

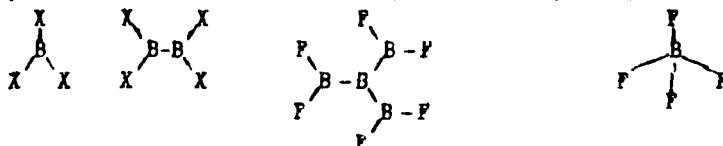
Ассоциация по химическому образованию
Московской химической общественности. Д.Н.Медведева
Попечительский совет Менделеевской олимпиады

РЕЖИМЫ
ЗАДАНИЯ
ПЕРВОГО ТУРА
МЕНДЕЛЕЕВСКОЙ ОЛИМПИАДЫ
ШКОЛЬНИКОВ

г. Пушкино-на-Оке
1993 г.

ЗАДАЧА 1. Ю.Н.Медведев.

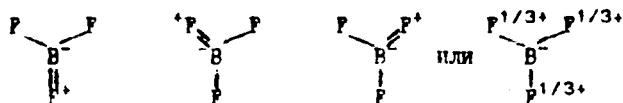
I. Молекулы BX₃, B₂X₄ или (BX₂)₂, B₄F₆ или B(BF₂)₃ содержат тригональные атомы бора (sp²- гибридизация), что отвечает плоскостному строению молекул или фрагментов F₂BB в в случае B₄F₆, хотя молекула в целом не плоская. Ион BF₄⁻ отвечает тетраэдрическому расположению четырех связей (sp³-гибридизация) %



К аналогичному выводу приводят рассмотрение структур по методу отталкивания валентных электронных пар (Гиллеспи-Найхолма).

Липольный момент всех молекул BX₃, соответственно, равен нулю.

2. Возрастание длины связи по ряду BF₃-B₃I₃ обусловлено как увеличением ковалентного радиуса галогена, так и ослаблением дополнительных p_π-p_π связей, образованных с использованием неподеленных электронных пар галогена и вакантной 2p-орбитали бора по схеме :



По ряду BF₃-B₃I₃ стабилизация sp²валентного состояния за счет дополнительной p_π-p_πсвязи уменьшается с одновременным уменьшением общего порядка связей от величины, близкой к 1½ в BF₃ до 1 в B₃I₃. Это также ведет к росту межатомных расстояний.

Увеличение координационного числа на единицу при переходе от BX₃ в BX₄⁻ должно приводить к увеличению длины связи (исходя из общих стерохимических соображений).

3. Структуры F₃B-MCl₃ и (F₃B-O)₂⁻ характеризуются наличием атома бора с тетраэдрической координацией, которая исключает дополнительное p_π-p_π-взаимодействие, что суммарно должно приводить к увеличению межатомных расстояний. Экспериментальные значения 1,38 и 1,43 Å близки к длине связи B-F в тетраборат-ионе.

Для молекулы B(BF₂)₃ с тригональным атомом бора плоские фрагменты -BF₂ существенно не отличаются от структуры исходного BF₃. Экспериментальное значение - 1,31 Å.

Для молекулы B(BCH₃)₂F следует ожидать даже некоторого сокращения межатомного расстояния B-F в связи с усилением

P_{π} - P_{π} -взаимодействия единственного атома Фтора с бором. Длина связи B-F в молекуле BF составляет 1,25 Å.

4. Экспериментально найденный ряд усиления кислотности:

BF₃ < BC₁₃ << BB₂₃ < BI₃ (т.о. эта последовательность противоположна той, которую можно было бы ожидать на основе электроотрицательности). Это объясняется уменьшением энергии π -связи по ряду BF₃ >> BC₁₃ > BB₂₃ > BI₃. Именно в случае BF₃ будет наблюдаться наибольшая дестабилизация системы в связи с потерей энергии P_{π} - P_{π} -сограждения при переходе к тетраэдру при координации донорного лиганда.

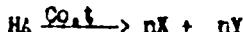
Практически же используют именно BF₃ в виде большей доступности, большей устойчивости и меньшей склонности к гидролизу.

