

ВСЕРОССИЙСКАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ОЛИМПИАДА
ШКОЛЬНИКОВ

Пятый (заключительный) этап

Решения теоретического тура

Рязань

20-27 апреля 1999 г.

**ВСЕРОССИЙСКАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ОЛИМПИАДА
ШКОЛЬНИКОВ**

Пятый (заключительный) этап

**Решения заданий обязательного
теоретического тура**

Рязань

20-27 апреля 1999 г.

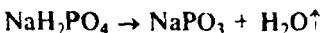
Девятый класс

Задача 1. (Жирев А.И.)

1. Окрашивание пламени в желтый цвет свидетельствует о наличии натрия в соединении I. Осадки желтого цвета с ионами серебра дают бромиды, иодиды, ортофосфаты, хроматы. Бромид и иодид серебра не растворяются в разбавленной азотной кислоте, а хроматы натрия — соль желтого цвета, что не соответствует условию. Таким образом, I - натриевая соль ортофосфорной кислоты (одно-, двух- или трехзамещенный). Кислая реакция раствора соли может соответствовать только однозамещенному ортофосфату (ортодифосфорная кислота - трехосновная кислота с одним концевым атомом кислорода, что по правилу Полинга соответствует по первой стадии - кислоте средней силы, слабой по второй стадии и очень слабой кислоте по третьей стадии диссоциации).

Если образовалось 2,69 г Ag_3PO_4 (0,00642 моль), то масса исходного дигидрофосфата составила бы 0,770 г (0,924 г для Na_2HPO_4 и 1,07 г для Na_3PO_4). Разность массы исходного I и рассчитанной массы дигидрофосфата $1,00 - 0,77 = 0,23$ (23%) соответствует изменению массы при нагревании I до 200 °C может приходиться на воду, входящую в состав кристаллогидрата: $0,23 : 0,00642 : 18 = 1,99$. Тогда состав I - $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (дигидрат дигидрофосфата натрия).

При нагревании гидрат теряет воду, а дальнейшее нагревание приводит к отщеплению еще одной молекулы воды с образованием NaPO_3 - метафосфата натрия (II).



2. $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ - среда слабокислая

Метафосфорная кислота (по классификации Полинга) — одноосновная кислота с одним концевым атомом кислорода (на один атом фосфора) и является кислотой средней силы. натриевые соли которой в растворе-

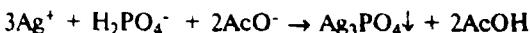
Всероссийская Олимпиада школьников по химии

Заключительный этап

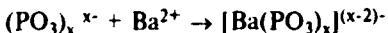
Решения заданий теоретического тура

ре не подвергаются значительному гидролизу, поэтому их растворы в воде практически нейтральны.

3. Осаждение среднего ортофосфата серебра из кислых ортофосфатов приводит к подкислению раствора. Для полноты осаждения Ag_3PO_4 необходимо сохранять среду близкой к нейтральной. Ацетат аммония — соль слабой кислоты и слабого основания является удобным буфером в процессе осаждения.



4. Отсутствие осадка сульфата бария в начале титрования может быть связано с образованием прочного комплекса ионов бария с циклическими метаfosфат-ионами (нейциклические — цепочечные метаfosфаты в воде нерастворимы). Количественные данные позволяют рассчитать число метаfosфатных фрагментов в цикле, учитывая, что в одном цикле может разместиться только один ион бария.

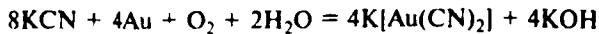
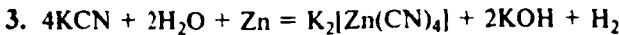
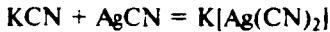
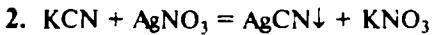


$$x = v(\text{NaPO}_3)/v(\text{Ba}^{2+}) = (6 : 102)/0,0098 = 0,0588 : 0,0098 = 6$$

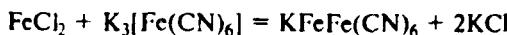
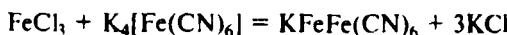
Более точным для II названием будет циклогексаметаfosфат натрия.

Задача 2. (Д.И. Менделеев)

1. 1) цианистый;
- 2) KCN ;
- 3) $\text{KHO} + \text{HCN} = \text{H}_2\text{O} + \text{KCN}$;
- 4) углеродистое железо;
- 5) азот;
- 6) $\text{FeK}^4\text{C}^6\text{N}^6 = 4\text{KCN} + \text{FeC}^2 + \text{N}^2$;
- 7) горькоминдалный (запах);
- 8) синильной (кислоты).



4. Цианиды образуют с солями железа интенсивно окрашенные соединения — “турнбуллеву синь” (“берлинскую лазурь”):



“Первым веществом, содержащим соединения азота с углеродом, была берлинская лазурь — синяя краска, открытая в 1704 г И. Диппелем и Дисбахом в Берлине. От нее стали называть остаток — CN цианом (от греческого кюанеос, синий), по русски синеродом. От этого названия произошли и другие наименования этих соединений.

У нас название синильная кислота введено А.И. Шерером (1807), а также как и синильнокислые соли; название Я.Д. Захарова (1810) — лазорекислый гас для HCN и лазорекислые соли — не привились. Затем синильная кислота называлась водоролосинеродной (Н.П. Щеглов, 1825), водосинеродной (Г.И. Гесс, 1831), водородокианной (И. Варвинский, 1832); синеродистоводородная кислота Г.И. Гесса (1835) осталась в употреблении, также как и синеродистые металлы (он же, 1831). Синетвор я впервые нашел в Новом Магазине (1820), синерод употреблял Н.П. Щеглов. Выражения циан, цианистый металл, цианистоводородная кислота стали употреблять наряду с другими названиями с 1859 года, их ввели Д. Аверкиев и П. Алексеев.” (Б.Н. Менишуткин, Курс общей химии (неорганической), Госхимтехиздат, 1933).

Задача 3. (А.И. Жироев)

1. Ребро кубической решетки гидридов $a = 2r(\text{H}^-) + 2r(\text{M}^+)$, тогда:

$$r(\text{H}^-) = a/2 - r(\text{M}^+)$$

$$\text{LiH} \quad r(\text{H}^-) = 0,136 \text{ нм}$$

$$\text{NaH} \quad r(\text{H}^-) = 0,146 \text{ нм}$$

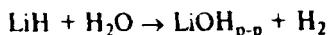
$$\text{KH} \quad r(\text{H}^-) = 0,152 \text{ нм}$$

2. Тепловой эффект реакции



$$31,86 \times 6,941 = 221,1 \text{ (кДж)}$$

Для реакции



$$16,41 \times 7,949 = 130,4 \text{ (кДж)}$$

Энталпия образования гидрида лития



$$130,4 - 221,1 = -90,7 \text{ (кДж/моль)}$$

3. Энергии кристаллических решеток гидридов будут убывать от лития к цезию (с ростом ионного радиуса щелочного металла). Соотношение ионных радиусов ($r(\text{H}^-)/r(\text{M}^+)$)

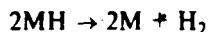
$$\text{LiH } 1,36 : 0,68 = 2 \quad \text{для NaCl } r(\text{Cl}^-)/r(\text{Na}^+) = 1,81 : 0,98 = 1,85$$

$$\text{NaH } 1,46 : 0,98 = 1,49$$

$$\text{KH } 1,52 : 1,33 = 1,14$$

Т.о. энергия кристаллической решетки зависит от соотношения ионных радиусов.

4. Для реакции разложения гидридов



термическая устойчивость будет определяться энергией кристаллической решетки гидрида. Термическая устойчивость будет уменьшаться по ряду от лития к цезию.

Задача 4. (Д.А. Бондарь)

1. Приведенные данные показывают, что соединения 1 - 5 имеют молекулярное строение и обладают слабым межмолекулярным взаимодействием (1 - 3 — газы, 4 и 5 — жидкости). Монотонное изменение молекулярных масс (16,5; 16,4; 16,5; 16,4) при монотонном изменении параметров межмолекулярного взаимодействия (температур плавления и кипения) свидетельствует об однотипном изменении состава в ряду 1 — 5. Можно предположить состав 1 — XA_4 и 5 — XB_4 (ни A, ни B не являются водородом). Такой разности атомных масс может соответствовать фтор и хлор ($35,45 - 19 = 16,45$). Тогда:

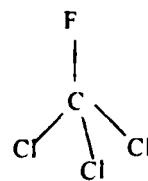
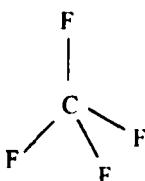
Всероссийская Олимпиада школьников по химии

Заключительный этап

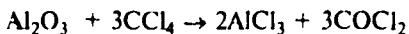
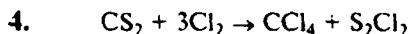
Решения заданий теоретического тура

	M	$t_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	Дизэлектрическая проницаемость, ϵ	μ, D	Промышленное название
CF_4	88,0	-128,0	-183,7 0	1,647 (-131 $^\circ\text{C}$)	0	R14
CF_3Cl	104,5	-81,2	-181	2,3 (-30 $^\circ\text{C}$)	0,50	R13
CF_2Cl_2	120,9	-29,8	-155	2,13 (29 $^\circ\text{C}$)	0,55	R12
CFCI_3	137,4	+23,8	-111	2,28 (29 $^\circ\text{C}$)	0,46	R11
CCl_4	153,8	+76,7	-22,9	2,2 (29 $^\circ\text{C}$)	0	-

2. CF_4 и CFCI_3



3. Температуру кипения CF_3Cl можно оценить как среднее арифметическое температур кипения CF_4 и CF_2Cl_2 $(-128 - 29,8)/2 = -79,8$ (небольшое отличие с экспериментальным значением может быть связано с небольшим вкладом диполь-дипольного взаимодействия). Дипольный момент CCl_4 равен 0, молекула имеет ту же симметрию как и CF_4 .



5-6. R — refrigerant (охладитель) фреон, хладон (рабочее тело в холодильных установках, кондиционерах).

Последняя цифра совпадает с числом атомов фтора в составе хладона. По международной классификации первая цифра означает число атомов углерода минус один (для данного случая — 0, поэтому не записывается). Вторая цифра — число атомов водорода плюс один (в данном случае она является первой).

Задача 5. (Ю.Н. Медведев)

1. Ляпис — $\text{AgNO}_3 + \text{KNO}_3$.

пергидроль — H_2O_2 .

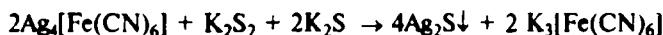
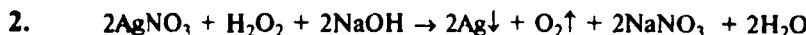
каустик — NaOH ,

красная кровяная соль — $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$,

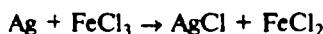
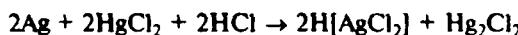
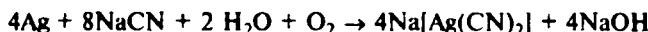
серная печень — K_2S_n ,

царская водка — $\text{HCl} + \text{HNO}_3$,

поташ — K_2CO_3 .



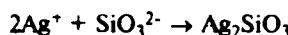
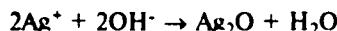
3. Например:



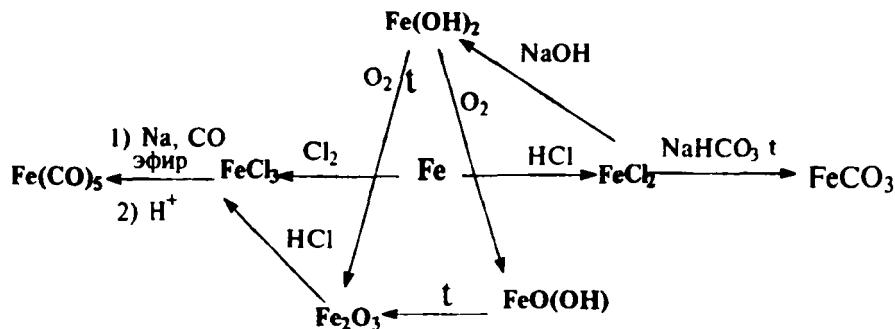
4. Среда водного раствора силиката сильно щелочная за счет гидролиза:

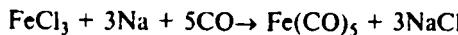
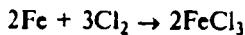
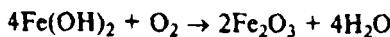
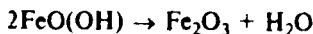
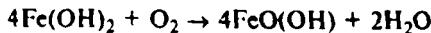
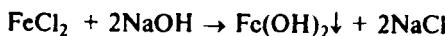


поэтому возможно образование не только силиката, но и оксида серебра (черный):

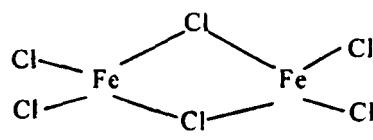
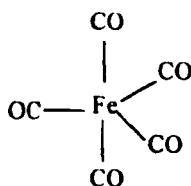


Задача 6. (Д.А. Бондарь)





2. $\text{Fe}(\text{CO})_5$, FeCl_3 (Fe_2Cl_6).

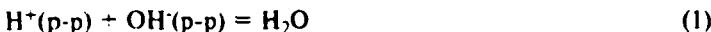


3. $\text{FeCl}_3 + 3\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Fe(OH)}_3 \downarrow + 3\text{NaCl} + 3\text{CO}_2 \uparrow$

Десятый класс

Задача 1

1. В первом случае протекает реакция нейтрализации:



Во втором случае протекает эта же реакция и реакция образования сульфата бария:



Количества H^+ и OH^- в обоих случаях равны, следовательно, разница между тепловыми эффектами в первом и втором случае соответствует тепловому эффекту реакции (2). Рассчитаем его.

Поскольку конечные объемы растворов в первом и втором случае равны, можно легко рассчитать, на сколько увеличилась температура за счет реакции (2): $25,31 - 25,25 = 0,06^\circ\text{C}$.

