение с ароматической π -системой, что связано как с пространственным строением молекул $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_2$, так и с большим радиусом Зр-АО фосфора по сравнению с 2р-АО азота. Поэтому избыток электронной плотности (отрицательный заряд) в орто- и пара-положениях бензольного кольца в $\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_2$ ниже, чем в $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$.

- 3) в) $\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_2$ — намного более сильный восстановитель, чем $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, поэтому его нитрование и бромирование будет сопровождаться окислением до производных фосфора (V) — замещенных фосфиноксидов.

11-5. Автор С.С.Чуранов

- а) Вещества состава $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ принадлежат к гомологическим рядам $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ и должны иметь либо двойную связь $\text{C}=\text{C}$ или $\text{C}=\text{O}$, либо иметь циклическое строение.

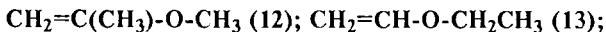
Ациклические соединения могут относиться к классу карбонильных соединений:

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ (1); $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$ (2); $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$ (3);
непредельных спиртов:

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (4); $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ (5);

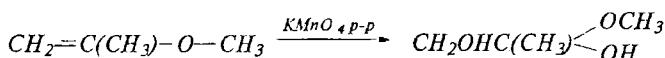
цис- и транс $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$ (6,7); $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{OH})\text{CH}_3$ (8);

непредельных эфиров:

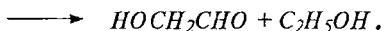


- б) Все непредельные соединения 4-13 будут реагировать с KMnO_4 , HBr и Br_2 (карбонильные соединения 1-3 в присутствии HBr могут вступать в реакции конденсации).
- в) Непредельные спирты 4-8 и непредельные эфиры 9-11 не полностью удовлетворяют условиям задачи в отношении дальнейших превращений продуктов Б, В, Г. Только эфиры 12 и 13 в реакции с KMnO_4 образуют полуацетали, претерпевающие дальнейшие превращения:

(12)

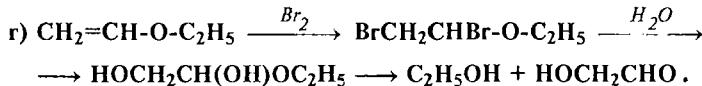


(13)

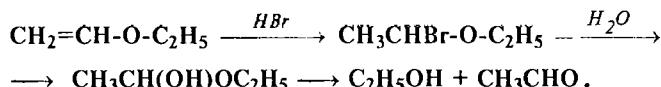


Формулы соединений А и Х отличаются от формулы У на два атома углерода. Этому требованию отвечают превращения эфира 13.

Соединение А — виниловый эфир $\text{CH}_2=\text{CH-O-C}_2\text{H}_5$.

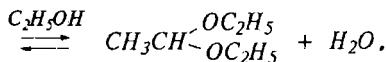
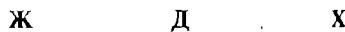
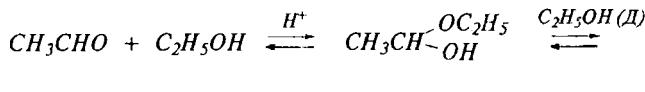


(Д) (Е)



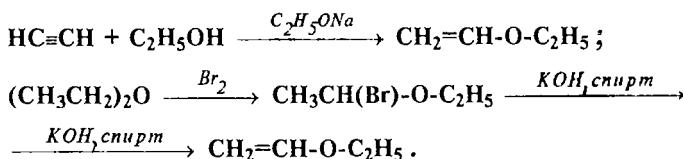
(Д) (Ж)

В реакциях А с KMnO_4 , Br_2 и HBr образуется этанол (Д), в реакции с Br_2 образуется ацетальдегид (Ж), а в реакциях с KMnO_4 и HBr образуется 2-гидроксиэтаналь (гликолевый альдегид) (Е)



(гликолевый альдегид Е реагирует в этих условиях более сложным образом).

д) Синтез винилового эфира может быть осуществлен двумя способами:

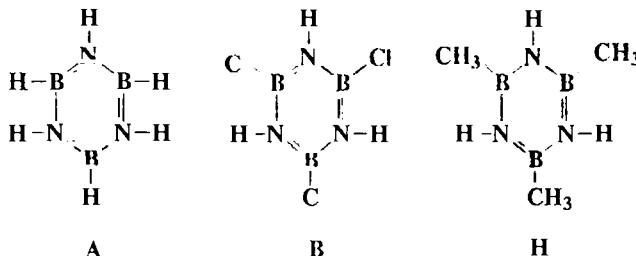


1. (Автор — Скрипкин М.Ю.)

Только для бора характерны кислородные анионы с координационным числом 3 и 4.

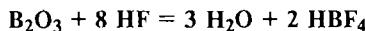
1) Тогда из схемы превращений и описания свойств соединений A-L:

A — боразол $B_3N_3H_6$, B — трихлорборазол $B_3N_3H_3Cl_3$, C — трихлорид бора BCl_3 , D — оксид бора(III) B_2O_3 , E - триметилборат $(CH_3O)_3B$, F — борная кислота H_3BO_3 , G — нитрид бора BN , H — триметилборазол $C_3H_{12}B_3N_3$, I — дибортетрахлорид B_2Cl_4 , J — тетрафторборная кислота HBF_4 , K — борогидрид натрия $NaBH_4$, L — тетраборат натрия $Na_2B_4O_7$.

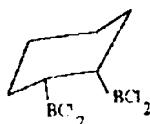


2) Этот элемент — бор.

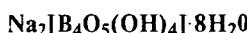
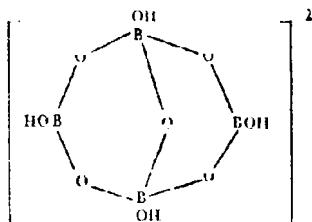
3) Реакции:



4)



5)



6) Эльбор, чернобор и др.

χ χ χ

2. (Автор — Скрипкин М.Ю.)