5. Из общих химических соображений "скрученная" форма (аналог "заторможенной" конфигурации для углеводородов) должна быть более устойчивой, чем плоская (или "расложенная"). Однако в случае соединений фтора есть дополнительная причина, заставляющая молекулу B₂F₄ приобрести именно плоское строение. Делокализация π -связи в "скрученной" молекуле ограничена только отдельными фрагментами BX₂, в то время, как для плоской молекулы возможно образование единой π -молекулярной орбитали, делокализованной по всем атомам молекулы, что приводит к значительному выигрышу в энергии. Учитывая большую прочность делокализованной π -связи именно в соединении со фтором, можно объяснить плоское строение B₂F₄. В случае B₂C₁₄ P_{π} - P_{π} -взаимодействие играет значительно меньшую роль. B₂C₁₄ имеет плоское строение только в кристаллическом состоянии в результате действия сил кристаллического поля. В газовой фазе возрастает число степеней свободы и молекула B₂C₁₄ принимает энергетически более устойчивую "скрученную" форму. Здесь сказывается также и взаимное отталкивание более объемных атомов хлора. Большие размеры атомов брома приводят к значительному их отталкиванию и в результате - только к "скрученному" строению B₂Br₄ в кристаллическом и газообразном состояниях.

6. Энергия донорно-акцепторного взаимодействия зависит от основности донорной молекулы. Учитывая, что основность гетероатомов уменьшается по ряду N:> O:>-F:, можно составить ряд изменения прочности донорно-акцепторного взаимодействия:



Задача 8. Д.Н.Чедзедев.



$$M = 28 \cdot D_{N_2} = 61 \text{ (г/моль)}, V = 777 \text{ мл (200°C)}, v = PV/RT = 0,02 \text{ моль}$$

$$n(\text{газов}) = M = 0,02 \cdot 61 = 1,22 \text{ г} = n \text{ (известная HA)}$$

$$M(\text{HA}) = M/v = 1,22 : (0,01/n) = 122n; n = 1 \text{ M} = 122 \text{ г/моль}$$

$$R\text{-COOH} \quad M = R + 45 = 122; \quad R = 77 \text{ г/моль}$$

$$R: \text{C}_x\text{H}_{2x+1} \quad 14x + 1 = 77 \quad x = 5,4$$

$$\text{C}_x\text{H}_{2x-1} \quad 14x - 1 = 77 \quad x = 5,6$$

$$\text{C}_x\text{H}_x-1 \quad 13x - 1 = 77 \quad x = 6 \quad \text{С6Н6COOH} - \text{бензойная кислота}$$



$$2. \nu = 1,22/122 = 0,01 \text{ моль}; C_0 = 0,01 \text{ моль/л} - \text{аналитическая концентрация кислоты в растворе};$$

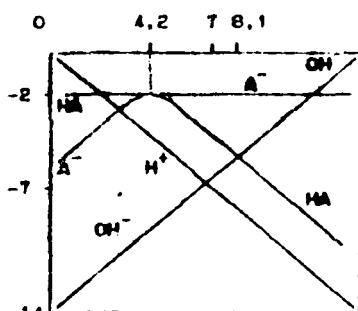
[HA] = $9,237 \cdot 10^{-3}$ моль/л - равновесная концентрация кислоты;

$$HA = H^+ + A^- \quad [HA] = 9,237 \cdot 10^{-3}; \quad [A^-] = [H^+] = 10^{-2} \cdot 9,237 \cdot 10^{-3} = 7,63 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л)}.$$

$$K = [H^+][A^-]/[HA] = (7,63 \cdot 10^{-4})^2 / 9,237 \cdot 10^{-3} = 6,30 \cdot 10^{-5}; \quad pK = 4,2;$$

$$\alpha = [A^-]/C_0 = 7,63 \cdot 10^{-4} / 10^{-2} = 0,0763 \text{ или } 7,63\%.$$

3.



$$\text{a) pH}=pK=4,2; \quad \lg C=-2-0,3=-2,3;$$

$$\text{б) pH}=7; \quad \lg C=-7$$

$$\text{в) pH}=3,1; \quad \lg C=-3,1;$$

$$\text{г) pH}=8,1; \quad \lg C=-5,9;$$

$$\text{д) pH} < pK;$$

$$\text{е) pH} > pK;$$

$$\text{ж) } A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-; \quad [HA] = [OH^-];$$