Примем суммарный объем раствора за V л и вычислим теплоту, выделившуюся при реакции (2) через теплоемкость раствора: ($c_{\text{p-p}}$)

$$Q(2) = c(\text{p-p}) \cdot \rho(\text{p-p}) \cdot V(\text{p-p}) \cdot \Delta t.$$

Теплота, выделяющаяся при получении 1 моль BaSO_4 в растворе, может быть определена как тепловой эффект реакции (2), т.е.

$$\begin{aligned} Q(\text{BaSO}_4) &= \frac{Q(2)}{\nu(\text{BaSO}_4)} = \frac{c(p - pa) \cdot \rho(p - pa) \cdot V(p - pa) \cdot \Delta t}{\nu(\text{BaSO}_4)} = \\ &= \frac{c(p - pa) \cdot \rho(p - pa) \cdot \Delta t}{0,5 \cdot C_{\text{исх}}(\text{H}_2\text{SO}_4)} \end{aligned}$$

где C – аналитическая концентрация.

Поскольку растворы разбавленные, можно считать, что их плотность и теплоемкость равна плотности и теплоемкости воды. Тогда

$$Q(\text{BaSO}_4) = 4200 \cdot 1 \cdot 0,15 / 0,5 / 0,05 = 25200 \text{ Дж/моль.}$$

Можно рассчитать Q в явном виде, считая, что взяли по 1 л растворов H_2SO_4 и $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

2. Точность результата измерения определяется точностью измерения Δt . Она составляет $0,01 / 0,06 \cdot 100 \% = 17 \%$. Таким образом, мы не можем получить результат с погрешностью меньше, чем 17 %.

Всероссийская Олимпиада школьников по химии

Заключительный этап

Решения заданий теоретического тура

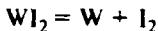
3. а) отличие теплоемкости раствора Na_2SO_4 от теплоемкости чистой воды.
 б) возможное образование ионных пар в растворах
4. 1), поскольку при малых объемах:
 а) необходимо учитывать теплоемкость термометра
 б) трудно избежать быстрой потери тепла через стенки сосуда.
5. Нет, поскольку при использованных концентрациях серная кислота по второй ступени продиссоциирована не нацело, и измеренный в реакции NaOH и H_2SO_4 тепловой эффект меньше теплового эффекта реакции $\text{H}^+(\text{р-р}) + \text{OH}^-(\text{р-р}) = \text{H}_2\text{O}$. (Часть энергии расходуется на диссоциацию HSO_4^- в ходе реакции).

Задача 2. (Зазыбин А.Г.)

Галогениды вольфрама

<i>A</i>	<i>B</i>	<i>V</i>	<i>Г</i>	<i>Д</i>	<i>E</i>
Wl_2	WCl_6	WF_6	WF_4	WBr_5	WBr_2

А можно определить с помощью общей эрудиции (факт использования иода для продления срока службы ламп накаливания достаточно известен). Wl_2 образуется из вольфрама нити накаливания и паров иода, специально добавляемых в аргоновую атмосферу ламп накаливания. Без иода вольфрам постепенно испаряется с нити, нить утончается и, наконец, рвется. Пары иода улавливают вольфрам и попав на нагревную спираль Wl_2 разлагается, снова возвращая вольфрам нити:



А можно определить и из пункта 10 (см. ниже).

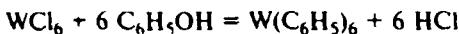
Б – хлорид вольфрама, исходя из уравнения синтеза (п.2). Поскольку в трех из четырех представленных веществ все элементы сохраняют свои степени окисления, резонно предположить, что и в *Б* вольфрам имеет такую же степень окисления, как и в WO_3 . Таким образом *Б* – хлорид вольфрама (VI) – WCl_6

Всероссийская Олимпиада школьников по химии

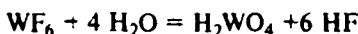
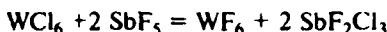
Завершающий этап

Решения заданий теоретического тура

Под действием фенола, очевидно, вольфрам теряет весь хлор, а фенол «кислый» протон (образуется 6 моль HCl на моль WCl₆). Таким образом, красный осадок – гексафенолят вольфрама:



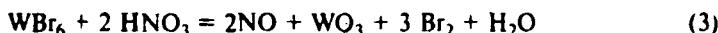
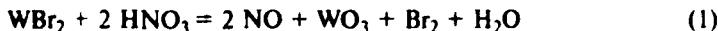
Галогенид *B* можно определить как из пункта 4, так и из пункта 5 (по тем же соображениям, что и вещество *B*):



Поскольку у вольфрама (V) всего два галогенида, а также на основании п.6, *I* – WF₄ и уравнение его получения залишается

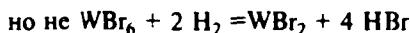
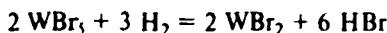


По данным пункта 7, *D* – бромид вольфрама. У вольфрама три бромида. Исходя из представленных продуктов разложения *D* концентрированной азотной кислотой нельзя сделать выбор в пользу того или иного бромида. Действительно, можно составить три уравнения:



Судя по данным пункта 9, *E* – также бромид вольфрама, причем при гидролизе атомы водорода в молекуле воды частично восстанавливаются, следовательно атомы вольфрама должны окисляться до степени окисления +4 (в оксиде WO₂). Этому условию удовлетворяет только WBr₂. *E* – это WBr₂.

Значит *D* – это WBr₃ или WBr₆. Поскольку при получении *E* из *D*, расход водорода и образование WBr₂ соотносятся как 3:2, то *D* – это WBr₃



Гидролиз *E* записывается так:



Наконец, *A* может быть получен по схеме восстановлением *B*



Задача 3. (Б. Гарифуллин, Д. Брындин)

1. По имеющимся в задаче данным можно сразу посчитать как молекулярные массы газов Y_1 , и Y_2 , так и их количества:

$$M(Y_1) = M(Y_2) = 1,25 \cdot 22,4 = 28 \text{ г/моль.}$$

$$n(Y_1) = 0,236 / 22,4 = 0,0105 \text{ моль}$$

$$n(Y_2) = 0,231 / 22,4 = 0,0103 \text{ моль}$$

Стандартный набор газов с $M = 28$: это CO , B_2H_6 , C_2H_4 , N_2 . По условиям получения веществ X_1 и X_2 газы B_2H_6 , C_2H_4 можно исключить.

Тогда исходя из реакций получения веществ X_1 и X_2 и учитывая, что X_3 имеет одинаковый состав с X_2 можно предположить, что при разложении образуются газы Y_1 , и Y_2 , и металлы А и Б или их оксиды.

Азот при нагревании могут выделять нитриды и азиды. По условиям получения вещества X_1 можно заключить, что это азид.

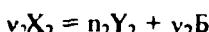
Получение вещества X_2 проводят другим способом, и следовательно, это не нитрид и азид. Тогда логично предположить, что при нагревании X_3 образуется смесь азота и угарного газа. Образование карбонилов металлов в указанных условиях не происходит.

Тогда масса остатка металла составит:

$$m_A = 1,000 - 0,236 \cdot 1,25 = 0,705 \text{ г}$$

$$m_B = 1,000 - 0,231 \cdot 1,25 = 0,711 \text{ г}$$

Реакции разложения в общем виде могут выглядеть так:



Коэффициенты n и v целочисленны, можно составить таблицу:

n/v	1	1,5	2	2,5	3
$M(B)$	67,1	100,7	134,3	167,9	201,4
$M(A)$	69,0	103,5	138,1	172,6	207,1

По атомным массам металлов подходит последняя колонка

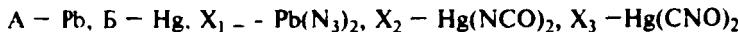
А – Pb, Б – Hg

Всероссийская Олимпиада школьников по химии

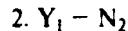
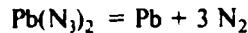
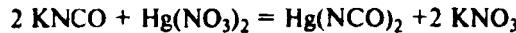
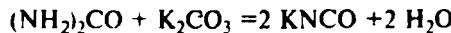
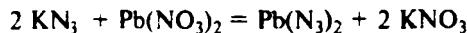
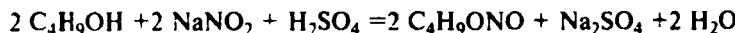
Заключительный этап

Решения заданий теоретического тура

Вещество X_1 – азид свинца, вещество X_2 – цианат ртути, а вещество X_3 – фульминат ртути, который является термически менее устойчивым, чем цианат.



2. Реакции:



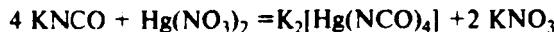
3. Азид свинца и фульминат ртути используют в качестве детонаторов BB.

4. азид $-N=N^+=N^-$

цианат-ион $-O-C\equiv N$

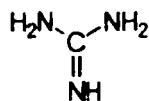
фульминат $-O-N=C$

5. При прибавлении к раствору цианата калия раствора нитрата ртути первый получается в избытке и образуется комплексный анион

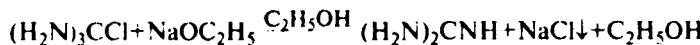
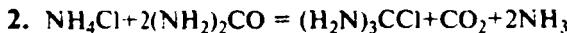


Задача 4. (Д.М. Жилин)

Ключ к решению – соотношение N:C в веществе X и его способность гидролизоваться до мочевины и аммиака.



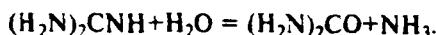
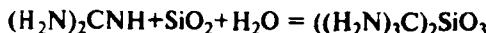
1. гуанидин



Всероссийская Олимпиада школьников по химии

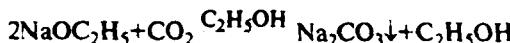
Заключительный этап

Решения заданий теоретического тура

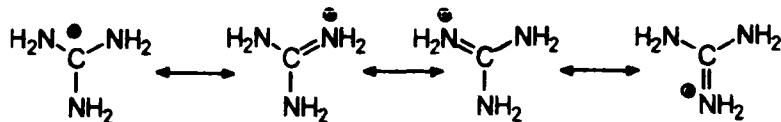


3. Тем, что при соотношении исходных веществ 1:3 в избытке остается растворимая в спирте мочевина. При соотношении 2:3 в избытке остается NH_4Cl , нерастворимый в спирте.

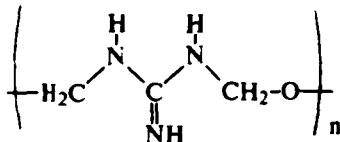
4. Например, пропусканием через раствор CO_2 :



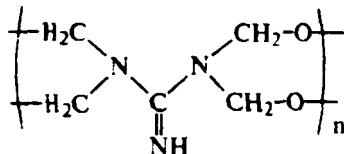
5. Делокализацией заряда по трем атомам азота:



6. При соотношении 1:2



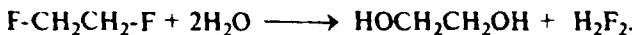
При соотношении 1:4



Различие в растворимости обусловлено тем, что в первом случае полимер цепной, а во втором — каркасный.

Задача 5. (Чурганов С.С.)

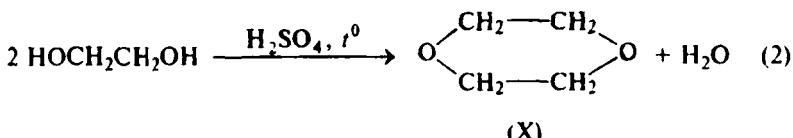
В 80 %-ной серной кислоте содержится 20% воды (мольное отношение $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1:1.4$) которая может вызывать гидролиз галогено-производного:



Заключительный этап

Решения заданий теоретического тура

Гидролиз фторпроизводных в отличие от гидролиза хлор-, бром- и иодпроизводных катализируется кислотами, которые могут образовывать водородные связи с атомами фтора. Протонирование атомов F приводит к увеличению частичного положительного заряда на соседнем атоме углерода, ослабляет связь C-F и подготавливает образование хорошей уходящей группы (недиссоциированных молекул HF). При нагревании HF (т.кип. 20°C) улетучивается, а образующийся этандиол-1,2(этиленгликоль) под действием конц. серной кислоты превращается в циклический простой эфир — диоксан (X):

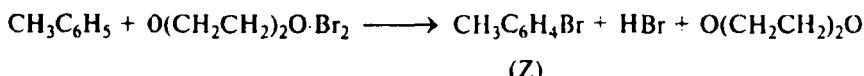


(описание свойств X соответствуют свойствам диоксана). При взаимодействии с бромом диоксан за счет свободной пары электронов атома кислорода образует молекулярный комплекс — диоксандибромид:



На 1 атом Br (80 а.е. массы) приходится 44 а.е. массы радикала, что соответствует группировкам C_3H_8 или $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$. Формула $\text{C}_3\text{H}_8\text{Br}$ невозможна, формула $\text{C}_2\text{H}_4\text{OBr}$ должна быть удвоена — $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{Br}_2$, что согласуется с молекулярной формулой диоксандибромида.

В этом комплексе молекула брома поляризована, и в реакции с толуолом диоксандибромид выступает как электрофильный реагент, вызывая образование пара-бромтолуола:



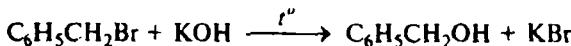
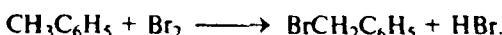
(большой размер электрофильного реагента затрудняет атаку в орто-положение). При повышении температуры молекулярный комплекс частично разлагается с выделением свободного брома, поэтому при повышенных температурах наряду с электрофильным бромированием в ядро и обра-

Всероссийская Олимпиада школьников по химии

Заключительный этап

Решения заданий теоретического тура

зование п-бромтолуола параллельно протекает свободнорадикальное бромирование толуола в боковую цепь с образованием бензилбромида



(ароматические галогенопроизводные растворами щелочей в обычных условиях не гидролизуются).