1) В общем виде кинетическое уравнение реакции:

$$v = k [\text{CoL}_n]^a [\text{H}^+]^b$$

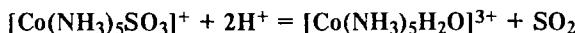
При постоянном pH $v_2/v_1 = ([\text{CoL}_n]_{(2)}/[\text{CoL}_n]_{(1)})^a = 2^a = 2$, $a=1$

При постоянной концентрации кобальта

$$v_2/v_1 = ([\text{H}^+]_{(2)}/[\text{H}^+]_{(1)})^b = 0,1^b = 0,1; b=1$$

$$2) v = k [\text{CoL}_n][\text{H}^+] \quad k = 2 \cdot 10^{-3} : 10^1 : 10^{-2} = 2 \text{ (л/моль·с)}$$

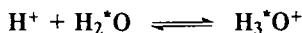
3) Реакция:

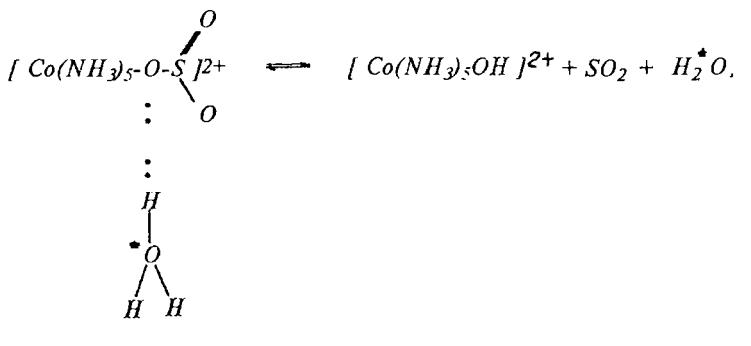
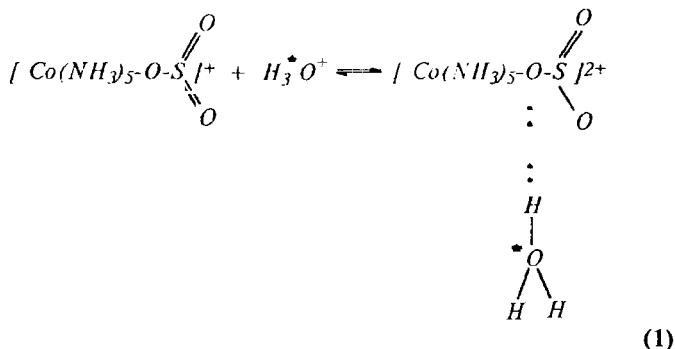


Возможно несколько механизмов, отвечающих условию задачи.

Основное требование: для каждой стадии молекулярность (число участников) — не более трех, одинаково заряженные частицы непосредственно не взаимодействуют.

Наиболее вероятный механизм:





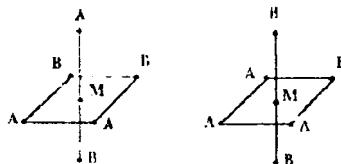
В соответствии с кинетическим уравнением реакции лимитирующей является стадия (1).

x x x

3. (Автор — Скрипкин М.Ю.)

1) Наличие двух пиков в спектрах ЯМР указывает на неэквивалентность окружения галогенид-ионов в данном соединении. Следовательно, в его состав входят различные галогенид-ионы, причем каждого не менее двух. Данному условию могут соответствовать комплексы общей формулы MA_3B_3 , MA_2B_4 , $MA_2B_2C_2$, где A, B, C – атомы галогенов.

а) MA_3B_3 :

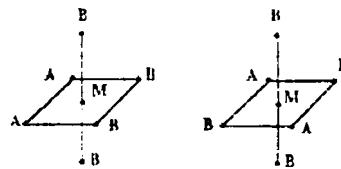


по одному пику

нет оптических изомеров

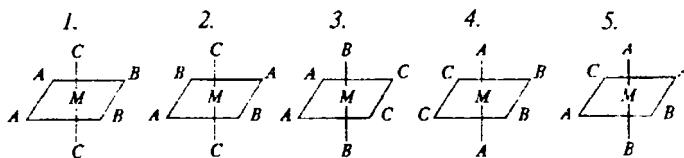
в спектрах ЯМР

б) MA_2B_4 :

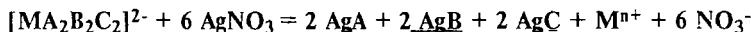


спектры ЯМР не удовлетворяют условию

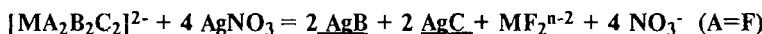
в) $MA_2B_2C_2$:



Условию задачи удовлетворяет изомер 5.



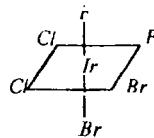
или



Рассмотрим массу осадка для всех возможных комплексов:

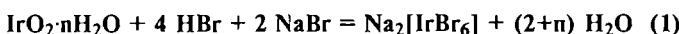


Таким образом, искомое вещество —

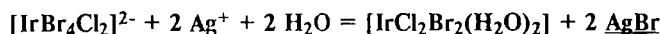
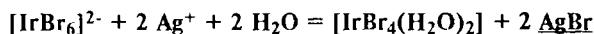


2) Ir(IV) согласно классификации Пирсона

является жесткой кислотой. Следовательно, наиболее прочные комплексы он будет образовывать с фторид-ионом, наименее прочные — с иодид-ионом. Поэтому синтез удобно начинать с синтеза гексабромоиридата натрия:

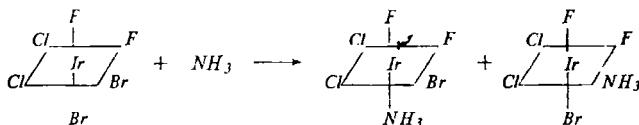


(процесс следует проводить в жестких условиях: кипячение, большой избыток кислоты и соли). Далее:



После стадий (2) и (3) полученные изомеры следует разделять (хроматографически, дробной кристаллизацией или другими методами) и анализировать состав фракций с помощью спектроскопии ЯМР.

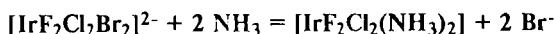
3) При взаимодействии будет происходить замещение бромид-иона (наиболее слабо связанного с ионом иридия) на аммиак:



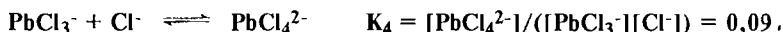
(a)

(b)

Наиболее вероятным продуктом является (a), где аммиак замещает бромид-ион, находящийся в транс-положении к фторид-иону (что должно приводить к дополнительному ослаблению связи Ir-Br).



4. (Автор — Медведев Ю.Н.)