т.е. pH находят как точку пересечения линий HA и OH⁻.

$$\text{рH}=9,1.$$

$$\text{з) } [OH^-] = [A^-]; \quad \text{рH}=12 \text{ (точка пересечения линий OH}^- \text{ и A}^-).$$

$$5. HA = H^+ + A^-, \text{ если продиссоциирует } 99 \text{ моль: HA.}$$

$$K = 6,3 \cdot 10^{-5} = [H^+] \cdot 0,99 C_0 / 0,01 C_0; \quad [H^+] = 6,36 \cdot 10^{-7}; \quad \text{рH}=6,2.$$

$$6. 6,3 \cdot 10^{-5} = 0,1 [A^-] / (C_0 - [A^-]); \quad [A^-] / C_0 = 6,29 \cdot 10^{-4}, \text{ т.е. а.}$$

7. Отношение концентраций бензойной кислоты и бензоат-иона можно определить из константы диссоциации:

$$[A^-]/[HA] = K/[H^+] = 6,3 \cdot 10^{-5}/10^{-5} = 6,3$$

Чтобы получить это соотношение, необходимо смешать V мл кислоты и (500-V) мл щелочи, тогда $\text{HX} + \text{OH}^- \rightarrow X^- + \text{H}_2\text{O};$

$$6,3 = [A^-]/[HA] = (500-V)/V = 0,1/(0,01 \cdot V - 0,1 \cdot (500-V)), \text{ откуда } V=460,3 \text{ мл}$$

на и 39,7 ми растворе KOH.

$$8. \Delta_{CM} = \epsilon_{HA} * l * (HA) + \epsilon_A * -a * (A^-)$$

Учитывая, что $(HA) = C_0 * [H^+] / ([H^+] + K)$ и $(A^-) = C_0 * K / ([H^+] + K)$, получим $\Delta_{CM} = \epsilon_{HA} * l * C_0 * [H^+] / ([H^+] + K) + \epsilon_A * -a * C_0 * K / ([H^+] + K) = \Delta_{HA} * [H^+] / ([H^+] + K) + \Delta_A * K / ([H^+] + K)$, решая это уравнение относительно $[H^+]$, получаем: $[H^+] = K * (\Delta_{CM} - \Delta_{HA}) / (\Delta_A - \Delta_{CM}) = 6,3 * 10^{-5} * (0,55 - 0,02) / (1,08 - 0,56) = = 6,3 * 10^{-5}$; pH=4,2.

Этот же результат можно получить проще. Т.к. светопоглощение раствора (0,560) находится ровно посередине между поглощением кислотной формы (0,020) и анионной формы (1,080), то с учетом линейной зависимости поглощения от концентрации, делаем вывод, что концентрации поглощаемых форм равны, т.е. $(A^-) = (HA)$, что возможно только при pH=pK=4,2 (см.п.3).

$$9. C_0 = 10^{-5} \text{ моль/л}, K = [H^+] * [A^-] / (HA) = [H^+]^2 / (C_0 - [H^+])$$

Если предположить, что a - мала, то величиной $[H^+]$ в знаменателе можно пренебречь. В этом случае: $K = [H^+]^2 / C_0$, $[H^+] = \sqrt{KC_0} = \sqrt{(6,3 * 10^{-5} * 10^{-5})} = 2,51 * 10^{-5}$ моль/л, чего быть не может ($[H^+] > C_0$!!). Т.е. пренебречь диссоциацией HA при таком разбавлении нельзя.

Решая квадратное уравнение: $[H^+]^2 + K * [H^+] - K * C_0 = 0$, находим

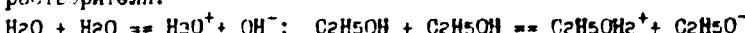
$$[H^+] = (-K + \sqrt{K^2 + 4KC_0}) / 2 = 8,78 * 10^{-6} \text{ моль/л} (a=87,8;)$$

$$\text{Тогда } [H^+] = 8,78 * 10^{-6} = [A^-]$$

$$[OH^-] = 10^{-14} / 8,78 * 10^{-6} = 1,14 * 10^{-9}$$

$$[HA] = C_0 - [A^-] = 10^{-5} - 8,78 * 10^{-6} = 1,22 * 10^{-6} \text{ (моль/л)}.$$