Если в условиях опыта заменить 1,2-дифторэтан на 1,1-дифторэтан, то его гидролиз в аналогичных условиях должен привести к образованию ацетальдегида, который под действием серной кислоты может превратиться в тример — палярдегид(жидкость с т.кип. около 140 °C, возможны и более глубокие превращения ацетальдегида):



Изомерные 1,2- и 1,1-дихлорэтаны в кислой среде гидролизу подвергаться не будут. Они либо будут отгоняться из реакционной смеси в неизменном виде, либо будут подвергаться частичному окислению



Задача 6. Решение (Д.М. Жилин)

При прокаливании вещества А в отсутствии SiO_2 выделилось $8,04/44 = 0,183$ ммоль CO_2 и $3,28/18 = 0,182$ ммоль H_2O (что соответствует 0,183 ммоль С и 0,364 ммоль Н). В присутствии SiO_2 количество CO_2 составило $10,7/44 = 0,243$ ммоль, а $\text{H}_2\text{O} - 3,31/18 = 0,184$ ммоль (что соответствует 0,243 ммоль С и 0,368 ммоль Н). Разницей в количестве ммоль Н в этих двух случаях можно пренебречь и отнести за счет погрешности измерения массы воды. Разница в ммоль углерода связана с тем, что часть CO_2 в отсутствии SiO_2 связывается в карбонат щелочного или щелочноземельного металла (карбонаты других металлов при 800 °C разлагаются). Эта разница составляет $0,243 - 0,183 = 0,06$ ммоль. В случае одновалентного металла на связывание 0,06 ммоль CO_2 пойдет 0,12

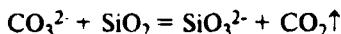
Всероссийская Олимпиада школьников по химии

Заключительный этап

Решения заданий теоретического тура

ммоль металла, в случае двухвалентного металла – 0,06 ммоль металла.

SiO_2 регенерирует CO_2 из карбонатов:



На наличие в веществе А именно щелочного (кроме лития) или щелочноземельного металла указывает также растворимость неизвестного вещества в воде. Итак, полное количество углерода в навеске вещества А составляет 0,243 ммоль. Количество SiO_2 равно $20/\frac{60}{100} = 0,333$ ммоль (т.о. SiO_2 дан в избытке).

Обозначим брутто формулу вещества А как $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z\text{Me}_m$ и разберем два случая:

1) Если металл одновалентен, то

$$x : y : z : m = 0,243 : 0,364 : z : 0,12 = 2 : 3 : z/0,12 : 1, (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_{z/0,12}\text{Me})$$

Из условия задачи:

$10 = 0,243 \cdot 12 + 0,364 \cdot 1 + z \cdot 16 + 0,12 \cdot M(\text{Me})$. Преобразуя это уравнение, получим: $z = \frac{6,72 - 0,12 \cdot M(\text{Me})}{16}$. Переберем различные варианты:

Результаты перебора приведены в таблице:

Me	Li	Na	K	Rb	Cs
M(Me)	7	23	39,1	85,5	133
Z	0,368	0,247	0,127	-0,221	-0,578
Z/0,12	3,07	2,06	1,06	-1,84	-4,81

Следовательно, вещество имеет формулу либо $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na})_n$, либо $(\text{C}_2\text{H}_3\text{OK})_n$.

Вариант соединения, содержащего калий не подходит: количество связанного в карбонат CO_2 и карбоната металла (золы) должны быть равны между собой и составлять 0,06. Для K: $6,45/M(\text{K}_2\text{CO}_3) = 6,45/138 = 0,047 \neq 0,06$. С другой стороны: $6,45/M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 6,45/106 = 0,06$. Вариант соединения, содержащего натрий — подходит.

Наиболее разумно предположить, что это ацетат натрия CH_3COONa .

2) Если металл двухвалентен, то

$$x : y : z : m = 0,243 : 0,364 : z : 0,06 = 4 : 6 : z/0,06 : 1, (\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_{z/0,06}\text{Me})$$

Из условия задачи:

$10 = 0,243 \cdot 12 + 0,364 \cdot 1 + z \cdot 16 + 0,06 \cdot M(Me)$. Преобразуя это уравнение, получим: $z = \frac{6,72 - 0,06 \cdot M(Me)}{16}$. Переберем различные варианты:

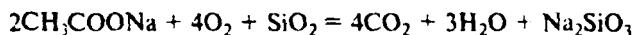
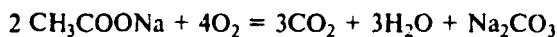
Me	Mg	Ca	Sr	Ba
M(Me)	24,3	40,1	87,6	137
Z	0,329	0,27	0,091	-0,094
Z/0,06	5,481	4,5	1,517	-1,562

Как видно из таблицы, ни один из двухвалентных металлов не подходит.

Таким образом, вещество А – ацетат натрия (CH_3COONa).

При 40 °С ацетат натрия может образовать кристаллогидрат $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot k\text{H}_2\text{O}$. Чтобы найти k , найдем соотношение H:C в кристаллогидрате: $H : C = 2 \frac{5,89}{18} : \frac{6,46}{44} = 0,65 : 0,147 \approx 9 : 2$, в соединении А на 2 моль С приходится 3 моль Н, следовательно $k = \frac{9-3}{2} = 3$ (молекула воды содержит два атома водорода).

ОТВЕТ. А – CH_3COONa , Б – $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, тригидрат ацетата натрия (ацетат натрия трехводный).



Одиннадцатый класс

Задача 1. (В.А. Хоменко)

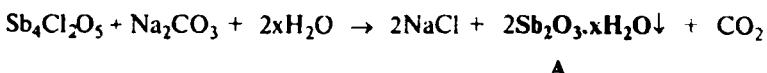
1. Установим простейшую формулу «алгаротова порошка».

$$n_x : n_y : n_{Cl} = 76,37/x : 12,52/y : 11,11/35,5 = 76,37/x : 12,52/y : 0,313$$

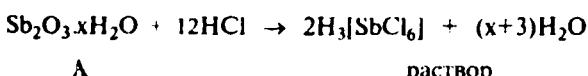
Поскольку в молекуле не может содержаться меньше одного атома хлора, то на 1 атом хлора получаем $n_x : n_y : 1 = 76,37/0,313x : 12,52/0,313y : 1 = 244/x : 40/y : 1$

Принимая во внимание, что число атомов X и Y не может быть лробным приходим к выводу, что отношения 244/x и 40/y должны выражаться целыми числами. Число 40 кратно атомной массе кальция ($A_r=40$), а 244 — атомной массе сурьмы ($M_a=122$). Но, поскольку формула Sb_2CaCl смысла не имеет, то очевидно, что в молекулу входит, по крайней мере, два атома хлора. Тогда на фрагмент Sb_4Cl_2 приходится 80, а.е. элемента Y, что соответствует трем формулам: $Sb_4Ca_2Cl_2$, Sb_4BrCl_2 или $Sb_4O_5Cl_2$. Из этих соединений тригалогенид тетрасурьмы и смешанный хлорид кальция и сурьмы вряд ли могут существовать, тогда как существование оксихлоридов элементов V группы (например, $POCl_3$, $NOCl$) вполне реально. Следовательно, «алгаротов порошок» имеет формулу $Sb_4Cl_2O_5$. Соединение было названо в честь итальянского ученого-медика Алгарота, применявшего его в медицинских целях. Данных о результатах лечения в исторических хрониках не найдено.

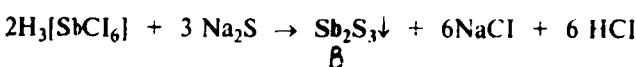
2. Описанные в условии задачи превращения отвечают следующим уравнениям:



Осадок А – амфотерный гидроксид сурьмы(III)



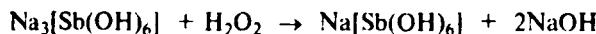
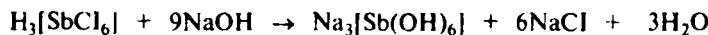
Первая часть раствора:



B — оранжевый осадок

$\text{Sb}_2\text{S}_3 + 3\text{Na}_2\text{S} \rightarrow 2\text{Na}_3\text{SbS}_3$ — растворение с образованием тиоантимонита натрия

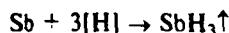
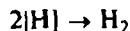
Вторая часть раствора:



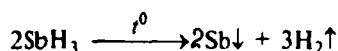
C

Выпадает осадок гексагидроксоантимоната натрия — качественная реакция на ион Na^+ .

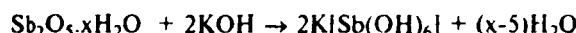
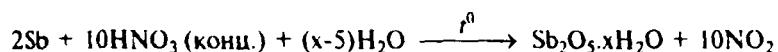
Третья часть раствора:



В реакции образования стибина SbH_3 участвует атомарный водород. Газ Д представляет собой водород с примесью SbH_3 .



3. На стеклянных стенках нагретой трубки остается «сурьмяное зеркало». Удалить его можно, например, кипячением с азотной кислотой, в результате чего пленка металлической сурьмы превращается в рыхлый осадок сурьмяной кислоты, легко смываемый со стенок трубы и растворимый в KOH:



Задача 2. (А.А. Зайцев)

1. B_0 получается при термическом разложении A_0 , а также при действии на A_0 кислоты. Логично предположить, что B_0 — оксид, а A_0 — соль соответствующей кислоты, ангидридом которой является B_0 .

ω_3 а $\text{A}_0 = 0,6479$, т.е. m_3 в 0,71г $\text{A}_0 = 0,71 \cdot 0,6479 = 0,46$ г. m_3 в 0,58г $\text{B}_0 = 0,46$ г.

Всероссийская Олимпиада школьников по химии

Заключительный этап

Решения заданий теоретического тура

Пусть оксид имеет формулу $\text{Э}_2\text{O}_x$, где x — степень окисления элемента Э. Обозначим Э - атомная масса элемента Э, тогда:

$$2\mathcal{E}/(2\mathcal{E}+16x)=0,46/0,58; 1,16\mathcal{E}=0,92\mathcal{E}+7,36x; \mathcal{E}=30,67x$$

Э, г/моль

$x=1$	30,67	P - не подходит
$x=2$	61,33	—
$x=3$	92	—
$x=4$	122,67	—
$x=5$	153,33	—
$x=6$	184	W
$x=7$	214,67	—
$x=8$	245,33	—

Следовательно, Э=W, $B_0=\text{WO}_3$, A_0 является солью типа $X_n\text{WO}_3$, $n=1,2$.

$$M_{A_0} = \frac{184}{0,6479} = 284 \text{ г/моль} \quad n=1 \quad X=36 \text{ г/моль} \quad —$$

$$n=2 \quad X=18 \text{ г/моль} \quad \text{NH}_4$$

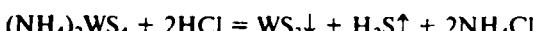
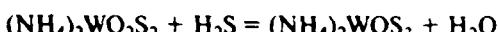
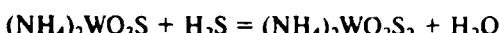


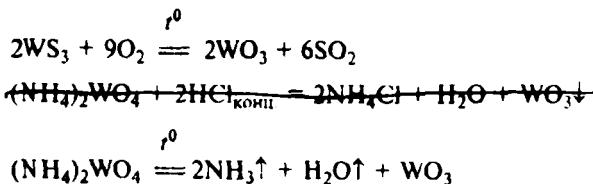
$M_{A_2} = 316$ г/моль, т.е. отличается от M_{A_0} на 32 г/моль, что соответствует замене 2 атомов кислорода на 2 атома серы, т.е. $A_2=(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{S}_2$.

$M_{A_4} = 348$ г/моль, т.е. в A_4 4 атома кислорода заменены четырьмя атомами серы. Итак: $A_1 = (\text{NH}_4)_2\text{WO}_3\text{S}$

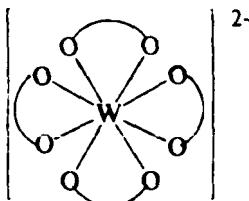


Тогда $B_3 = \text{WS}_3$, обжиг которого дает WO_3 .





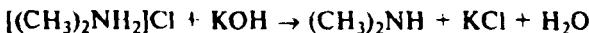
3. Возможно предположить существование $(\text{NH}_4)_2\text{W(O}_2)_4$



4. Элемент вольфрам был открыт К. Шееле в минерале CaWO_4 – «тунгстен». В англо-язычной литературе этот элемент так и называется tungsten от шведского tung sten – тяжелый камень. В русско-немецкой литературе принято название вольфрам. Оно было предложено химиками Ф. д'Элляром и Х.Х. д'Элляром, впервые выделившими металлический вольфрам. Название «вольфрам» означает «волчья пена»: тугоплавкие соединения вольфрама образовывали шлаки, сильно осложняющие получение металлической меди (шлаки «поедали» медь).

Задача 3. (С.С. Чуранов)

При действии щелочи на соль аммония освобождается свободный амин



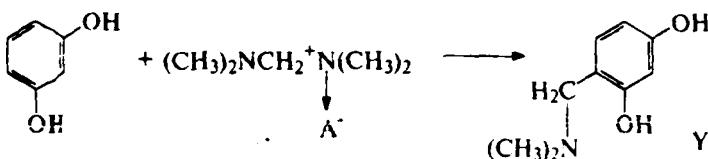
который в реакции с формальдегидом образует диаминосоединение X $[\text{N},\text{N},\text{N}',\text{N}'\text{-тетраметилдиаминометан, бис(диметиламино)метан}],$ содержащий 27,45 % азота.



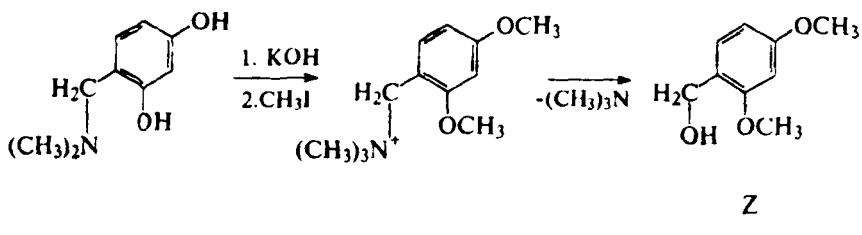
Избыток щелочи уменьшает растворимость амина в воде, и он отделяется от водного раствора в свободном виде. К молекулярной формуле X можно выйти, если исходить из того, что на 1 атом азота приходится 37 а.с.

остальной массы вещества X и провести анализ целочисленных значений неопределенного уравнения $12x + y + 14z + 16k = 37n$.