Перепишем выражения для констант в более удобном виде:

$$[\text{PbCl}^+] = K_1 [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-] = 41,7[\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-] \quad (1)$$

$$[\text{PbCl}_2] = K_2 [\text{PbCl}^+][\text{Cl}^-] = 6,62[\text{PbCl}^+][\text{Cl}^-] \quad (2)$$

$$[\text{PbCl}_3^-] = K_3 [\text{PbCl}_2][\text{Cl}^-] = 0,40[\text{PbCl}_2][\text{Cl}^-] \quad (3)$$

$$[\text{PbCl}_4^{2-}] = K_4 [\text{PbCl}_3^-][\text{Cl}^-] = 0,09[\text{PbCl}_3^-][\text{Cl}^-] \quad (4).$$

Итого — 6 неизвестных величин и только 4 уравнения, связывающие их. Еще 2 уравнения получим следующим образом. Уравнение материального баланса по свинцу:

$$[\text{Pb}^{2+}] + [\text{PbCl}^+] + [\text{PbCl}_2] + [\text{PbCl}_3^-] + [\text{PbCl}_4^{2-}] = 0,04 \quad (5).$$

Уравнение материального баланса по хлору:

$$[\text{Cl}^-] + [\text{PbCl}^+] + 2[\text{PbCl}_2] + 3[\text{PbCl}_3^-] + 4[\text{PbCl}_4^{2-}] = 0,08 \quad (6).$$

Примем в первом приближении, что PbCl_2 полностью продиссоциировал на ионы Pb^{2+} и Cl^- и комплексообразования нет, т.е. можно считать, что

$$[\text{Pb}^{2+}] = 0,04 \quad (5a),$$

$$[\text{Cl}^-] = 0,08 \quad (6a).$$

В этом случае получатся следующие приближенные концентрации из (1-4):

$$[\text{PbCl}^+] = 41,7 \cdot 0,04 \cdot 0,08 = 0,13$$

$$[\text{PbCl}_2] = 6,62 \cdot 0,13 \cdot 0,08 = 0,07$$

$$[\text{PbCl}_3^-] = 0,40 \cdot 0,07 \cdot 0,08 = 2,2 \cdot 10^{-3}$$

$$[\text{PbCl}_4^{2-}] = 0,09 \cdot 2,2 \cdot 10^{-3} \cdot 0,08 = 1,6 \cdot 10^{-5}$$

Очевидно, что концентрации первых двух частиц просто абсурдны и принятое допущение неверно.

В качестве второго приближения учтем вторые члены в уравнениях материального баланса (5) и (6):

$$[\text{Pb}^{2+}] + [\text{PbCl}^+] = 0,04 \quad (56)$$

$$[\text{Cl}^-] + [\text{PbCl}^+] = 0,08 \quad (66).$$

Подставим $[\text{PbCl}^+]$ из (1) в (56) и (66):

$$[\text{Pb}^{2+}] + 41,7[\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-] = 0,04 \quad (56')$$

$$[\text{Cl}^-] + 41,7[\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-] = 0,08 \quad (66'),$$

Из последнего уравнения выразим $[\text{Pb}^{2+}]$ и подставим в предпоследнее:

$$[\text{Pb}^{2+}] = (0,08 - [\text{Cl}^-]) / (41,7[\text{Cl}^-]); \text{ откуда}$$

$$41,7[\text{Cl}^-]^2 - 0,67[\text{Cl}^-] - 0,08 = 0 \text{ и } [\text{Cl}^-] = 0,052 \text{ (моль/л).}$$

Остальные концентрации:

$$[\text{PbCl}^+] = 0,08 - [\text{Cl}^-] = 0,028$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = 0,04 - [\text{PbCl}^+] = 0,012$$

$$[\text{PbCl}_2] = 6,62[\text{PbCl}^+][\text{Cl}^-] = 9,6 \cdot 10^{-3}$$

$$[\text{PbCl}_3^-] = 2 \cdot 10^{-4}$$

$$[\text{PbCl}_4^{2-}] = 9 \cdot 10^{-7}.$$

Проверим теперь, с какой точностью выполняются условия материального баланса:

$$0,04 = 0,012 + 0,028 + 9,6 \cdot 10^{-3} + 2 \cdot 10^{-4} + 9 \cdot 10^{-7} = 0,0498 \text{ (24%)}$$

$$0,08 = 0,052 + 0,028 + 2 \cdot 9,6 \cdot 10^{-3} + 3 \cdot 2 \cdot 10^{-4} + 4 \cdot 9 \cdot 10^{-7} = 0,099 \text{ (25%)}$$

Таким образом, с точностью до 25% найдены концентрации всех частиц в растворе хлорида свинца. Наибольшая концентрация PbCl^+ -ионов, концентрация непротонировавших молекул PbCl_2 также значительна, поэтому не стоит говорить безоговорочно о полной диссоциации хлорида свинца в растворе.

На этом можно было бы и закончить. Однако выясним, есть ли способ улучшить приближение.

Учтем теперь баланс по зарядам:

$$2[\text{Pb}^{2+}] + [\text{PbCl}^+] = [\text{PbCl}_3^-] + 2[\text{PbCl}_4^{2-}] + [\text{Cl}^-] \text{ (концентрациями ионов H}^+ \text{ и OH}^- \text{ сразу же пренебрегаем ввиду их малости).}$$

Заключительный этап Олимпиады-96 Решения заданий туре по выбору

—28—

Поскольку ранее нашли, что и концентрации $[PbCl_3^-]$ и $[PbCl_4^{2-}]$ малы, упростим баланс:

$$2[Pb^{2+}] + [PbCl^+] = [Cl^-] \text{ или } 2[Pb^{2+}] + 41,7[Pb^{2+}][Cl^-] = [Cl^-] \\ \text{откуда } [Pb^{2+}] = [Cl^-]/(2 + 41,7[Cl^-]). \quad (7)$$