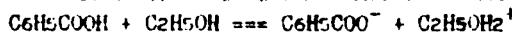
10. По аналогии с водой запишем уравнение автопротолиза растворителя:



$$K = 10^{-14} \quad K_a = 10^{-19}$$

Нейтральная среда характеризуется равенством концентраций $[C_2H_5OH^+] = [C_2H_5O^-] = K_a = 3,16 * 10^{-10}$, т.е. pH нейтрального раствора равен $-\lg 3,16 * 10^{-10} = 9,5$. Роль ионов H_3O^+ в этанольном растворе играют ионы $C_2H_5OH_2^+$.

Уравнение кислотной диссоциации бензойной кислоты:



$$K = [C_6H_5COO^-][C_2H_5OH_2^+] / [C_6H_5COOH] = [C_2H_5OH_2^+]^2 / [C_6H_5COOH] = = [C_2H_5OH_2^+] / (C_0 - [C_2H_5OH_2^+]);$$

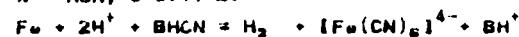
Ввиду малого значения K можно пренебречь концентрацией ионов $C_2H_5OH_2^+$ в знаменателе,

$$[C_2H_5OH_2^+] = \sqrt{KC_0} = \sqrt{(10^{-9,4} * 10^{-2})} = 2 * 10^{-6} \text{ моль/л}; pH = -\lg [C_2H_5OH_2^+] = 5,7.$$

Задача 3. А.Н. Семеняка.

I. Y = H_n[F_n(CN)_n]_n, очень сильная кислота; Z = F_n(CN)_n.

2. x = HCN, CuO, 44 N.



3. $v = k \frac{S^m}{P_e} C_{H_2}^n$; возможна входящая C_{H_2} (H₂N - как катализатор).

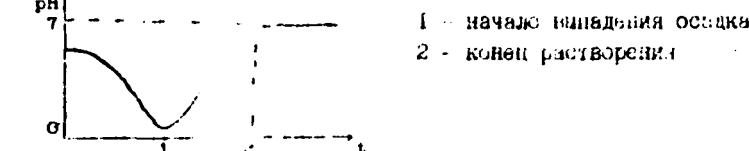
4. 0.493 cm.

5. 2.9% до конца растворения и <1% за 30 мин.

6. Но площади, вообще говоря, порядок равен I. Но в данном случае $S_{\text{вн}} \ll \text{const}$, и последовательность порядка равен нулю.

7. Второй порядок. Формальная константа $k = 0.4 \text{ си} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

8.



9. $t > 32$ min.

Завігає А.Н.Св. 11.03.

I) щелочи пропадают в растворение аморфного гидроксида алюминия, в результате модификации, обладающей большей когезии решетки.

2) Концентрация щелочного раствора NaOH ниже 20°C превышает 50% и образующийся Al(OH)_3 при гидроксалиминате устойчив (к процессу кристаллизации Al(OH)_3). Разбавление раствора снижает концентрацию гидроксилионов.

3) Аморфный гидроксид алюминия $\gt \beta\text{Al(OH)}_3 \gt \alpha\text{Al(OH)}_3$: на основании химических свойств и сравнения значений плотностей при стеклоподобных модификациях.

$$4) \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$$

5) Гидроксокомплекс галлия более устойчив, чем соответствующий комплекс алюминия, поэтому из щелочных растворов кристаллизуется гидроксид галлия первым.

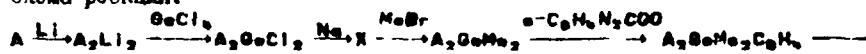
6) Выделение гидроксидов алюминия методами 1-3 происходит из растворов с высокой концентрацией ионов натрия. Основная примесь — ионы кальция. Исследовать таких примесей возможно использованием других методов (см. глава). Например гидроксидом алюминиятам алюминий.

7).