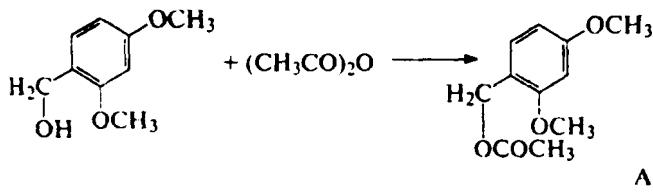
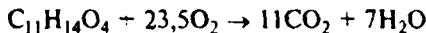
N,N,N',N'-Тетраметилдиаминометан X в присутствии кислот Льюиса (A) является электрофилом, который в реакциях с активированными ароматическими соединениями (резорцином) выступает в качестве диметиламинометилирующего агента



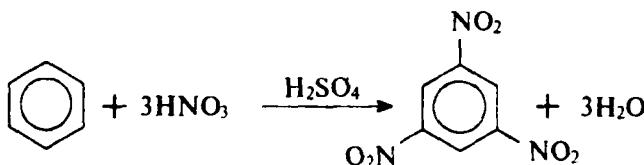
При согласованной ориентации двух гидроксильных групп в резорцине (положения 2 и 4) замещение протекает преимущественно по положению 4, т.к. при атаке электрофила по положению 2 возникают стерические препятствия. В щелочном растворе фенол Y превращается в фенолят, который алкилируется избытком иодистого метила с образованием простого эфира; одновременно происходит алкилирование третичного азота до четвертичного аммониевого катиона. Триметиламин под действием щелочи отщепляется (нуклеофильное замещение у насыщенного атома углерода метиленовой группы) с образованием аналога бензилового спирта:



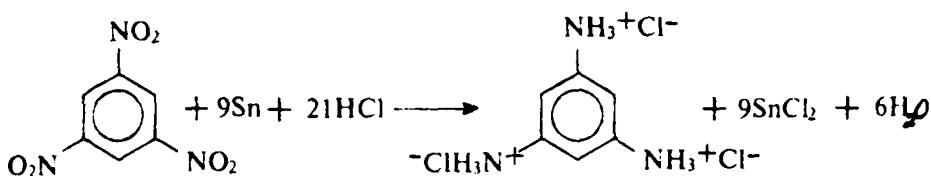
По условию задачи Z ацилируется уксусным ангидридом по спиртовой группе, не содержит фенольных гидроксидов (нерасторим в разбавленном растворе щелочи) и не содержит азота (полное поглощение продуктов горения раствором щелочи):

 Z **A****Задача 4. (А.Г. Зазыбин)**

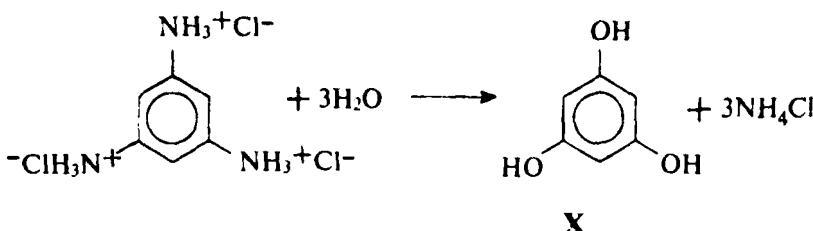
Нитрованием бензола азотной кислотой в присутствии серной кислоты можно получить моно-, ди- и тринитропроизводные бензола в зависимости от условий и времени проведения реакции (большее количество нитрогрупп в бензольное кольцо таким способом ввести невозможно). Условия, указанные в задании, являются максимально жесткими: концентрированные азотная и серная кислоты, нагревание, длительное время проведения реакции, что свидетельствует о получении максимально замещенного (при данном способе получения) нитропроизводного:



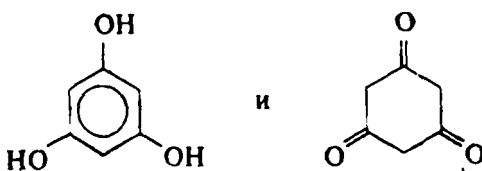
Замещение последовательно происходит в мета-положение, так как нитрогруппа — ориентант второго рода. Восстановление нитрогруппы осуществляется достаточно легко с образованием хлоргидрата следующего состава:



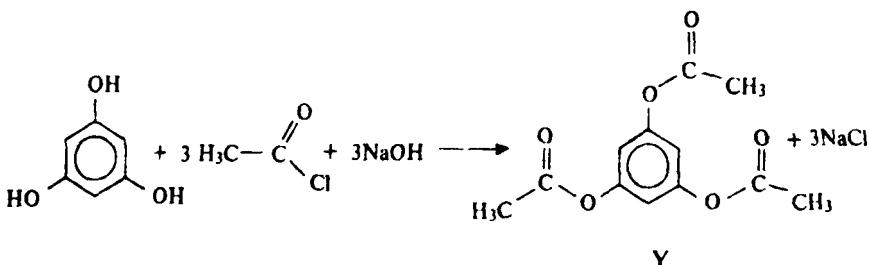
Гидролиз хлоргидрата триамиинобензола проводят нагреванием его с раствором соляной кислоты (такой метод не применим в случае моноаминов бензола):



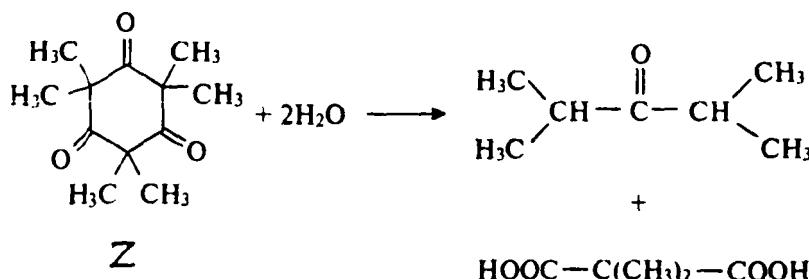
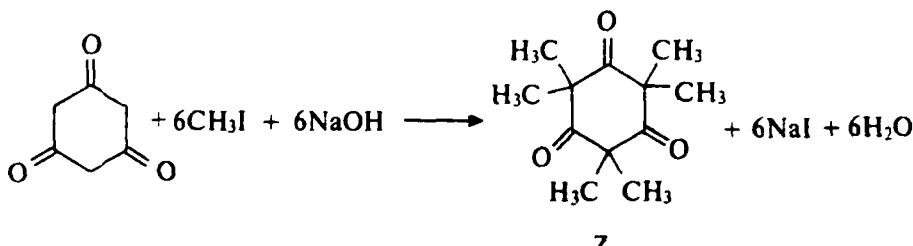
Вещество X — флороглюцин — является устойчивой ароматической формой циклогексатриона-1,3,5:



Этим объясняется его химическое поведение. В большинстве реакций флороглюцин сохраняет ароматичность и ведет себя как фенол — при реакции с уксусным ангидридом протекает О-алкилирование с образованием сложного эфира Y:



Однако в щелочной среде енолят флороглюцина под действием алкилирующих агентов (избыток иодистого метила) подвергается С-алкилированию и дает гексаметильное производное Z, не способное к енолизации. β -Трикетон Z подвергается быстрому самопроизвольному распаду:

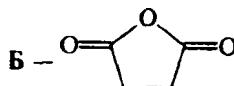


Задача 5. (В.В. Космынин)

1. C : H = 92,31/12 : 7,69/1 = 7,69 : 7,69 = 1 : 1; $(\text{CH})_n$

A — бензол ($n=6$), поскольку вступает и в реакцию окисления в присутствии V_2O_5 , и в реакцию Фриделя-Крафтса.

А — бензол,



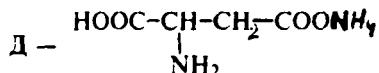
малеиновый ангидрид,

В — HOOC-NC=CH-COOH

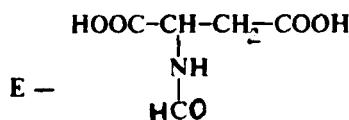
малеиновая кислота,

Г — HOOC-BrHC=CH₂-COOH

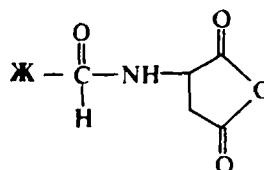
бромянтарная кислота,

Д — 

аспарагиновая кислота,



N-формиласпаргиновая к-та,



ангирид α -N-формиласпартиновой кислоты,

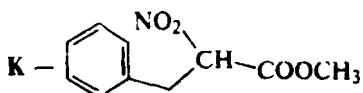
З — толуол,

Всероссийская Олимпиада школьников по химии

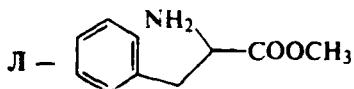
Заключительный этап



хлористый бензил,

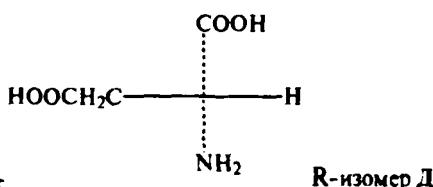
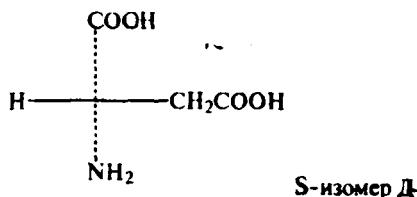


метиловый эфир 2-нитро-3-фенилпропановой кислоты.



метиловый эфир фенилаланина,

2. Г, Д, Е, Ж, К, Л, М, Н.



3. Нет, поскольку все промежуточные вещества в предложенной схеме получаются в виде рацематов.

4. Изомер, в котором остатки аспарагиновой кислоты и фенилаланина имеют L-конфигурацию, обладает сладким вкусом (в 200 раз слаще сахара) и может использоваться лиабетиками в качестве заменителя сахара. Называется он «аспартам».

5. $HCO-NH-CH-CO-NH-CH-COOCH_3$,



(1)

и $HCO-NHCHCOOH$



(2)

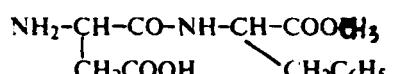
Продукт (1) образуется преимущественно, поскольку атака аминогруппы Л в основном направлена по углероду α -карбонильной группы

Решения заданий теоретического тура

М — метиловый эфир N-формил-аспартилфенилаланина —



Н — метиловый эфир аспартил-фенилаланина —



Всероссийская Олимпиада школьников по химии

Заключительный этап

Решения заданий теоретического тура

Ж из-за большего частичного положительного заряда на последнем по сравнению с углеродом β -карбонильной группы.

Задача 6. (В.В. Еремин)

1. а) Суммарное уравнение реакции: $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$.

б) Скорость этой реакции определяется скоростью самой медленной — второй — стадии:

$$v = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k_2[(\text{NO})_2] \cdot [\text{O}_2]$$

Концентрацию промежуточного димера $(\text{NO})_2$ можно найти из условия равновесия на первой стадии. Скорости прямой и обратной реакций на этой стадии равны:

$$k_1[\text{NO}]^2 = k_{-1}[(\text{NO})_2], \text{ откуда } [(\text{NO})_2] = \frac{k_1}{k_{-1}}[\text{NO}]^2.$$

Подставляя эту концентрацию в выражение для скорости реакции, находим окончательное выражение:

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2].$$

Реакция имеет 2-й порядок по NO и 1-й — по O_2 , общий порядок — третий.

в) Наблюдаемая константа скорости имеет вид: $k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$.

г) Отношение k_1/k_{-1} — это константа равновесия $2\text{NO} \rightleftharpoons (\text{NO})_2$.

2. а) Применим уравнение Аррениуса в логарифмическом виде

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT}$$

к эффективной константе скорости:

$$\begin{aligned} \ln k &= \ln A - \frac{E}{RT} = \ln k_1 + \ln k_2 - \ln k_{-1} = \\ &= \left(\ln A_1 - \frac{E_1}{RT} \right) + \left(\ln A_2 - \frac{E_2}{RT} \right) - \left(\ln A_{-1} - \frac{E_{-1}}{RT} \right). \end{aligned}$$

Всероссийская Олимпиада школьников по химии

Заключительный этап

Решения заданий теоретического тура

Это тождество справедливо при любой температуре, поэтому равны друг другу зависящие и не зависящие от температуры слагаемые:

$$\ln A = \ln A_1 + \ln A_2 - \ln A_{-1}, \text{ или } A = \frac{A_1 A_2}{A_{-1}}.$$

$$E = E_1 + E_2 - E_{-1}.$$

б) Первая реакция (с константой скорости k_1) представляет собой рекомбинацию свободных радикалов NO, поэтому соответствующая энергия активации очень мала: $E_1 \sim 0$. Общая константа скорости убывает с ростом температуры, поэтому общая энергия активации отрицательна: $E < 0$. Это возможно в том случае, когда $E_{-1} > E_2$, т.е. энергия активации распада димера превышает энергию активации окисления ~~димера~~ ~~макромолекулы~~ кистородом.

3. В обычных реакциях константа скорости монотонно возрастает с ростом температуры (рис. а). Аномальные зависимости $k(T)$ свидетельствуют о сложном многостадийном механизме реакции. В реакции NO + O₂ (две стадии) константа скорости монотонно убывает (рис. в), т.к. общая энергия активации отрицательна. Максимум в зависимости $k(T)$ (рис. б) может наблюдаться в ферментативных реакциях, когда слишком большое увеличение температуры приведет к денатурации фермента и, как следствие, к уменьшению скорости реакции. Наконец, взрывное увеличение константы скорости при достижении определенной температуры (рис. г) характерно для разветвленных цепных реакций, например: 2H₂ + O₂ = 2H₂O.

**ВСЕРОССИЙСКАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ОЛИМПИАДА
ШКОЛЬНИКОВ**

Пятый (заключительный) этап

**Решения заданий теоретического тура
по выбору**

Рязань

20-27 апреля 1999 г.

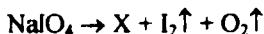
Задача 1. (Ю.Н. Медведев)

1. -3. При 700° возможно полное разложение периодата с выделением кислорода: $\text{NaIO}_4 \rightarrow \text{NaI} + 2\text{O}_2$.

$$v(\text{NaIO}_4) = 1/2v(\text{O}_2) = 1/2 \cdot 1,344/22,4 = 0,03 \text{ (моль).}$$

$$m(\text{NaIO}_4) = 0,03 \cdot 214 = 6,42 \text{ (г)}$$

$$\text{При } 300^{\circ} : v(\text{O}_2) = 0,941/22,4 = 0,042 \text{ (моль).}$$



$$0,03 \text{ моль} \rightarrow 0,042 \text{ моль}$$

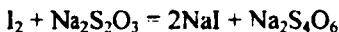
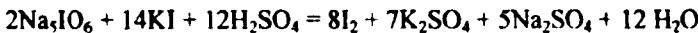
$$X = \text{Na}_{0,03} \text{I}, \text{O}_{0,12-0,084}, \text{ где NaI} : \text{O} = 0,03 : 0,036 = 5 : 6.$$

Разумный вариант состава продукта разложения — Na_5IO_6 — ортопериодат натрия.