Т.к. $[Pb^{2+}] + [PbCl^+] + [PbCl_2] = 0,04$ (мы ввели еще один член в уравнение материального баланса (5б)) и, кроме того,

$$[PbCl_2] = 6,62[PbCl^+][Cl^-] = 276[Pb^{2+}][Cl^-]^2, \text{ то:}$$

$$[Pb^{2+}] + 41,7[Pb^{2+}][Cl^-] + 276[Pb^{2+}][Cl^-]^2 = 0,04.$$

Перепишем это так:

$$1 + 41,7[Cl^-] + 276[Cl^-]^2 = 0,04/[Pb^{2+}]$$

или с учетом (7):

$$1 + 41,7[Cl^-] + 276[Cl^-]^2 = 0,04(2 + 41,7[Cl^-])/[Cl^-].$$

После преобразований получаем:

$$276[Cl^-]^3 + 41,7[Cl^-]^2 - 0,67[Cl^-] - 0,08 = 0$$

Из двух приближенных корней, равных $3\sqrt{0,08 / 276} = 0,065$ и

$3\sqrt{0,08 / 41,7} = 0,044$, выберем наименьший и рассчитаем новые улучшенные концентрации:

$$[Cl^-] = 0,044$$

$$[PbCl^+] = 0,022$$

$$[Pb^{2+}] = 0,012$$

$$[PbCl_2] = 6,5 \cdot 10^{-3}$$

$$[PbCl_3^-] = 1,2 \cdot 10^{-4}$$

$$[PbCl_4^{2-}] = 4 \cdot 10^{-7}$$

Убедимся для проверки, что выполняются оба условия материального баланса:

$$0,04 = 0,012 + 0,022 + 6,5 \cdot 10^{-3} + 1,2 \cdot 10^{-4} + 4 \cdot 10^{-7} = 0,0406$$

$$0,08 = 0,044 + 0,022 + 2 \cdot 6,5 \cdot 10^{-3} + 3 \cdot 1,2 \cdot 10^{-4} + 4 \cdot 4 \cdot 10^{-7} = 0,0805$$

Оба условия выполняются с точностью до 1%.

χ χ χ

5. (Автор — Леенсон И.А.)

1. Логично предположить, что к концу срока хранения продукт должен оставаться съедобным и потому не может испортиться, скажем, на 90% (или даже на 30%). Очевидно, что допустимая "глубина порчи" (по аналогии с глубиной протекания химической реакции) не превышает нескольких процентов. В таком случае качество продукта (на самом начальном участке "кинетической кривой") будет уменьшаться со временем линейно. Это равносильно постоянной скорости порчи v , которая будет обратно пропорциональна времени хранения продукта t_{xp} .

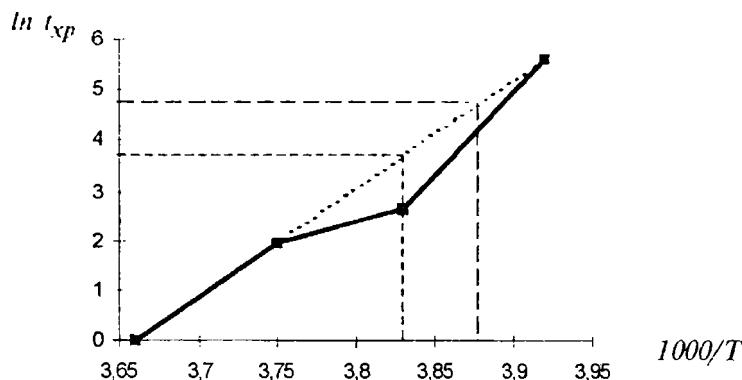
В соответствии с уравнением Аррениуса, время хранения продукта зависит от температуры следующим образом:

$t_{xp} = 1/v = \text{const} \cdot e^{E_a/RT}$. Таким образом, в координатах $\ln t_{xp}$ (или $\lg t_{xp}$), $1/T$ (так называемые аррениусовские координаты) должна получиться прямая, тангенс угла наклона которой позволяет, в частности, по экспериментальным данным определить энергию активации.

В соответствии с приведенными в условии данными составляем таблицу:

t_{xp} , сут	1	7	14	275
$\ln t_{xp}$	0	1.95	2.64	5.62
$t^0\text{C}$	0	-6	-12	-18
T , К	273	267	261	255
$1000/T$, К ⁻¹	3,66	3,75	3,83	3,92

По данным второй и последней строк таблицы строим график.



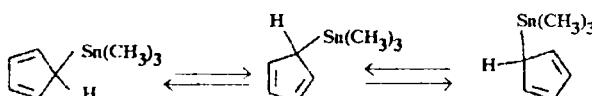
Из графика видно, что три точки, соответствующие 0, -6 и -18°C, очень хорошо ложатся на прямую, тогда как четвертая точка (для -12°C) резко "выпадает" из нее. Этой температуре, в соответствии с аррениусовской зависимостью, должно соответствовать значение $\ln t_{xp} = 3,7$ (на графике показано частым пунктиром), откуда $t_{xp} = e^{3,7} = 40,4$ сут (примерно 6 недель или 1,5 месяца). Таким образом, в надписи на упаковке явная ошибка. (При решении можно воспользоваться и десятичными логарифмами.)

Времени хранения 4 месяца (122 дня) соответствует значение $\ln t_{xp} = 4,80$, откуда $1000/T = 3,88$ (редкий пунктиир) и $T = 258\text{K} = -15^\circ\text{C}$.

Х Х Х

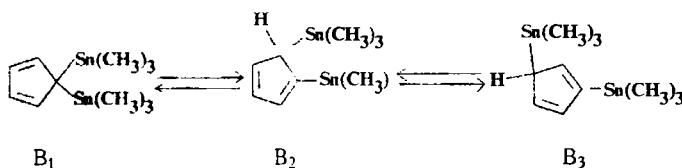
6. (Автор — Кисин А.В.)

- a) Обманчиво "простой" спектр ПМР вещества А объясняется протеканием быстрого процесса миграции металлоорганической группы:



При этом каждый из протонов циклопентадиенового кольца за короткое время успевает многократно побывать в каждом из положений кольца. Метод ПМР “не успевает” различить эти положения. Таким образом Вася предположил, что мы имеем дело с так называемой “вырожденной” перегруппировкой, т.е. с химической реакцией, в которой исходное вещество и конечный продукт тождественны. Как известно, один из немногих способов наблюдать такие “реакции” предоставляет нам спектроскопия ЯМР при переменной температуре.

