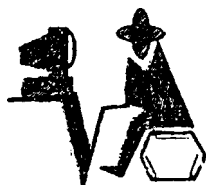


Ассоциация по Химическому Образованию  
Федерация Химических Обществ  
Российское Химическое Общество им. Д.И.Менделеева  
Международная Соросовская Программа Образования в Области Точных Наук  
Химический Факультет МГУ им. М.В.Ломоносова  
Российский Химико-Технологический Университет им. Д.И.Менделеева  
Высший Химический Колледж при Российской Академии Наук

## XXIX Менделеевская Олимпиада Школьников



### ЗАДАНИЯ *теоретического тура*

ГЕНЕРАЛЬНЫЙ СПОНСОР МЕНДЕЛЕЕВСКОЙ ОЛИМПИАДЫ  
БАНК "МЕНАТЕП"

Москва, Пудинг на Оке  
1995

## Задача 1

Температура начала кристаллизации водного раствора бензоата кальция зависит от концентрации раствора:

концентрация, %: 1,300 1,400 1,731

температура кристаллизации °С -0,282 -0,308-0,370

Растворимость бензоата кальция также зависит от температуры.

температура, °С 0 20 40 60 80

растворимость, % 2,18 2,66 3,33 4,51 6,44

1. При охлаждении 100 г насыщенного при 80°С раствора бензоата кальция до 20°С выпадает 4,65 г осадка. Определите состав осадка.

2. Определите pH насыщенного при 20°С раствора бензоата кальция, если константа диссоциации бензойной кислоты равна  $6,65 \cdot 10^{-5}$ .

3. К раствору, полученному по п.1 (100г при 80°С), добавили 50 мл 1 М раствора соляной кислоты, нагрели до 80° и охладили до 20°. Определите массу и состав осадка, если растворимость бензойной кислоты в воде составляет 0,289% при 20°. Оцените значение pH в полученном растворе.

Плотность растворов можно принять равной 1 г/мл. Криоскопическая константа воды -1,853.

## Задача 2

Синтез соединения L осуществлен по литературным данным в 10 этапов. В качестве исходного вещества использован сльван (2-метилфуран), который обрабатали эквивалентным количеством 30% формалина и газообразного HCl и получили хлорсодержащую жидкость A. Это соединение нагрели с суспензией N-фталимида калия и получили соединение B, обработка которого гидразин-гидратом дала легколетучее соединение C. При нагревании избытка метилиола с эфирным раствором B получен осадок D, содержащий 45,2% мода по массе. Действие на D оксида серебра в воде дало сильнощелочной раствор соединения E. Нагревание твердого вещества E до 250-300°С привело к образованию паров соединения F, которое при охлаждении превращалось в жидкость G того же количественного состава, и имеющую плотность паров приблизительно в 6,5 раз большую плотности воздуха (при тех же условиях измерения). Нагревание G с 3% HCl дало жидкость H, в ИК-спектре которой наблюдается интенсивное поглощение в области  $1600 \text{ см}^{-1}$ . Нагревание H с уквсеным антипиридом в присутствии 1-2 капель фосфорной кислоты дало соединение I, молярная масса которого близка 400 г/моль. Пиролиз I дает углеводород K с молекулярной формулой  $\text{C}_{12}\text{H}_8$ , имеющий в ПМР спектре единственный сигнал (мультиплет в обл. 1,0-2,0 м.д.). Гидрирование K на платине дает конечный продукт синтеза — углеводород L.

1. Напишите схемы реакций, происходивших на отдельных стадиях синтеза L. Поясните роль реагентов и катализаторов.

2. Предложите возможное пространственное строение углеводородов K и L. Назовите их.

3. Укажите 2-3 способа получения сльвана в лабораторных условиях.

## Задача 3

A. Для получения некоторой важной информации о строении и свойствах молекул используют данные колебательной спектроскопии. Ниже приведены

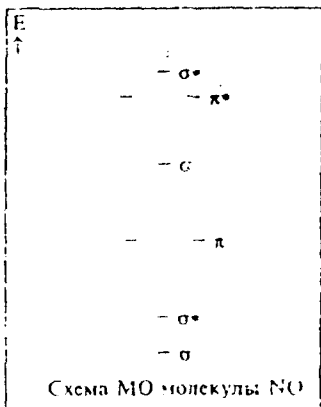
формулы соединений, содержащих NO-связь с указанием частоты колебания этой связи  $\nu(\text{NO})$  (точнее, волнового числа, выраженного в обратных сантиметрах):

	NO <sup>+</sup>	NO	NOF	NOCl	NOBr	HNO
$\nu, \text{см}^{-1}$	2200	1876	1844	1800	1790	1580
	CH <sub>3</sub> NO	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NNO	NO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> NO	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NO
$\nu, \text{см}^{-1}$	1564	1480	1380	1300	1275	947

Помимо частоты колебания, данную связь принято характеризовать силовой константой  $k$ . Между этими характеристиками есть простое соотношение:  $\nu = 17k/m$ , где  $m$  — так называемая приведенная масса двухатомной молекулы,  $k$  — силовая постоянная с размерностью Н/м.