4. При кратковременном нагревании до 300° образуется смесь $\text{NaIO}_4 + \text{Na}_5\text{IO}_6$.

Пусть разложилось x моль NaIO_4 , тогда $v(\text{NaIO}_4) = 0,03 - x$ (моль), $v(\text{Na}_5\text{IO}_6) = x/5$ (моль).



$$v(\text{I}_2)_1 = 1/50 \cdot 4 \cdot v(\text{Na}_5\text{IO}_6) = 1/50 \cdot 4 \cdot x/5 \text{ (моль)}$$

$$v(\text{I}_2)_2 = 1/50 \cdot 4 \cdot v(\text{NaIO}_4) = 1/50 \cdot 4 \cdot (0,03 - x) \text{ (моль)}$$

$$\text{Всего } v(\text{I}_2) = (2,4 \cdot 10^{-3} - 6,4 \cdot 10^{-2}x) \text{ (моль)}$$

$$\text{По условию } v(\text{I}_2) = 1/2 \cdot v(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1,12 \cdot 10^{-3} \text{ (моль)}$$

$$\text{Отсюда } 2,4 \cdot 10^{-3} - 6,4 \cdot 10^{-2}x = 1,12 \cdot 10^{-3} \text{ и } x = 0,02 \text{ (моль).}$$

Итак, разложилось 0,02 моль NaIO_4 , осталось его 0,01 моль, и образовалось $0,02 : 5 = 0,004$ моль Na_5IO_6 .

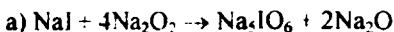
$$\omega(\text{NaIO}_4) = 0,01 \cdot 214 / (0,01 \cdot 214 + 0,004 \cdot 338) = 0,6128 (61,28\%) \text{ (по массе)}$$

$$\chi(\text{NaIO}_4) = 0,01 / (0,01 + 0,004) = 0,7143 (71,43\%) \text{ (мольных)}$$

5. Перекристаллизовать Na_5IO_6 из водного раствора невозможно, т.к. полностью замещенная соль пятинесовиной иодной кислоты сильно гидролизуется в водном растворе и в осадок выпадет продукт гидролиза (к тому же — значительно менее растворимый) $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$:



6. Получение:



Задача 2. (А.И. Жироев)

1.	I X	$15,5 \cdot 52 = 0,298$	$29,2 \cdot 14 = 2,09$	$38,1 \cdot 32 = 1,19$	$3,0 \cdot 1 = 3$	$14,3 \cdot 12 = 1,19$
	X : 0,298	1	7	4	10,1	4
	II X	$13,8 \cdot 52 = 0,265$	$33,3 \cdot 14 = 2,38$	$33,9 \cdot 32 = 1,06$	$3,2 \cdot 1 = 3,2$	$12,7 \cdot 12 = 1,33$
	X : 0,265	1	8,98	4	12,1	5,02



2. +3.

3. к.ч. = 6 (d³) ; октаэдр (шесть координированных атома азота).

4. Геометрическая изомерия — цис- и транскоординированные молекулы амиака в октаэдрической координационной сфере.

6. v (NH₄)₂Cr₂O₇ = 4,25 : 252 = 0,0169 (моль)v NH₄CNS = 25 : 76 = 0,329 (моль)

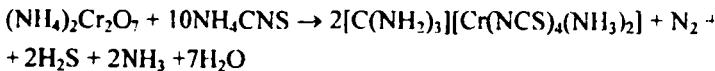
Мольное соотношение 0,329 : 0,0169 = 19,5

Избыток роданида аммония (19,5 - 8) : 8 = 1,43 (143%)

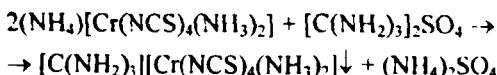
7. Образование гуанидиниевого катиона можно представить уравнением:



Суммарную реакцию образования соли Морланда из исходных реагентов можно представить:



Для осаждения соли Морланда из раствора соли Рейнеке может быть использована любая доступная растворимая соль гуанидина (например сульфат):



8. Азот (на стадии восстановления Cr(VI)), сероводород (при образовании гуанидина), вода (температура синтеза 150°). На первой стадии азот и вода, затем сероводород.

Задача 3. (А.И. Жирев)

1. Все представленные в таблице соединения имеют низкие температуры плавления и кипения. 1,2,5,7,8 — газы, 6 — легкокипящая жидкость, т.е. эти соединения обладают молекулярным строением, их состав должен быть строго стехиометрическим.

№	%B	%A	%A : %B	%A : %B : 1,689	n : m
1,2	37,2	62,8	1,689	1	1 : 1
3,4	54,2	45,8	0,845	0,5	1 : 2
5	70,3	29,7	0,4225	0,25	1 : 4
6	74,8	25,2	0,337	0,199	1 : 5
7	78,1	21,9	0,280	0,166	1 : 6

Соотношение $A_A : A_B = 1,689$. Состав соединения 7 свидетельствует, что A может быть шестивалентным (B - одновалентным), этот элемент должен находиться в VI-ой группе таблицы Д.И. Менделеева (S, Se, Te).

Тогда A - S, B - F ($32 : 19 = 1,684$).

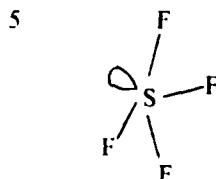
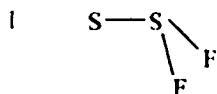
2. Соединения 1 и 2 — изомеры состава S_2F_2 (в соединениях имеется связь S-S, хотя и различной длины), в соединении 1 оба атома фтора связаны с одним атомом серы (угол FSF - 92,5°), а в соединении 2 — с разными.

1 — SSF_2 , 2 — $FSSF$.

Соединения 3 и 4 — мономер и димер: SF_2 S_2F_4 (связь S - S) - F_3SSF .

5 - SF_4 ; 6 - S_2F_{10} (F_3SSF_5) ; 7 - SF_6 ; 8 - SO_2F_2 ; X - O

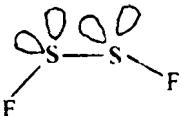
3.



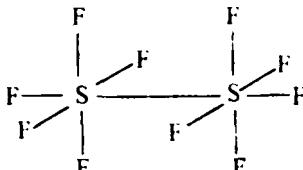
Всероссийская Олимпиада школьников по химии

Заключительный этап

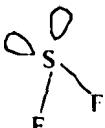
2



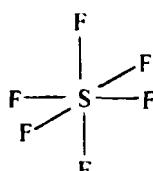
6



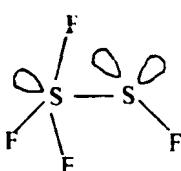
3



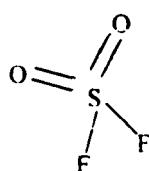
7



4

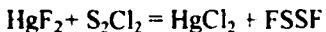
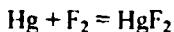
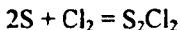


8



4. Соединение 6 — жидкость, остальные — газы.

5. $S + 3F_2 = SF_6$ (горение серы во фторе, могут образовываться незначительные примеси низших фторидов)



6. Димеризуется 3: $2 SF_2 \rightarrow F_3SSF$ (из данных таблицы: высокий дипольный момент, наличие неподеленных электронных пар).

Мономер (3) может существовать при низких давлениях в газовой фазе (или при низкотемпературной матричной изоляции).

Возможна димеризация 2 и 5 в конденсированном состоянии.

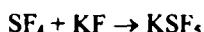
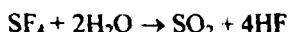
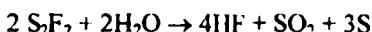
7. Наиболее химически инертным будет 7 — SF_6 : высокое координационное число, отсутствие неподеленных электронных пар. Реакционными путями для SF_6 могут быть: 1) внешнее радикальное воздействие (для радикалов, дающих прочную связь со фтором), 2) восстановительные реакции (присоединение электрона с последующим отщеплением фторид-иона - высокое сродство к электрону).

1) $2SF_6 + 2HI \rightarrow S_2F_{10} + 2HF + I_2$ (Нагревание стехиометрической газовой смеси гексафторида серы с иодоводородом один из способов по-

лучения S_2F_{10} . Реакция протекает за счет образования радикалов водорода при термическом разложении иодоводорода.)

2) $SF_6 + 8Na \rightarrow Na_2S + 6 NaF$ (Взаимодействие гесафторида с раствором натрия в жидким амиаке.)

Наличие неподеленных электронных пар для соединений 1-5 (и возможность увеличивать координационное число, присоединяя неподеленную пару) обуславливает химическую реакционную способность этих соединений как оснований (кислот) Льюиса. Этим обусловлена их способность к димеризации или взаимодействию с другими молекулами.



В соединении S_2F_{10} присутствует ненейтральная, малопрочная связь S - S, поэтому химическая реакционная способность этого соединения будет определяться возможностью образования радикалов SF_5 .



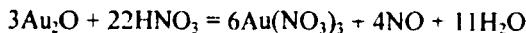
Сульфурилфторид (8) не имеет неподеленных пар, что обуславливает его значительную химическую инертность (взаимодействие с водой), но большой дипольный момент, малое координационное число (4), делают его более реакционноспособным чем SF_6 .

Задача 4. (Ю.Н. Медведев)

1. В конечном итоге химических превращений из 127 мг исходного вещества должно получиться $282/293 \cdot 127 = 122$ (мг) простого вещества. Следовательно, исходный порошок не является простым веществом.

Массовая доля неизвестного элемента в исходном порошке составит $122/127 \cdot 100\% = 96,1\%$. Предположим, что исходный порошок - оксид какого-то элемента. Тогда молярная масса эквивалента этого элемента составит $(96,1 \cdot 8)/3,9 = 197$ (г/моль), что отвечает одновалентному золоту. Тогда исходный порошок - Au_2O (малоустойчивый оксид, существование которого иногда ставится под сомнение).

2. При действии азотной кислоты Au^+ окисляется до Au^{3+} с образование нитрата (скорее всего, гидратированного):



Из $127/410 = 0,31$ (ммоль) Au_2O получится 0,62 ммоль соли. Очевидно, что $M(\text{H}) = 282/0,62 = 455$ (г/моль). Поскольку $M(\text{Au}(\text{NO}_3)_3) = 383$ (г/моль), оставшиеся 72 г отвечают $4 \text{ H}_2\text{O}$. Следовательно, вещество **Н** — $\text{Au}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Для Au^{3+} характерно образование комплексных соединений, поэтому в высоконконцентрированной кислоте возможна реакция:



Проверим это предположение.

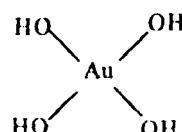
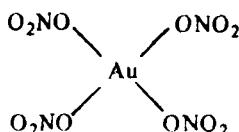
$$M(\text{Ю}) = 319/0,62 = 500 \text{ (г/моль)}.$$

$$M(\text{H}\text{Au}(\text{NO}_3)_4) = 446 \text{ (г/моль)}, \text{ разность в } 54 \text{ г может отвечать } 3\text{H}_2\text{O}.$$

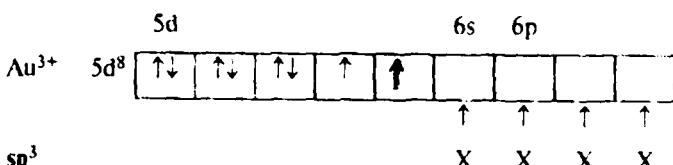
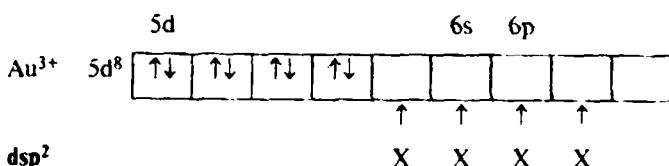
Итак, вещество **Ю** — это $\text{H}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.



4. Комплексные соединения $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$ и $[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]^-$ отвечают dsp^2 -гибридизации атомных орбиталей золота и имеют плоскоквадратное строение:



Это подтверждается диамагнитностью соединений (отсутствием неспаренных электронов). В случае тетраэдрической координации (sp^3 -гибридизация), указанные соединения обладали бы парамагнитными свойствами:



1. У Менделеева: "...потому, что тогда действие кислот равномерно".

Свинец менее активный металл, чем цинк, поэтому по мере растворения шариков, свинец образует с цинком гальванопару, что ускоряет растворение цинка в столь разбавленных растворах соляной кислоты. (Кроме того, добавка свинца в столь малых количествах позволяет получать более однородные шарики штамповкой или отливкой).

2. Максимальная скорость выделения водорода (растворения цинка) соответствует выделению $\sim 100 \text{ см}^3$ (или меньше) водорода, т.е. когда концентрация кислоты изменяется (уменьшается) незначительно. Для гетерогенной реакции (твердое - жидкость) это может быть связано с увеличением реакционной границы раздела (травление исходно более гладкой поверхности шариков).

Однако дальнейшее довольно существенное уменьшение скорости реакции уже не может быть связано только с уменьшением геометрической поверхности шариков (судя по количеству выделенного водорода количество взятой для эксперимента кислоты существенно меньше количества цинка). Скорости выделения водорода при 35°C в интервале $800 - 1000 \text{ см}^3$ соотносятся $4367 : 2141 = 1 : 2,04$ (для исходной концентрации 10% и 5%, соответственно); $4367 : 1446 = 1 : 3,02$ (для 15% и 5%), т.е. скорость выделения водорода (растворения цинка) пропорциональна концентрации кислоты в растворе (оставшейся и исходной).

3. Серная кислота является сильной кислотой по первой стадии диссоциации, но кислотой средней силы по второй ($K \approx 10^{-2}$), поэтому концентрация протонов в растворах "эквивалентной концентрации" будет почти вдвое ниже. Кроме того при растворении в серной кислоте образующиеся ионы цинка находятся только в гидратированном состоянии (аква-ионы). С галогенид-анионами ионы цинка образуют комплексные частицы: $\text{ZnX}^{+}\text{-aq.}$; $\text{ZnX}_2\text{-aq.}$; $\text{ZnX}_3\text{-aq.}$; $\text{ZnX}_4^{2-}\text{-aq.}$. Чем устойчивее образующиеся комплексные ионы, тем ниже концентрация аква-ионов цинка в растворе, тем выше скорость взаимодействия. Этим, по-видимому, и объясняется столь значительное различие скоростей при растворении цинка в соляной и бромистоводородной кислотах.