	тип рентеки	a. nm	b. nm	c. nm	a %	b %	t °C	число формул в кристалле	плотнос.
$\alpha\text{-Al(OH)}_3$	монокл.	0.864	0.507	0.927	90	94.34	90	4	2.42
$\beta\text{-Al(OH)}_3$	монокл.	0.868	0.501	0.476	90	90.27	90	2	2.53

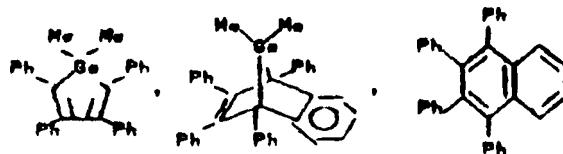
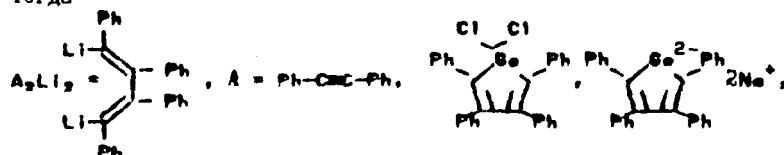
Задача 5. О.В.Пестовский.

Схема реакции:

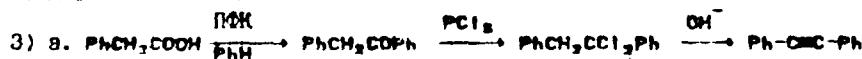


(Y) = GeC₆H₅ это либо :GeMe₂, одимерного строения либо Ge₂Cl₂ не полимерного строения.

В I,2,3,4-тетрафенилинафталине второе кольцо образуется в результате взаимодействия о-диазобензилкарбоновой кислоты с C₆₀H₅₀O₂, тогда

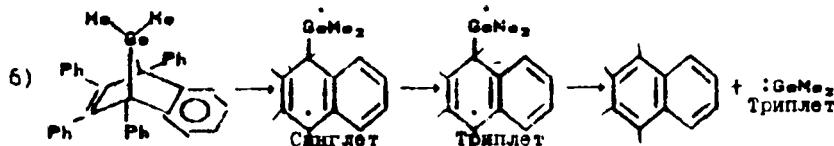


2) дифенилметилен, толан.



4)





Менее вероятен синхронный механизм, т.к. в нем образуется синглетный гермален.

ЭПР спектр:



7) Физические методы: рентгеноструктурный анализ, ЯМР, ХЧХ - ИК, УФ - спектроскопия.

Лигатурные методы: озонолиз, необходимость бромида железа для реакции с бромом, состав и количество получающихся продуктов.

Задача 6. С.С.Чуранов.

I. 40°, 293, 260.

2. А - трипептид, В, С - дипептиды. Мотивация очевидна.

3. А: фенилаланин, лизин, аспаргин.

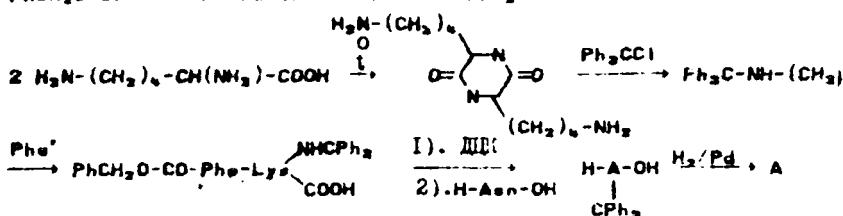
В: фенилаланин, лизин.

С: лизин, аспаргин.

4. Н-Phe-Lys-Asp-OH ; Н-Asp-Lys-Phe-OH.

Б. Monoобменная хроматография (агац...), гель-электрофорез.

6. $\text{PhCH}_2\text{O-CO-Cl} + \text{H-Phe-OH} \xrightarrow{\Delta \text{HCl}} \text{PhCH}_2\text{O-CO-Phe-O-Cl}$ (zPhe')



(I-2 вариант строения А; второй синтезируется примерно также).

Задача 7. Слова народные.

I. По Бренстеду и Лаури кислоты - HCl , H_2SO_4 , HF , NaH_2PO_4 ,

основания - NaOH , KOH , NaH_2PO_4 , NH_3 .

По Льюису типичные кислоты AlCl_3 , BF_3 ,

основания - HF .

Примеры реакций:



и т.д.