- б) Для проверки правильности этого предположения следует попытаться измерить спектр ПМР при возможно более низкой температуре. Поскольку скорость любой реакции замедляется при охлаждении (правило Вант-Гоффа), время жизни протона в каждом из положений циклопентадиенильной группы возрастет, и мы сможем наблюдать не один сигнал от протонов кольца, а три с соотношением интенсивностей 2:2:1.
- в) В веществе В может протекать похожая реакция, но здесь она приводит к образованию трех изомеров:



В отличие от вещества А, равновесие в веществе В иссит невырожденный характер и целиком смещено в сторону образования самого энергетически выгодного изомера B_1 .

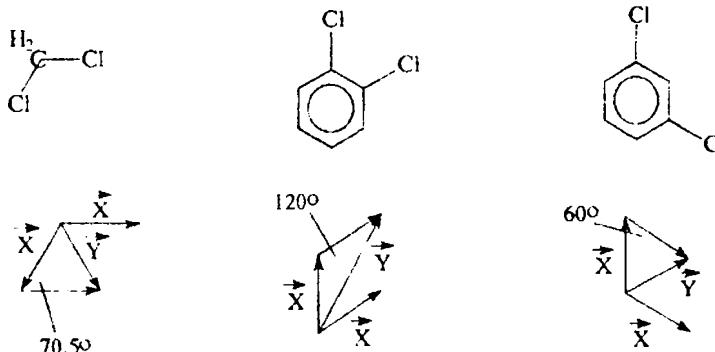
$\chi \chi \chi$

7. (Автор -- Веденников А.Н.)

- 1) Молекулы дихлорметана и изомерных дихлорбензолов конформационно “жесткие”, то есть их строение характеризуется фиксированными средними межатомными расстояниями и углами между интересующими

нас связями C-Cl. Поэтому расчет дипольного момента этих молекул Y сводится к определению угла между векторами диполей связей C-Cl и геометрическому расчету длины результирующего вектора дипольного момента молекулы. Считая, что угол Cl-C-Cl в дихлорметане равен $109^{\circ}28'$, получаем по теореме косинусов:

$$Y^2 = 2X^2 - 2X^2\cos(180^{\circ}-109^{\circ}28'), \text{ отсюда } Y=2X^{1/2}.$$



Аналогично, считая, что в молекуле о-дихлорбензола угол между связями C-Cl равен 60° , получаем: $Y^2 = 2X^2 - 2X^2\cos(180^{\circ}-60^{\circ})$, отсюда $Y=3^{1/2} X$. Считая угол между связями C-Cl в молекуле м-дихлорбензола равным 120° , получаем:

$$Y^2 = 2X^2 - 2X^2\cos(180^{\circ}-120^{\circ}), \text{ отсюда } Y=X.$$

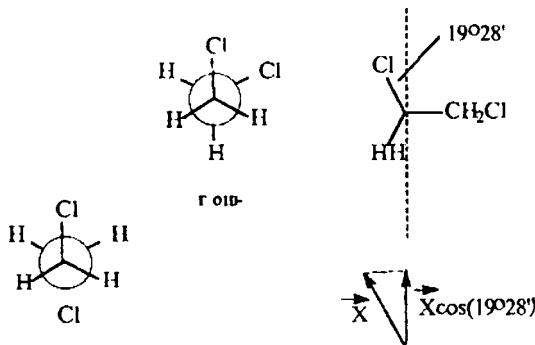
Все выкладки приближенные, т.к. реально углы в рассматриваемых молекулах несколько искажены. Наконец, в п-дихлорбензоле угол между векторами равен 180° , и молекула неполярна, $Y = 0$.

- 2) Молекула 1,2-дихлорэтана не является конформационно жесткой, между группами CH_2Cl существует вращение. Поскольку лишь две из конформаций дихлорэтана характеризуются относительной стабильностью по сравнению со всеми другими, можно считать, что когда одна часть молекул находится в конформации гош-, остальные молекулы имеют транс-конформацию. Соотношение этих форм зависит от многих факторов: температуры, растворителя и др. Поэтому можно лишь посчитать дипольные моменты обеих форм и заключить, что

реально измеряемый дипольный момент 1,2-дихлорэтиана будет заключен в интервале между этими предельными величинами. В транс-форме угол между векторами диполей C-Cl равен 180° , и дипольный момент Y=0. В гош-форме угол между плоскостями, в которых лежат вектора связей C-Cl равен 60° , а угол между плоскостью, перпендикулярной оси вращения молекулы и каждым из векторов связей C-Cl равен $109^\circ28' - 90^\circ = 19^\circ28'$. Таким образом, проекции векторов на плоскость чертежа (см. рис) равны $X\cos(19^\circ28')$, в результате

$$Y^2 = \{2X^2 - 2X^2\cos(180^\circ - 60^\circ)\}\cos^2(19^\circ28'), \text{ отсюда}$$

$$Y = 3^{1/2} X\cos(19^\circ28').$$

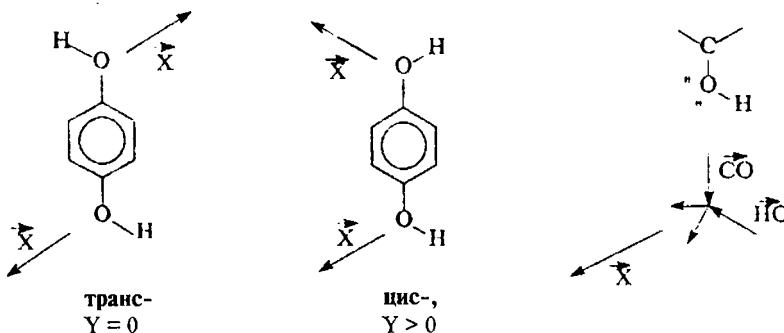


транс

Итак, дипольный момент 1,2-дихлорэтана может варьировать в зависимости от условий от 0 до $3^{1/2} X\cos(19^\circ28')$.

- 3) 1,4-Дигидроксибензол также не является конформационно жестким, можно ожидать, что две конформации (цисоидная и трансоидная), стабилизированные за счет сопряжения неподеленной электронной пары (НЭП) кислорода с ароматической системой цикла, будут преобладать. При этом трансоидная в силу наличия у молекулы центра симметрии будет неполярной, Y=0. При расчете дипольного момента цисоидной формы следует отметить, что вектор суммарного дипольного момента

группы С-О-Н не направлен вдоль линии связи С-О, поскольку является суммой 4 векторов: двух векторов, направленных от атома кислорода к НЭП, вектора связи Н-О, направленного от водорода к кислороду, и вектора связи С-О, направленного от атома углерода к атому кислорода.