- 4.** Из линейной зависимости скорости выделения водорода от концентрации кислоты (концентрация кислоты линейно зависит от объема выделенного водорода: $vHCl = V_0HCl - V_2H_2$) можно определить объем водорода, при котором скорость выделения станет равной нулю - предельное значение из которого можно оценить исходное количество HCl в растворе. Т.к. условия, при которых измерялся объем водорода не приводятся, можно принять, что температура была 20 °С, а давление равно 1 атм. Погрешность оценки не превысит 20 %.

Для экспериментов при 15 °С значения объемов водорода составляют 1175, 1125, 1105 см³; при 35 °С - 1190, 1133, 1075 см³; при 55 °С - 1135, 1120, 1070 см³. разброс значений вполне укладывается в погрешность.

Из усредненного значения объема водорода — 1150 см³ можно оценить количество HCl, используемого в одном эксперименте: 0,096 моль. Тогда объем 5%-ной соляной кислоты составит $0,096 \times 36,5 : 0,05 : 1,025 = 68$ (мл); 10%-ной - 33 (мл); 15%-ной - 22 мл.

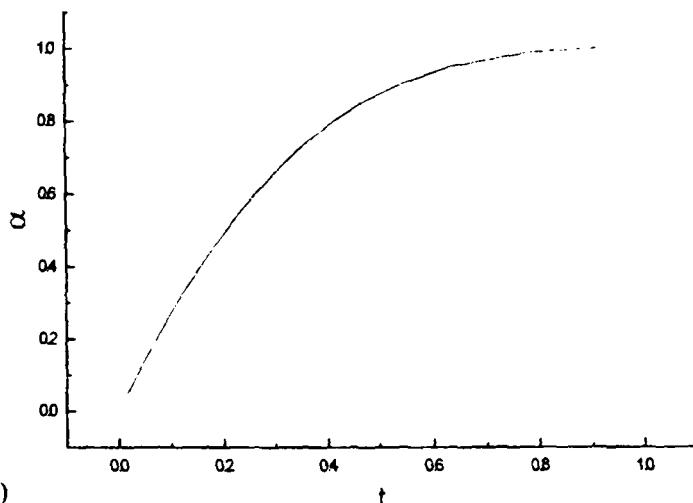
Объем одного шарика составляет 0,449 см³, масса — 3,20 г, количество цинка — 0,049 моль. Т.о. кислота бралась практически в стехиометрическом соотношении, необходимом для полного растворения шарика (в пределах погрешности сделанных оценок).

- 5.** Можно выделить следующие стадии взаимодействия:

- 1) $H^+ + e \rightarrow H$ (атомарный водород на поверхности металла)
- 2) $2H \rightarrow H_2$ (молекулярный водород на поверхности металла)
- 3) $H_2_{\text{ж}} \rightarrow H_2$ (газ)

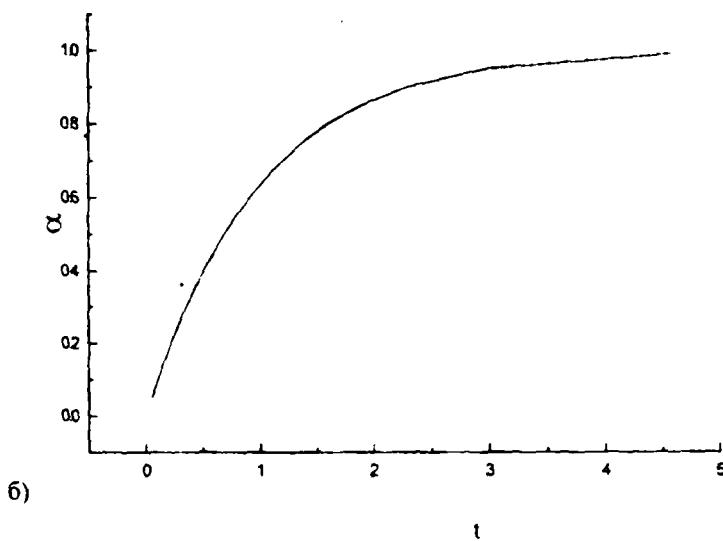
Полученным результатам (первому порядку по протонам) соответствует самая медленная (лимитирующая скорость всего процесса) 1) стадия.

- 6.** При большом избытке кислоты скорость взаимодействия будет пропорциональна поверхности металла. В идеальном случае скорость будет максимальна в начальный момент и непрерывно убывать с уменьшением поверхности шарика.



$$\frac{d\alpha}{dt} = kS; (1-(1-\alpha)^{1/3}) = kt$$

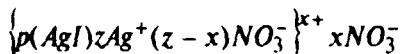
При избытке цинка скорость пропорциональна концентрации кислоты (протонов) в растворе.



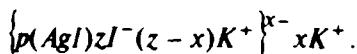
$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha); -\ln|1-\alpha| = kt$$

Задача 6. (Лебедева О.К., Тюльков И.А.)

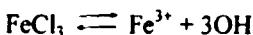
1. Коагуляция – процесс слипания частиц в коллоидных системах с образованием более крупных агрегатов. Это происходит вследствие реакции обмена, нейтрализации, комплексообразования и т. д. (между ионами коагулянтами и коллоидными частицами (гранулами). Ион коагулянта должен быть противоположно заряжен грануле золя. Коллоидная частица при взаимодействии с ионом коагулянтом теряет свой заряд, происходит укрупнение частиц, приводящее к выведению их из сферы реакции.
2. В первом случае нитрат серебра находится в избыточном количестве, поэтому потенциалопределяющий слой составляют катионы серебра, следовательно, заряд коллоидной частицы – положительный и коагуляцию этих частиц будут вызывать анионы. Схематическое строение мицеллы:



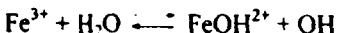
Во втором случае в избытке – иодид калия, потенциалопределяющий слой состоит из иодид ионов, следовательно, заряд коллоидных частиц – отрицательный, их коагуляцию вызывают катионы. Строение мицеллы:



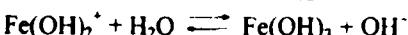
3. Во-первых, хлорид железа (III) диссоциирует на ионы:



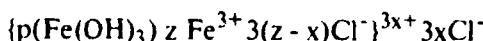
Затем начинается гидролиз по катиону:

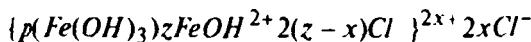


Т. к. процесс гидролиза эндотермический, при повышении температуры равновесие смещается вправо и гидролиз протекает практически до конца:

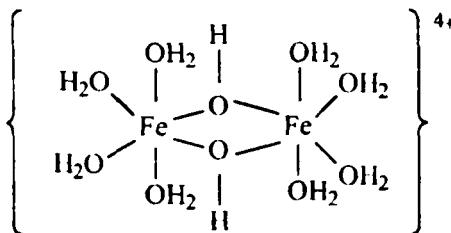


Следовательно, агрегатом в коллоидной частице будет $Fe(OH)_3$, а на его поверхности могут адсорбироваться как ионы Fe^{3+} , так и продукты гидролиза ($FeOH^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$).



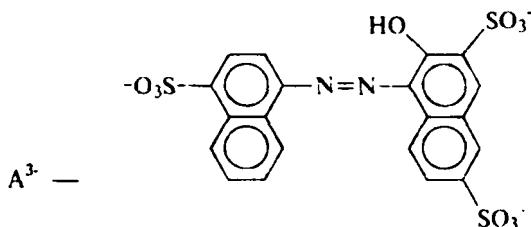


В ходе гидролиза также получается биядерный комплекс состава:



В результате последующей полимеризации гидроксокомплексов образуются многоядерные комплексы, производные которых образуют коллоидные частицы. Заряд коллоидных частиц положительный.

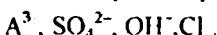
4. В промывных водах от амарана присутствуют следующие ионы-коагулянты: SO_4^{2-} , OH^- (щелочная среда), Cl^- и ион A^3+ , получившийся из красителя:



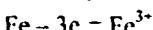
Соотношение пороговых концентраций ионов коагулянтов в зависимости от зарядов будет следующим:

$$c_1 : c_2 : c_3 = \frac{1}{(-1)^6} : \frac{1}{(-2)^6} : \frac{1}{(-3)^6} = 1 : \frac{1}{64} : \frac{1}{792} = 730 : 11 : 1$$

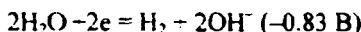
Для коагуляции требуется наименьшая концентрация ионов A^3+ и наибольшая концентрация ионов OH^- и Cl^- , следовательно, анионы должны быть расположены в следующий ряд по уменьшению их коагулирующего действия:



5. На аноде будет происходить следующий процесс:



На катоде:



Сульфат натрия электролизу не подвергается.

В растворе образуется золь гидроксида железа (III), заряд частицы положительный. Т. к. pH раствора слабокислый, подавляется диссоциация на ионы молекул красителя и, следовательно, наиболее сильным коагулирующим действием из присутствующих в растворе будут обладать сульфат-ионы.

6. Коагуляцию коллоидных примесей вызывают частицы золя гидроксида железа (III), причем большее коагулирующее действие будут оказывать частицы, имеющие наибольший положительный заряд. Заряд коллоидных частиц в природной воде – отрицательный.

Задача 7

1. Дополним записанные выше уравнения еще двумя:

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}$$

$$3 \cdot [\text{Sb}^{3+}] + [\text{SbO}^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{H}_2\text{SbO}_3^-]$$

(условие электронейтральности).

Выразив концентрации всех ионов через $[\text{H}^+]$ и подставив полученные результаты в выражение условия электронейтральности, получим биквадратное уравнение:

$$[\text{Sb}^{3+}] = \frac{\Pi P_1}{[\text{OH}^-]^3} = \frac{\Pi P_1}{K_w^3} \cdot [\text{H}^+]^3$$

$$[\text{SbO}^+] = \frac{\Pi P_2}{[\text{OH}^-]} = \frac{\Pi P_2}{K_w} \cdot [\text{H}^+]$$

$$[\text{H}_2\text{SbO}_3^-] = \frac{\Pi P_3}{[\text{H}^+]}, \quad [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

$$3 \cdot \frac{\Pi P_1}{K_w^3} \cdot [\text{H}^+]^3 + \frac{\Pi P_2}{K_w} \cdot [\text{H}^+] + [\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + \frac{\Pi P_3}{[\text{H}^+]}$$

$$3 \cdot \frac{\Pi P_1}{K_w^3} \cdot [\text{H}^+]^4 + \left(\frac{\Pi P_2}{K_w} + 1 \right) \cdot [\text{H}^+]^2 - (K_w + \Pi P_3) = 0$$

$$12 \cdot [\text{H}^+]^4 + 1,00079 \cdot [\text{H}^+]^2 - 1,31 \cdot 10^{-12} = 0$$

$$[\text{H}^+]^2 = \frac{-1,00079 + \sqrt{1,00079^2 + 4 \cdot 12 \cdot 1,31 \cdot 10^{-12}}}{24} = 1,31 \cdot 10^{-12}$$

$$[\text{H}^+] = 1,14 \cdot 10^{-6}, \quad \text{рН} = 5,94$$

2. Рассчитаем молярные концентрации всех указанных в условии форм нахождении сурьмы:

$$[\text{Sb}^{3+}] = \frac{\text{ПР}_1}{K_w^3} \cdot [\text{H}^+]^3 = \frac{4 \cdot 10^{-42}}{1 \cdot 10^{-14}} \cdot (1,14 \cdot 10^{-6})^3 = 5,93 \cdot 10^{-18} (\text{моль/л})$$

$$[\text{SbO}^+] = \frac{\text{ПР}_2}{K_w} \cdot [\text{H}^+] = \frac{7,9 \cdot 10^{-18}}{1 \cdot 10^{-14}} \cdot 1,14 \cdot 10^{-6} = 9,01 \cdot 10^{-10} (\text{моль/л})$$

$$[\text{H}_2\text{SbO}_3^-] = \frac{\text{ПР}_3}{[\text{H}^+]} = \frac{1,3 \cdot 10^{-12}}{1,14 \cdot 10^{-6}} = 1,14 \cdot 10^{-6} (\text{моль/л})$$

Общее содержание сурьмы составляет $1,14 \cdot 10^{-6}$ моль/л, поскольку присутствие ионов Sb^{3+} и SbO^+ в растворе ничтожно. Такая концентрация соответствует нахождению в 1 л раствора $5,7 \cdot 10^{-7}$ моль Sb_2O_3 , так что его растворимость составит

$$\frac{292}{\text{моль}} \cdot 5,7 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л} = 1,66 \cdot 10^{-4} \text{ г/л} = 0,166 \frac{\text{мг}}{\text{л}}$$

В ацетатном буферном растворе при равных молярных концентрациях кислоты и соли $[\text{H}^+] = K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ (моль/л). Следовательно,

$$[\text{Sb}^{3+}] = \frac{\text{ПР}_1}{K_w^3} \cdot [\text{H}^+]^3 = \frac{4 \cdot 10^{-42}}{1 \cdot 10^{-14}} \cdot (1,8 \cdot 10^{-5})^3 = 2,33 \cdot 10^{-14} (\text{моль/л})$$

$$[\text{SbO}^+] = \frac{\text{ПР}_2}{K_w} \cdot [\text{H}^+] = \frac{7,9 \cdot 10^{-18}}{1 \cdot 10^{-14}} \cdot 1,8 \cdot 10^{-5} = 1,42 \cdot 10^{-8} (\text{моль/л})$$

$$[\text{H}_2\text{SbO}_3^-] = \frac{\text{ПР}_3}{[\text{H}^+]} = \frac{1,3 \cdot 10^{-12}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 7,22 \cdot 10^{-8} (\text{моль/л})$$

Общее содержание сурьмы составляет $8,64 \cdot 10^{-8}$ моль/л, а растворимость Sb_2O_3 равна

$$\frac{292}{\text{моль}} \cdot 8,64 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л} \cdot 0,5 = 0,0126 \frac{\text{мг}}{\text{л}}.$$