1. Приведите формулы Льюиса для всех соединений, указанных в условии.
2. Каков физический смысл силовой постоянной  $k$  и как она связана с прочностью связи в молекуле? Как меняется прочность связи NO в приведенном ряду?
3. Объясните изменение частот  $\nu(\text{NO})$  в ряду нитрозилгалогенидов NOX.
4. Приведите разумные доводы, объясняющие изменение частот в ряду: HNO, CH<sub>3</sub>NO, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NNO и в ряду N-окись пиридина, N-окись триметиламина.
5. Последовательность молекулярных орбиталей (МО) в молекуле NO, заполняемых валентными электронами N и O, приведена ниже:

Символы  $\sigma$  и  $\pi$  обозначают симметрию МО, знаком \* отмечены разрыхляющие МО (в отличие от связывающих). Кратность связи определяется как полуразность между числом электронов на связывающих и разрыхляющих орбиталях.



Молекула NO является прекрасным лигандом и входит в состав большого количества комплексов. При этом NO является не только  $\sigma$ -донором (т.е. образует  $\sigma$ -связь с ионом металла по донорно-акцепторному механизму  $\text{NO} \rightarrow \text{M}^+$ ), но и  $\pi$ -акцептором (т.е. способна образовывать дополнительную  $\pi$ -связь за счет перетекания электронной плотности от иона металла на свободные  $\pi$ -орбитали NO по схеме  $\text{M} \leftarrow \text{NO}$ ). Последнее взаимодействие называют  $\pi$ -дативным.

5. Заполните электронами молекулярные орбитали молекулы NO.

6. Как сказывается  $\pi$ -дативное взаимодействие на прочности связей металл-лиганд в N-O?

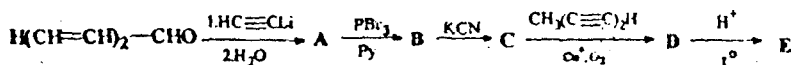
Дайте объяснение наблюдаемым в спектрах частотам  $\nu(\text{NO})$  для комплексов

$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$	1944 $\text{см}^{-1}$
$[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{1-}$	1730 $\text{см}^{-1}$
$[\text{V}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$	1575 $\text{см}^{-1}$

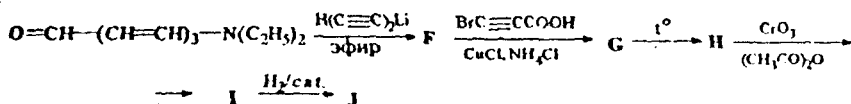
### Задача 4

В 1947 г Джонсон и Бордон выделили из культуры плесени *Neocardia acidophylus* антибиотик микоминин. Он неустойчив в твердом состоянии, взрывает при нагревании до 70-75°C, но хорошо сохраняется в растворах при низких температурах (-30+-40°C). По данным элементного анализа микоминин содержит 78.76% углерода, 5.1% водорода и кислород. В ИК-спектре микоминина присутствуют сильные полосы поглощения при 3180 см<sup>-1</sup>, 2200 см<sup>-1</sup>, 1930 см<sup>-1</sup> и 1730 см<sup>-1</sup>.

При действии сильных оснований и последующей обработке разбавленным раствором HCl в метаноле микоминин превращается в изомерный ему изомикоминин. При этом в ИК-спектре исчезают полосы поглощения при 3180 и 1930 см<sup>-1</sup>. Было установлено, что микоминин обладает оптической активностью, в то время как изомикоминин оптически неактивен. На основании спектральных и аналитических данных была предложена структура изомикоминина, и он был синтезирован по следующей схеме.



Другой изомер микоминина, так называемый ди-транс-микоминин J, был получен по схеме



Все три изомерных микоминина при каталитическом гидрировании на платине при 50-60°C образуют одно и то же соединение X.

1. Установите молекулярную формулу изомерных микомининов.

2. Обсудите схему получения изомикоминина и установите его структуру.

3. Обсудите схему получения ди-транс-микоминина и предложите его структуру. Почему он носит такое название?

4. Предложите структурную формулу микоминина.

5. Обсудите механизм образования соединений B и E.

6. Почему из трех микомининов только один может обладать оптической активностью? Изобразите упрощенную модель, позволяющую увидеть хиральность в молекуле микоминина.