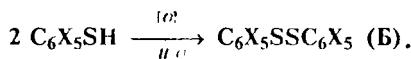
Поскольку из условия задачи нельзя ничего заключить об этом, ответ можно дать чисто качественный:

дипольный момент 1,4-дигидроксибензола не будет равен 0!

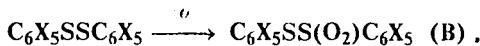
Круговорот С. 4. $\chi \chi \chi$
 8. (Автор — Рометова М.Д.)

Соединение А, как следует из условия задачи, является производным бензола, не содержит О, содержит S и образует натриевую соль. По соотношению массовых долей, отношение количества атомов С:S в брутто-формуле равно ($9/12:4/32=6:1$) 6:1. Единственно возможная вариация, исходя из элементного состава — галогензамещенный тиофенол C_6X_5SH , где $X=H, NaI$.

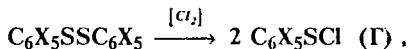
Соотношение атомов С:S=6:1 сохраняется и в продуктах окисления Б и В, а также в продукте хлорирования Б — Г. Действительно, тиофенолы при окислении образуют диарилсульфиды (Б) — белые кристаллические соединения:



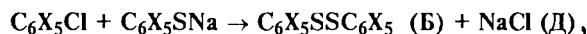
При дальнейшем окислении образуется тиосульфон (В):



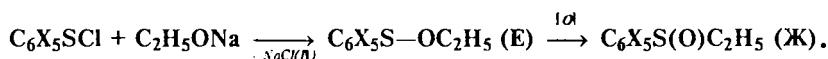
Хлорирование дисульфида ведет к жидкости — сульфенилхлориду (Г):



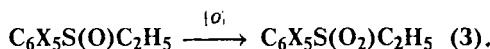
Атом хлора в сульфенилхлориде Г легко подвергается нуклеофильному замещению при действии тиофенолята натрия:



а также этилата натрия, причем образующийся этоксисульфид (Е) легко перегруппировывается в более термодинамически выгодный изомер — сульфоксид (Ж):

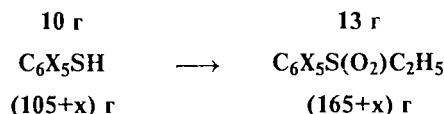


Наконец, при окислении сульфоксида Ж получается сульфон (З):



Данное в условии через массовые доли атомов $\overset{\text{соотношение}}{\text{C:S:O}}$ в соединении З равно $(3/12:1/32:1/16=8:1:2)$ 8:1:2, что соответствует арилэтилсульфону.

Определим структуру замещенного арильного радикала C_6X_5 ($\text{X}=\text{H}$, Hal). Имеем:



Суммарная атомная масса пяти заместителей (Н, Hal) равна 95. Единственный возможный вариант — 5 атомов фтора. Действительно, пентафтортиофенол (А) — жидкость с т. кип. 143 °С. Тогда:

Заключительный этап Олимпиады-96 Решения заданий тура по выбору

— 36 —

- А — C_6F_5SH — пентафтортиоферол ,
Б — $C_6F_5SSC_6F_5$ — декафтордифенилдисульфид (белые
кристаллы),
В — $C_6F_5SS(O_2)C_6F_5$ — пентафторфенил(пентафторфенилтио)сульфон ,
Г — C_6F_5SCI — пентафторфенилсульфенилхлорид (оранжевая
жидкость),
Д — $NaCl$ — хлорид натрия,
Е — $C_6F_5S-OC_2H_5$ — пентафторфенилэтоксисульфид ,
Ж $C_6F_5S(O)C_2H_5$ — пентафторфенилэтилсульфоксид ,

З — $C_6F_5S(O_2)C_2H_5$ — пентафторфенилэтилсульфон .

Характерные физико-химические свойства пентафтортиоферола C_6F_5SH :

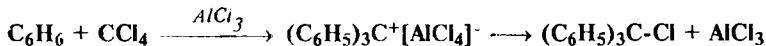
1. Резкий неприятный запах.
2. Т.кип.= 143^0C ниже, чем у тиоферола C_6H_5SH (Т.кип.= 169^0C), несмотря на существенно большую молекулярную массу — специфика полифторсодержащих соединений.
3. Характерны реакции по SH-группе (с металлами, диазометаном и др.); пентафтортиоферол — на несколько порядков более сильная кислота, чем тиоферол — влияние электроноакцепторных атомов фтора.
4. Характерны легко протекающие реакции нуклеофильного замещения фтора по кольцу (для тиоферола, соответственно — электрофильного замещения водорода).

χ χ χ

9. (Автор — Решетова М.Д.)

- 1,2. Молекулярные массы соединений А, Б, В различаются незначительно с учетом высоких значений этих величин. Можно предположить, что эти соединения, образующиеся в результате одной и той же реакции, имеют общий скелет молекулы и отличаются небольшими функциональными группами.

Действительно, образование А, Б и В протекает в результате алкилирования бензола четыреххлористым углеродом в условиях реакции Фриделя-Крафтса:



А — $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C-Cl}$ — трифенилхлорметан (тритилхлорид)

Б — $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C-OH}$ — трифенилкарбинол

В — $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}$ — трифенилметан .

3. При алкилировании бензола четыреххлористым углеродом в условиях реакции Фриделя-Крафтса образуется очень устойчивый трифенилметильный катион в виде ионной пары с комплексным анионом $[\text{AlCl}_4]^-$. В отсутствие влаги при разложении реакционной смеси на воздухе он превращается в трифенилхлорметан. При обработке водой либо сам катион превращается в трифенилкарбинол, либо трифенилхлорметан, имеющий очень подвижный хлор, легко гидролизуется до карбинола. В присутствии диэтилового эфира трифенилметильный катион для погашения своего положительного заряда вырывается из эфира гидрид и превращается в трифенилметан.

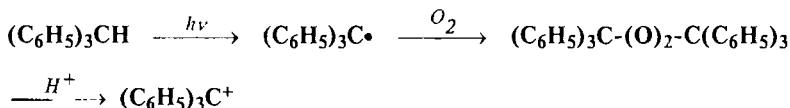
4. Поскольку трифенилметильный катион очень устойчив вследствие делокализации его положительного заряда сразу тремя фенильными группами, в присутствии кислоты легко будут протекать реакции:



Желтая окраска обусловлена присутствием трифенилметильного катиона (одна из теорий цветности объясняет возникновение окраски присутствием в молекуле вещества одновременно частичного или полного заряда и достаточно длинной цепи сопряжения).