3. Минимальная растворимость Sb₂O₃ соответствует минимуму суммы:

$$\Sigma = |\text{Sb}^{3+}| + |\text{SbO}^+| + |\text{H}_2\text{SbO}_3^-| = \frac{\Pi P_1}{K_w^3} \cdot |\text{H}^+|^3 + \frac{\Pi P_2}{K_w} \cdot |\text{H}^+| + \frac{\Pi P_3}{|\text{H}^+|},$$

$$\frac{d\Sigma}{d|\text{H}^+|} = 3 \frac{\Pi P_1}{K_w^3} \cdot |\text{H}^+|^2 + \frac{\Pi P_2}{K_w} - \frac{\Pi P_3}{|\text{H}^+|^2} = 0,$$

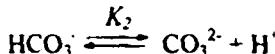
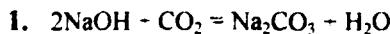
$$12 \cdot |\text{H}^+|^4 + 7,9 \cdot 10^{-4} \cdot |\text{H}^+|^2 - 1,3 \cdot 10^{-12} = 0,$$

$$|\text{H}^+|^2 = \frac{-7,9 \cdot 10^{-4} + \sqrt{(7,9 \cdot 10^{-4})^2 + 4 \cdot 12 \cdot 1,3 \cdot 10^{-12}}}{24} = 1,65 \cdot 10^{-9},$$

$$|\text{H}^+| = 4,06 \cdot 10^{-5},$$

$$\text{pH} = 4,39.$$

Задача 8. (Космынин В.В.)



$$K_2 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

$$\lg K_2 = \lg [\text{H}^+] + \lg \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

$$\text{p}K_2 - \text{pH} + \lg \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]}$$

$$\lg \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \text{p}K_2 - \text{pH}$$

Так как pH раствора < pK₂, но больше, чем pH в 0,2 М NaHCO₃, можно утверждать, что в растворе присутствует смесь HCO₃⁻ и CO₃²⁻.

$$v(\text{Na}_2\text{CO}_3) = v(\text{NaOH}) - v(\text{CO}_2)$$

$$v(\text{NaHCO}_3) = v(\text{CO}_2) - v(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 2v(\text{CO}_2) - v(\text{NaOH})$$

$$\lg \frac{2v(\text{CO}_2) - v(\text{NaOH})}{v(\text{NaOH}) - v(\text{CO}_2)} = \text{p}K_2 - \text{pH}$$

$$v(\text{NaOH}) = 2 \cdot 0,100 = 0,2 \text{ моль}$$

$$\frac{2v(\text{CO}_2) - 0,2}{0,2 - v(\text{CO}_2)} = 10^{10,33 - 9,43} \quad v(\text{CO}_2) = 0,18 \text{ моль}$$

$$m(\text{CO}_2) = v(\text{CO}_2) \cdot 44 = 0,18 \cdot 44 = 7,92 \text{ г}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 109,2 \cdot 1,1005 - 100 \cdot 1,0820 - 7,92 = 4,05 \text{ г.}$$

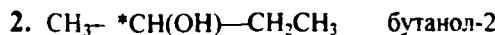
$$m(\text{C}) = 0,18 \cdot 12 = 2,16 \text{ г}$$

$$m(\text{H}) = 4,05 \cdot 2 / 18 = 0,45 \text{ г}$$

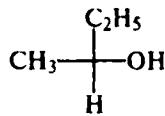
$$m(\text{O}) = 3,33 - 2,16 - 0,45 = 0,72 \text{ г}$$

$$v(C) : v(H) : v(O) = \frac{2,16}{12} : \frac{0,45}{1} : \frac{0,72}{16} = 0,18 : 0,45 : 0,045 = 4:10:1$$

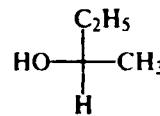
$(C_4H_{10}O)_x$ $x=1$, $x>1$ не имеет смысла



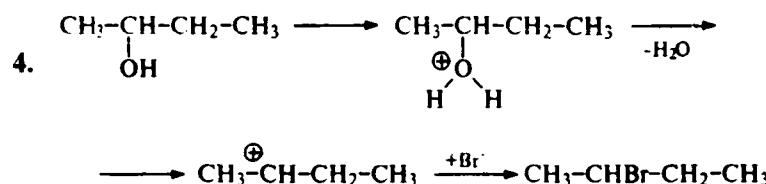
3.



S-изомер

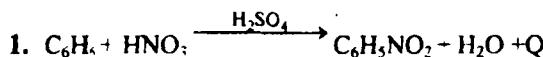


R-изомер



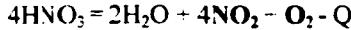
5. Поскольку механизм реакции предусматривает образование плоского карбкатиона, то образуется рацемическая смесь R- и S-изомеров 2-бромбутана, которая не проявляет оптической активности.

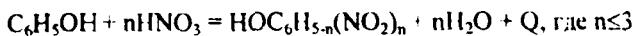
Задача 9



Нитрующая смесь — смесь концентрированных азотной и серной кислот. Атакующий агент — NO_2^+ .

2. Чтобы повысить выход нитробензола и снизить выход ди- и три-нитропроизводных.
3. Для охлаждения и уменьшения концентрации NO_2^+ -катиона, с целью предотвращения образования динитробензола..
4. В нитробензоле может присутствовать растворенная серная кислота, динитробензол и нитрофенолы.
5. Пока мешалка не работала, бензол и нитрующая смесь расслоились. Включение мешалки вызвало резкое перемешивание бензола и кислоты, что привело к резкому ускорению экзотермического процесса.
6. Некоторые возможные реакции при повышенных температурах:





7. В результате запуска экзотермичных процессов окисления тепло будет и далее усиленно выделяться, что приведет к дальнейшему ускорению процессов окисления. В результате раскручивания такого порочного круга, температура в реакторе в самое ближайшее время подскочит еще больше. Это приведет к воспламенению смеси из горючего (бензол и нитробензол) и окислителя (азотная кислота), что в свою очередь приведет к взрыву реакционной массы, какой может сопровождаться детонацией полинитросоединений.
8. Учитывая, что не сработало автоматическое перекрывание, оператор перекрывает краны 12, 13 (подача бензола и нитросмеси), чтобы не допустить дополнительной подачи горючего и окислителя. После этого нужно открыть до отказа кран 15 (подача отработанной кислоты) и включить на всю мощность насос 19 (подача воды в систему охлаждения) чтобы охладить содержимое реактора. После чего включить на максимум насос 20 (откачка содержимого реактора), чтобы не допустить переполнения реактора и одновременно откачать и охладить часть его содержимого и 21 (передача отработанной кислоты из сепаратора в резервуар), чтобы не допустить переполнения сепаратора. Когда реактор остынет до нужной температуры, в него можно будет аккуратно и медленно подавать бензол с нитрующей смесью, выводя тем самым на рабочий режим. При этом желательно использовать только внешнее охлаждение (поскольку отработанная кислота будет содержать примеси, например оксиды азота, способные снова запустить процессы окисления).

Задача 10. (С.В. Дружинин)

1. Найдем соотношение C : H в соединении C:

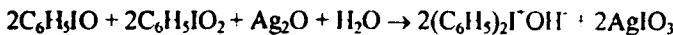
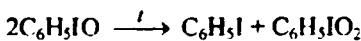
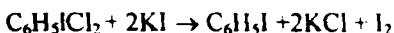
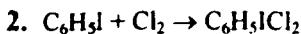
$$\frac{30,5}{12} : \frac{2,1}{1} = 6 : 5$$

Из условия можно предположить, что термический распад B - это реакция диспропорционирования. Кроме того, B и C, вероятно, содержат кислород. Тогда возможная формула C — $(\text{C}_6\text{H}_5\text{I})\text{O}_x$.

$$\text{Найдем } x: \frac{72}{204 + 16x} = 0,305, \text{ откуда } x = 2.$$

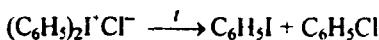
Тогда C — это $\text{C}_6\text{H}_5\text{IO}_2$, B — $\text{C}_6\text{H}_5\text{IO}$, а вещество A, очевидно, $\text{C}_6\text{H}_5\text{ICl}_2$.

E — ионное соединение, причем анион может быть только Cl^- или Γ (продукты распада содержат только C, H, Cl, I). Тогда E имеет формулу $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hal}^-]\text{Hal}^+$. Тогда D — $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{I}^-]\text{OH}^+$, и E — $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{I}^-]\text{Cl}^+$.

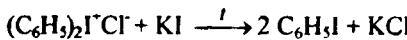


D

E

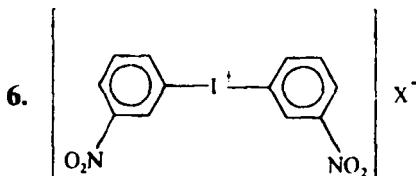
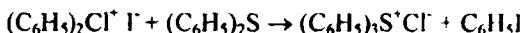
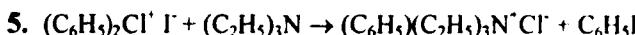
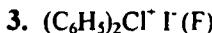


E

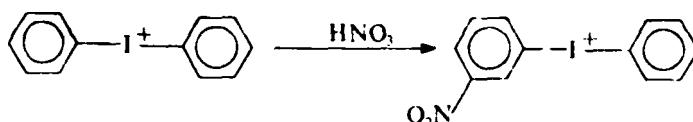


E

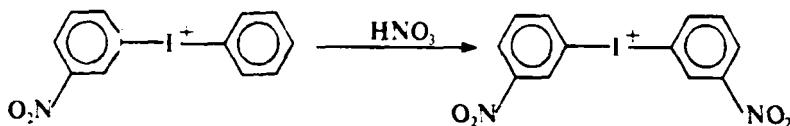
B — иодобензол, C — иодобензоль, E — хлорид лифенилиодония



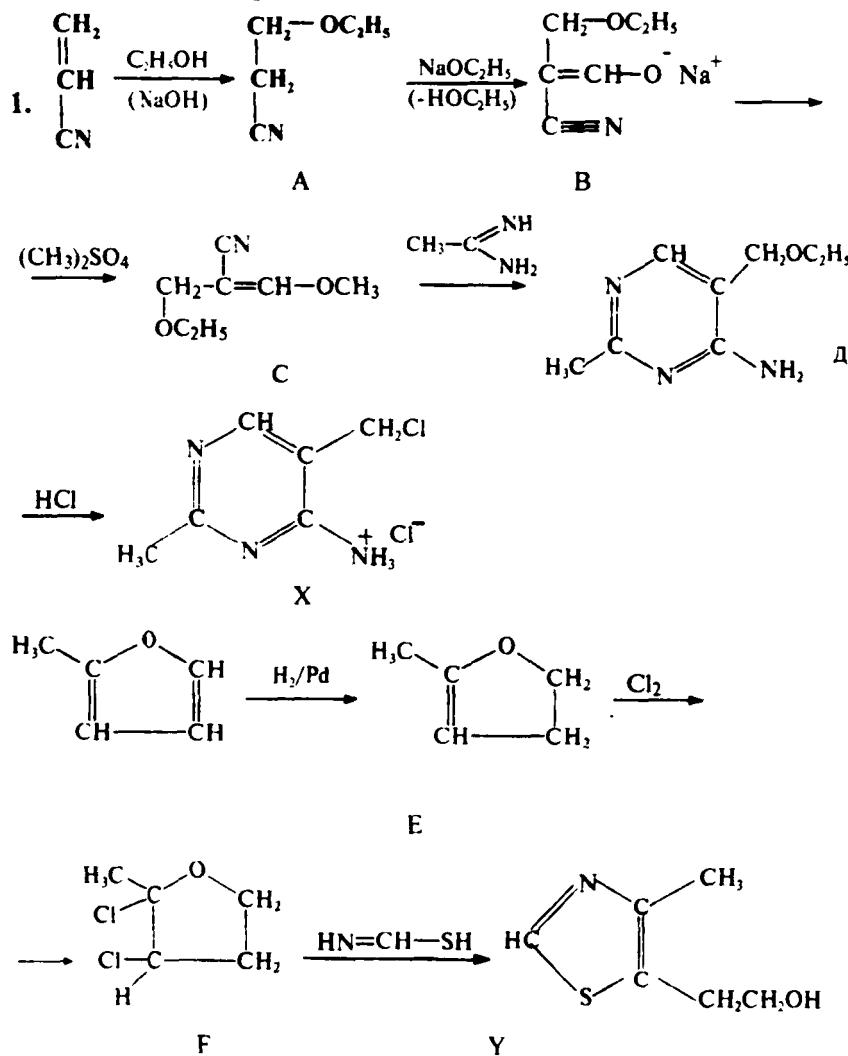
PhI^+ — ориентант 2 рода, поэтому первоначально образуется мета-замещенное мононитропроизводное:



Поскольку нитрогруппа существенно замедляет электрофильное замещение, то следующей атаке подвергается незамещенное кольцо:



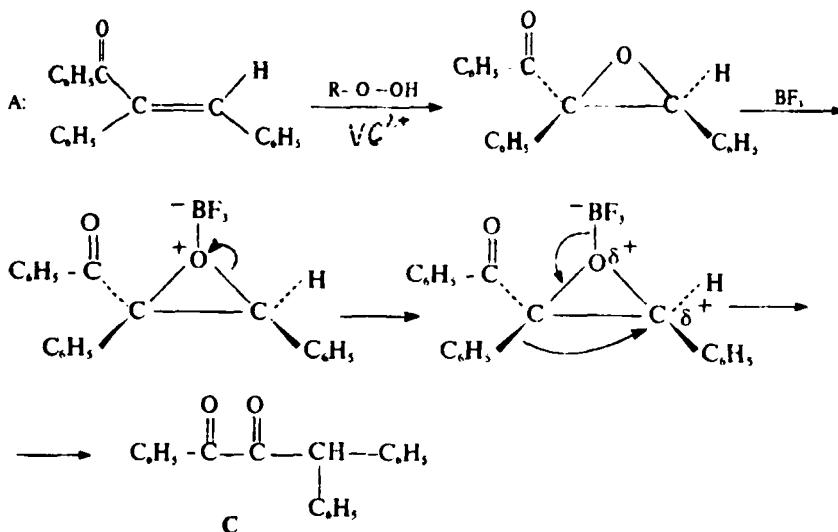
Задача 11. (А.А. Сибиркин)



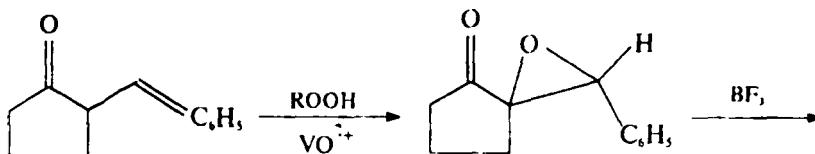
2. Каждая новая стадия синтеза в цепочке приводит к неизбежной потере вещества за счет неполноты протекания реакции и трудностей выделения продукта. В разветвленном синтезе сложные фрагменты используются только на одной стадии.