### Задача 5

Трифтористый хлор при нагревании разлагается на монофторид хлора и фтор. При температуре 900 К степень диссоциации равна 0,891, а при 800 К – 0,601.

1. Вычислите  $\Delta_f H^\circ_T$  трифтористого хлора, если известно что  $\Delta_f H^\circ_T(\text{ClF} - \text{газ})$  равна -50,0 кДж/моль.

2. Опишите пространственное строение  $\text{ClF}_3$  (приближенное значение валентных углов и соотношение длин связей), например, на основе модели максимального отталкивания электронных пар (теория Гиллеспи).

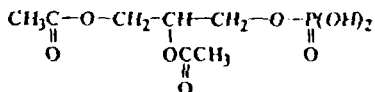
3. Приведите уравнения реакций гидролиза  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{ClF}$  и их взаимодействия с твердым фторидом калия.

4. Какое пространственное строение будет иметь продукт дальнейшего фторирования  $\text{ClF}_3$ ?

5. Из какого материала Вы бы изготовили аппаратуру для этого исследования?

### Задача 6

Для моделирования биологических мембран используются дилацилфосфатидные кислоты.



В живых организмах они синтезируются из глицерина, АТФ и соответствующих кофизимов Ацил-КоА.

Предложите простейшие химические варианты синтеза дилацилфосфатидной кислоты.

Укажите условия проведения реакций на каждом из этапов.

### Задача 7

Органическое вещество А представляет собой летучую жидкость с сильным запахом, хорошо растворимую в воде и сгорающую в атмосфере кислорода без образования нелетучих продуктов. По результатам элементного анализа соединение А содержит 76% углерода и 6,3% водорода.

Водный раствор вещества А (1) вызывает обесцвечивание бромной воды. Если обесцвеченный раствор (2) обработать раствором гидроксида калия и упарить, то при этом отгоняется исходная жидкость А, а из раствора выпадают кристаллы нелетучего соединения В, содержащее 67% брома. Подкисление остающегося раствора (3) серной кислотой приводит к появлению оранжево-красной окраски.

После обработки вещества А 30%-ным раствором пероксида водорода из образующегося водного раствора (4) выделяется соединение С, содержание углерода и водорода в котором в 1,2 раза ниже, чем в исходном соединении А. Соединение С также обесцвечивает бромную воду, но в отличие от вещества А оно не выделяется обратно после действия щелочи на полученный раствор. При упаривании раствора также выпадают кристаллы вещества В, но остающийся маточный раствор при подкислении серной кислотой не приобретает оранжево-красной окраски.

1. Установите возможные молекулярные и структурные формулы соединений А и С.

2. Объясните процессы, описанные в условиях задачи, и напишите уравнения реакций.

### Задача 8.

В природном уране содержатся изотопы урана  $^{238}\text{U}_{92}$  и  $^{235}\text{U}_{92}$  с периодами полураспада  $4,5 \cdot 10^9$  лет и  $7,1 \cdot 10^8$  лет, соответственно. Изотопы урана являются родоначальниками радиоактивных рядов оканчивающихся стабильными изотопами свинца  $^{206}\text{Pb}_{82}$  и  $^{207}\text{Pb}_{82}$ .

При использовании уран-свинцового метода датировки обычно строят кривую зависимости отношения числа атомов изотопа свинца получившегося из  $^{238}\text{U}$ , к числу атомов свинца, получившегося из  $^{235}\text{U}$ , от времени:

$$F(\text{Pb}) = N_{\text{Pb}}(^{238}\text{U}) / N_{\text{Pb}}(^{235}\text{U}) = f(t)$$

1. Какие изотопы свинца получают при распаде  $^{238}\text{U}$  и  $^{235}\text{U}$ , соответственно?
2. Сколько и каких частиц должно испуститься при образовании одного атома изотопа свинца из атома  $^{238}\text{U}$  атома  $^{235}\text{U}$ ?
3. Получите выражение для расчета зависимости  $F(\text{Pb})=f(t)$  учитывая, что соотношение числа атомов  $^{235}\text{U}$  и атомов  $^{238}\text{U}$  в природном уране в настоящее время равно 1/139.
4. Используя характеристики изотопов урана, приведенные выше, постройте кривую этой зависимости для интервала времени от  $1 \cdot 10^9$  до  $4 \cdot 10^9$  лет.
5. По этой кривой определите возраст породы, для которой отношение числа атомов изотопов свинца оказалось равным 3,6.
6. Возраст породы можно было бы определить, имея соотношение атомов U и Pb в образце. В чем состоит преимущество метода с использованием зависимости  $F(\text{Pb})=f(t)$ ?