В трифенилметане связь С—Н не разрывается под действием кислоты.

5. При облучении энергии кванта света оказывается достаточно для разрыва связи С—Н в трифенилметане и образования трифенилметильного радикала. Поскольку реакция протекает на воздухе, радикал моментально окисляется кислородом воздуха с образованием перекиси:



Под действием паров кислоты перекись разрушается с образованием трифенилметильного катиона.

Х Х %

10. (Автор — Чуранов С.С.)

а) Образование белых осадков при действии нитратов серебра и бария доказывает наличие в растворе хлорид- и сульфат-ионов ($\text{M} = \text{BaSO}_4$, $\text{N} = \text{AgCl}$).

Поэтому можно предположить, что в состав X входят хлор и сера, а вещества А и В являются хлором Cl_2 и серой S .

При реакции хлора с С получен хлорид (осадок $\text{N} = \text{AgCl}$), а из раствора нитрата после осаждения гидроксида Q получен оксид R состава C_xO_y . Эквивалент элемента С в оксиде $\mathcal{E}(\text{C})=8\cdot70/30=18,67$ соответствует эквиваленту железа (III). Следовательно, С — железо, Q — $\text{Fe}(\text{OH})_3$, R — Fe_2O_3 .

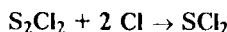
б,в) При окислении жидкости X получено

$$\text{n}(\text{BaSO}_4)=2,87/233=0,00123 \text{ (моль)},$$

$$\text{n}(\text{AgCl})=2,33/143,5=0,00162 \text{ (моль)}.$$

Из соотношения $\text{n}(\text{S}): \text{n}(\text{Cl}) = \text{n}(\text{BaSO}_4): \text{n}(\text{AgCl}) = 0,00123 : 0,00162 = 1:1,31$ следует, что состав жидкости формально соответствует формуле $\text{SCl}_{1,31}$. Жидкость X может представлять собой смесь хлоридов серы S_2Cl_2 и SCl_2 . Мольное соотношение S_2Cl_2 и SCl_2 следует из состава

$1:1,31=2:2,62$, то есть на 1 моль S_2Cl_2 приходится 0,62 моль лишних атомов хлора, которые должны превратить S_2Cl_2 в SCl_2 по схеме



При этом 0,62 моль Cl даст 0,62 моль SCl_2 и свяжет 0,31 моль S_2Cl_2 из 1 моля. Мольное соотношение $S_2Cl_2:SCl_2=0,69:0,62=1,11:1$, массовое соотношение

$$m(S_2Cl_2):m(SCl_2)=(1,11 \cdot 135):(103)=150:103=1,5:1,$$

то есть X состоит из 60% S_2Cl_2 и 40% SCl_2 .

Во втором опыте при анализе Y было получено:

$$n(AgCl)=3,87/143,5=0,027 \text{ (моль)},$$

$$n(Fe_2O_3)=0,8/160=0,005 \text{ (моль)}.$$

В твердом веществе Y соотношение

$$Fe:Cl=2n(Fe_2O_3):n(AgCl)=(2 \cdot 0,005):0,027=0,01:0,027=1:2,7,$$

и формальный состав вещества $FeCl_{2,7}$. Y представляет собой смесь $FeCl_2$ и $FeCl_3$.

Количественный состав смеси следует из того, что на 1 моль Fe приходится 2,7 моль хлора или на 1 моль $FeCl_2$ приходится 0,7 моль лишних атомов хлора, которые по схеме



превратят 0,7 моль $FeCl_2$ в 0,7 моль $FeCl_3$ и останется $1-0,7=0,3$ моль $FeCl_2$.

Мольное соотношение $FeCl_2:FeCl_3=0,3:0,7=1:2,33$,

массовое соотношение

$$m(FeCl_2):m(FeCl_3)=(127):(2,33 \cdot 162,5)=127:37,9=1:3, \text{ то есть смесь содержит } 25\% FeCl_2 \text{ и } 75\% FeCl_3.$$

В третьем опыте при анализе Z было

$$n(Fe_2O_3)=0,8/160=0,005 \text{ (моль)},$$

$$n(BaSO_4)=2,68/233=0,00115 \text{ (моль)}.$$

В продукте реакции Z состава Fe_xS_y соотношение

$$Fe:S=2n(Fe_2O_3):n(BaSO_4)=(2 \cdot 0,005):(0,00115)=0,01:0,00115=1:1,15,$$

и состав Z выражается формулой $\text{FeS}_{1.15}$, что соответствует нестехиометрическому сульфиду железа (II) (небольшая часть ионов S^{2-} заменена на ионы S_2^{2-}). Можно считать формально, что имеется смесь FeS и FeS_2 в мольном соотношении

$$\text{n}(\text{FeS}) : \text{n}(\text{FeS}_2) = 0,85 : 0,15 = 5,7 : 1$$

или в массовом отношении

$$\text{m}(\text{FeS}) : \text{m}(\text{FeS}_2) = (5,7 \cdot 88) : (120) = 502 : 120 = 4,33 : 1, \text{ то есть смесь содержит } 81\% \text{ FeS и } 19\% \text{ FeS}_2.$$

- г) При постановке опытов экспериментатор брал вещества в произвольных отношениях, не подверг их перед анализом очистке (перегонке, кристаллизации), не проверил соответствие констант полученных веществ литературным данным, а разбираться в результатах его опытов пришлось Вам.