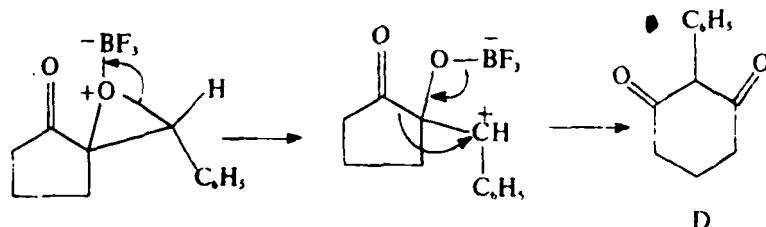
Задача 12. (М.Д. Решетова)

Под действием кислот Льюиса (в данном случае BF_3) эпоксиды раскрываются с образованием карбокатиона (частичного или полного), причем положительный заряд локализуется там, где он будет обладать наибольшей стабильностью. После этого происходит перегруппировка. В случае А мигрирует фенильная группа с образованием α -дикетона С, который с избытком гидроксиламина превращается в аналог глиоксима — аналитический реагент на ионы переходных металлов (наиболее характерна реакция с Ni^{2+}). В случае В мигрирует ацильная группа с образованием циклического β -дикетона D — его производное с гидроксиламином не образует стабильных комплексов с металлами.



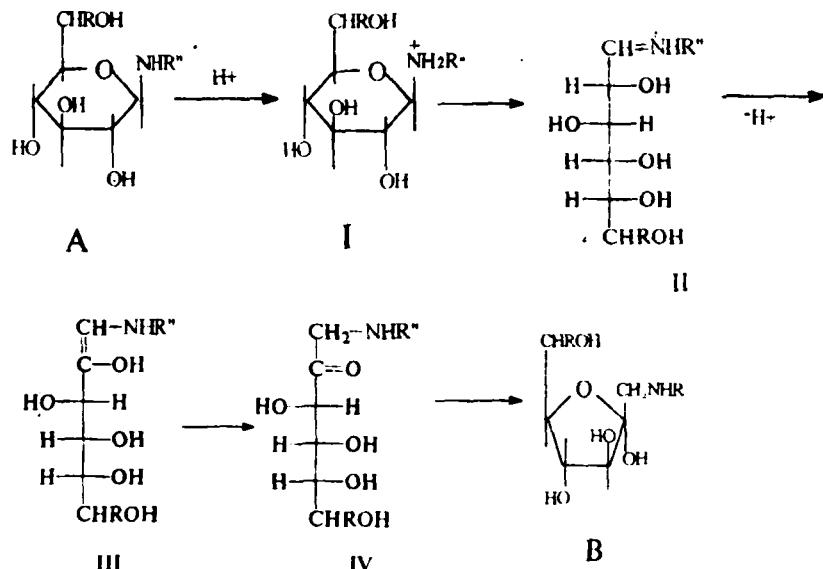
В (один из возможных путей решения):



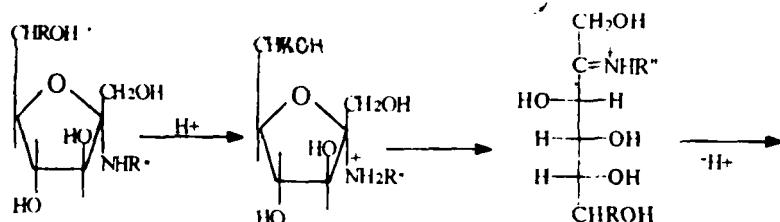


Задача 13. (П.А. Трошин)

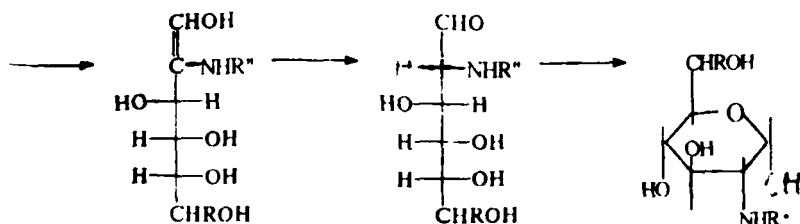
1. Механизм перегруппировки Амадори.



2. Механизм ретроперегруппировки Амадори:

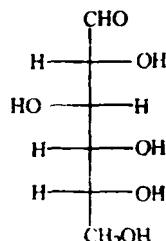


Заключительный этап

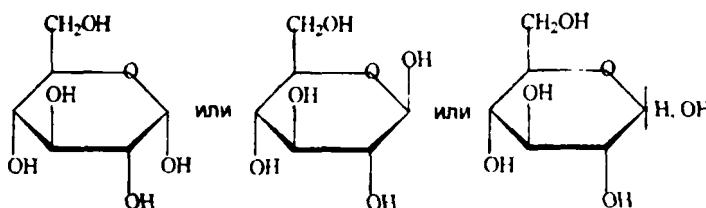


Задача 14

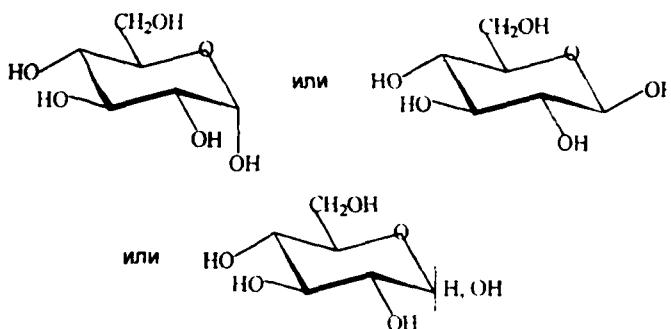
1. Проекция Фишера



Проекция Хеурсса

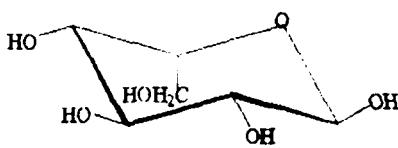
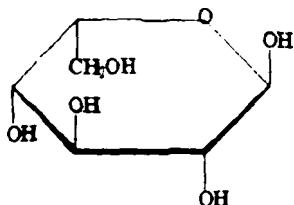


Конформационная формула



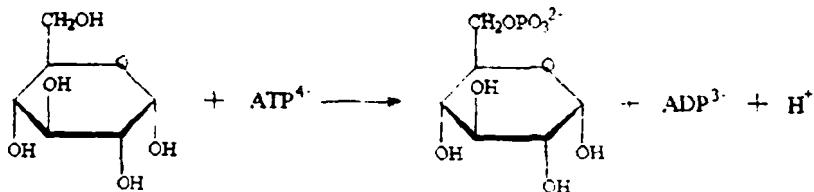
2.

или

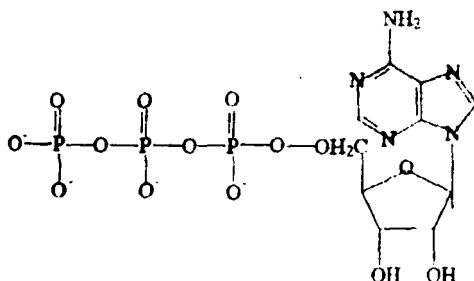


Аномерия (существование α и β -изомеров) возможна только для циклической формы углевода. Поэтому β -L-глюкозу можно изобразить либо в проекции Хеоурса, либо при помощи конформационной формулы. Проскания Фишера для этих целей не подходит.

3. Данную реакцию можно записать, используя любой способ представления молекулы D-глюкозы, например:



Также можно записать данную реакцию, используя структурные формулы АТФ⁴⁻ и АДФ³⁻ (в качестве примера ниже приведена структурная формула АТФ⁴⁻)

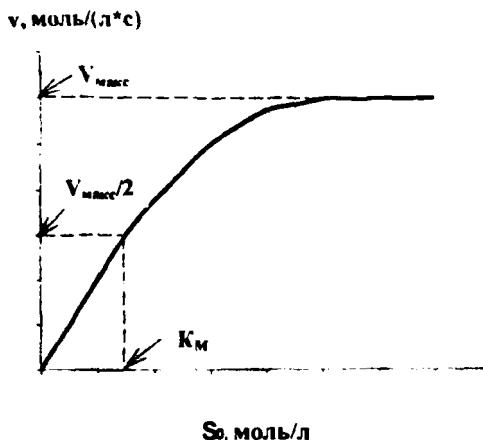


4. АТФ⁴⁻

5. АТФ⁴⁻

6. Скорость ферментативной реакции зависит от концентрации субстрата, а точнее, от соотношения концентрации субстрата и K_m . Проиллюстрируем это на графике. Типичная зависимость скорости ферментативной

реакции от начальной концентрации субстрата (в рамках кинетической схемы Михаэлиса-Ментен) представлена ниже:



где S_0 — начальная концентрация субстрата, моль/л

Зависимость имеет вид кривой с насыщением. K_m это такая концентрация субстрата, при которой скорость реакции равна половине максимальной скорости. При концентрациях субстрата ниже K_m скорость ферментативной реакции незначительна, в то время как при концентрациях субстрата выше K_m — приближается к максимальной. Для гексокиназы K_m всегда ниже концентрации глюкозы в крови, следовательно, скорость реакции, катализируемой этим ферментом, всегда высока, то есть этот фермент активен при любом состоянии организма. Для глюкокиназы в норме K_m выше концентрации глюкозы в крови, значит этот фермент в норме практически неактивен и начинает проявлять активность, только когда человек поел, в результате чего концентрация глюкозы в крови резко возрастает и становится выше K_m для глюкокиназы.

7. Конечным продуктом цепи реакций, в которой на первой стадии задействована гексокиназа является пируват, который в зависимости от условий может затем превращаться в ацетил-кофермент А (и в конечном счете в двуокись углерода и воду) или молочную кислоту. Глюкокиназа катализирует реакцию, которая в конечном счете приводит к образованию запасного полисахарида — гликогена.
8. Гексокиназа присутствует в значительных количествах практически во всех органах и тканях организма, поскольку результатом превращения

глюкозы в пируват (и далее в двуокись углерода и воду) является выделение энергии, которая необходима для осуществления подавляющего большинства биохимических процессов. Глюкокиназа же требуется лишь там, где необходимо утилизировать накапливающуюся избыточную глюкозу, то есть в печени.

9. Гексокиназа специфична ко всем гексозам (например, глюкозе, фруктозе, маннозе, галактозе), а глюкокиназа – только к глюкозе, поскольку это основной моносахарид, поступающий в организм с пищей и присутствующий в избыточных количествах после приема пищи.
10. Специфичность – это соотношение каталитических констант фермента по различным субстратам.

Задача 15. (В.В. Еремин)

1. Из второго уравнения следует, что скорость образования *ортоп*-водорода

$$\text{равна: } w = \frac{d[n - H_2]}{dt} = k_2 [H][n - H_2].$$

Для того, чтобы решить задачу, надо исключить из этого выражения концентрацию интермедиата — атомарного водорода. Это можно сделать, исходя из условия постоянства его концентрации:

$$\frac{d[H]}{dt} = 0 = 2k_1[n - H_2] \cdot [M] - 2k_2[H]^2[M],$$

Первое слагаемое в этом выражении описывает накопление атомов водорода в прямой реакции диссоциации, а второе – – убыль атомов водорода в обратной реакции рекомбинации атомов в молекулу. Мы учли также, что в прямой и обратной реакциях образуются и расходуются по два атома Н, а в реакции получения *ортоп*-водорода общее число атомов Н не изменяется, поэтому данная реакция не вносит вклад в $d[H]/dt$.

Концентрация атомарного водорода выражается через концентрацию

пара-водорода следующим образом: $[H] = \sqrt{\frac{k_1 \cdot [n - H_2]}{k_2}}.$

Подставляя концентрацию [H] в выражение для скорости реакции, получаем окончательный результат:

$$w = k_2 \cdot \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{1/2} \cdot [n - H_2]^{3/2}.$$

Всероссийская Олимпиада школьников по химии

Завершающий этап

Решения заданий тура по выбору

Суммарная высокотемпературная реакция $n\text{-H}_2 \rightarrow o\text{-H}_2$ имеет порядок 3/2. Из этого результата мы видим, как относительно простой, трехстадийный механизм может приводить к дробному порядку реакции.

- 2.** Скорость фотохимической конверсии также определяется концентрациями атомарного водорода и *пара*-водорода:

$$w = \frac{d[o\text{-H}_2]}{dt} = k_2[H][n\text{-H}_2].$$

Концентрацию атомарного водорода можно найти из условия постоянства его концентрации:

$$\frac{d[H]}{dt} = 0 = 2\phi I - 2k_{-1}[H]^2$$

(по условию, скорость реакции фотодиссоциации зависит только от интенсивности поглощенного света; ϕ — коэффициент пропорциональности), откуда следует, что концентрация атомарного водорода пропорциональна $I^{1/2}$: $[H] = \sqrt{\frac{\phi}{k_{-1}}} I$. Таким образом, реакция фотохимической конверсии *пара*-водорода имеет первый порядок:

$$w = k_2 \left(\frac{\phi I}{k_{-1}} \right)^{1/2} [n\text{-H}_2].$$

- 3.** Для того, чтобы молекула под действием света распалась на атомы, энергия одного моля квантов света должна превышать молярную энергию диссоциации:

$$\frac{hcN_A}{\lambda} \geq E_{\text{дисс}}, \text{ откуда}$$

$$\lambda \leq \frac{hcN_A}{E_{\text{дисс}}} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 6,02 \cdot 10^{21}}{436000} = 2,75 \cdot 10^{-7} \text{ м} = 275 \text{ нм}.$$

Свет с длиной волны меньше 275 нм относится к УФ диапазону. (На самом деле, из-за особенностей электронной структуры невозбужденная молекула H_2 поглощает свет с гораздо более короткой длиной волны — около 110 нм.)

- 4.** Примеры катализаторов, адсорбирующих молекулярный водород, — никель и активированный уголь. Примеры парамагнитных катализаторов — O_2 или Cr_2O_3 .