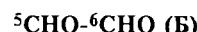
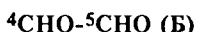
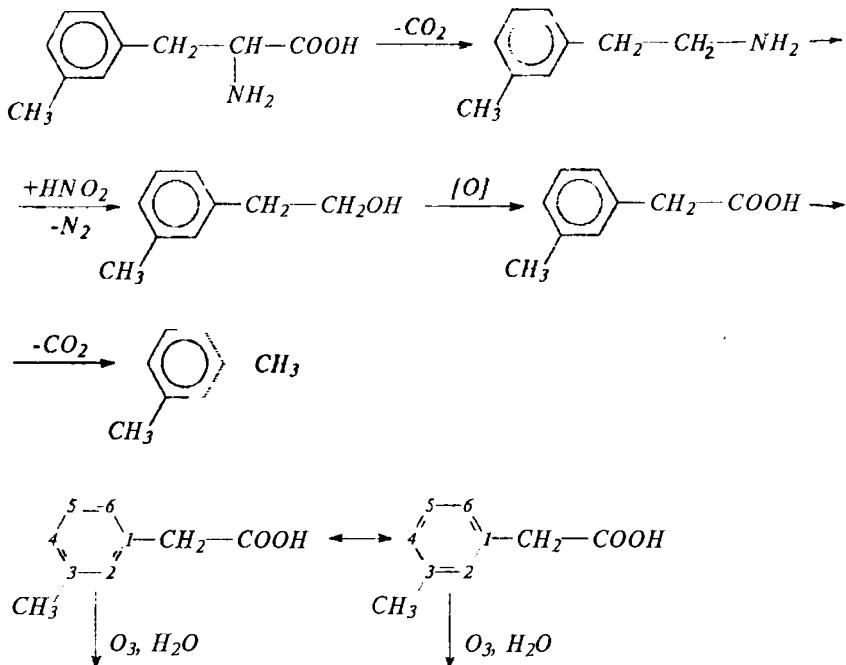
χ χ χ

11. (Автор — Леенсон И.А.)

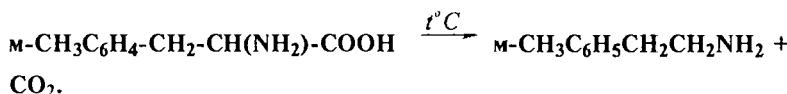
- Молекула фенилаланина $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ (относительная молекулярная масса 165) содержит 9 атомов углерода. Активность радия равна 1 Ки/1,022 г = 0,978 Ки/г = 0,978·226 = 221 Ки/моль. Активность радионуклидов при равном числе атомов обратно пропорциональна их периоду полураспада, поэтому активность 1 моль ^{14}C равна $221 \cdot 1617 / 5730 = 62,4$ Ки. Следовательно, в молекуле меченого фенилаланина содержится в среднем $450 / 62,4 = 7,2$ атома ^{14}C и процент обогащения препарата составляет $(7,2/9)100\% = 80\%$.
- 1 моль (165 г) меченого фенилаланина имеет активность 450 Ки, 1 г — $450 / 165 = 273$ Ки, следовательно, 1 г препарата стоит $(273 / 50 \cdot 10^{-6}) \cdot 218 = \$1,19 \cdot 10^9$, т.е. более миллиарда долларов! Чтобы выплатить в течение 10 лет требуемую сумму, нужно $500000 \text{ чел} \cdot 500000 \text{ руб} / \text{мес} \cdot 120 \text{ мес.} = 3 \cdot 10^{13}$ (30 триллионов) руб. или $\$6 \cdot 10^9$ (шесть миллиардов долларов). Чтобы получить эту сумму, надо синтезировать и продать $6 \cdot 10^9 / 1,19 \cdot 10^9 \approx 500$ препарата. Конечно, из-за высокой

активности он потребует для хранения специального контейнера, но все равно для его перевозки вряд ли потребуется даже один грузовик.

3. Определение положения метки можно провести по следующей схеме:



а) Декарбоксилирование с образованием амина:

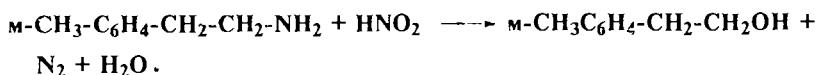


Есть активность в отщепившемся CO₂ (или в карбонате натрия, если декарбоксилирование проводили нагреванием с NaOH) — метка в карбокисле.

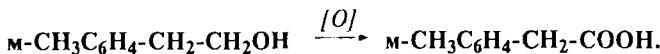
Заключительный этап Олимпиады-96 Решения заданий тура по выбору

—42—

- б) Нет активности — на 2-(3-толил)этиламин действуют нитритом натрия в кислой среде (азотистой кислотой); первичный амин при этом превращается в 2-(3-толил)этанол:



Далее его окисляют (например, кислородом над катализатором) до м-толилуксусной кислоты.



Образовавшуюся толилуксусную кислоту разделяют на три части.

- в) Первую ее часть подвергают декарбоксилированию:



Есть активность в отщепившемся CO_2 (или в карбонате натрия) — метка в атоме углерода, соединенном с аминогруппой.

- г) Нет активности — вторую часть толилуксусной кислоты подвергают озонированию с последующим гидролизом. Легко видеть, что при любом расположении "двойных связей" в молекуле толилуксусной кислоты продукты гидролиза будут одинаковыми:

продукт А — 3-оксо-3-формилпропановая кислота $\text{HOOC-CO-CH}_2\text{-COOH}$;

продукт Б — этандиаль (глиоксаль) CHO-CHO ;

продукт В — 2-оксопропаналь CHO-CO-CH_3 .

Однако распределение нуклида ^{14}C в этих продуктах будет зависеть от того, в каком месте толилуксусной кислоты была метка. При измерении радиоактивности продуктов возможны следующие варианты (см. схему).

- 1) Радиоактивная метка была в метиленовой группе толилуксусной кислоты — в этом случае вся активность будет в веществе А;
- 2) метка в бензольном кольце у С-1: вся активность также в веществе А;
- 3) метка у С-2: по 50% активности в веществах А и В;
- 4) метка у С-3: вся активность в веществе В;

5) метка у С-4: по 50% активности в веществах Б и В;

6) метка у С-5: вся активность в веществе Б;

7) метка у С-6: по 50% активности в веществах А и Б,

Итак, по распределению активности в продуктах реакции можно однозначно установить положение метки в вариантах (3 - 7). Если же встретился вариант (1) или (2) и вся активность оказалась в веществе А, следует взять третью оставшуюся часть толилуксусной кислоты, декарбоксилировать ее до 1,3-диметилбензола (м-ксилола), подвергнуть его жесткому окислению (например, перманганатом калия) до 1,3-бензодикарбоновой (изофталевой) кислоты и провести ее декарбоксилирование.

Если при этом метка окажется в образовавшемся бензоле, то имеет место вариант (2), т.е. метка была в кольце у атома С-1.

Если же активность будет в CO₂ (Na₂CO₃), то остается вариант (1).

Таким образом, все 9 возможных положений углерода-14 в исходном соединении могут быть определены.