

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.**



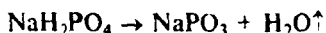
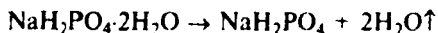
## Девятый класс

### Задача 1. (Жиров 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 трех замещенный). Кислая реакция раствора соли может соответствовать только однозамещенному ортофосфату (ортофосфорная 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  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (0,00642 моль), то масса исходного дигидрофосфата составила бы 0,770 г ( 0,924 г для  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и 1,07 г для  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ). Разность массы исходного I и рассчитанной массы дигидрофосфата  $1,00 - 0,77 = 0,23$  (23%) соответствует изменению массы при нагревании I до 200 °С 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  $\text{NaPO}_3$  - метафосфата натрия (II).

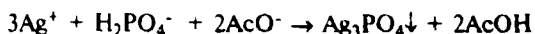


2.  $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$  - среда слабокислая

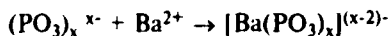
Метафосфорная кислота (по классификации Полинга) — одноосновная кислота с одним концевым атомом кислорода (на один атом фосфора) и является кислотой средней силы. натриевые соли которой в раство-

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  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  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 метафосфат-ионами (нециклические — цепочечные метафосфаты в воде нерастворимы). Количественные данные позволяют рассчитать число метафосфатных фрагментов в цикле, учитывая, что в одном цикле может разместиться только один ион бария.



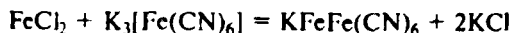
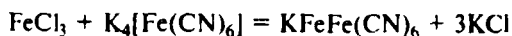
$$x = \nu(\text{NaPO}_3) / \nu(\text{Ba}^{2+}) = (6 : 102) / 0,0098 = 0,0588 : 0,0098 = 6$$

Более точным для II названием будет циклогексаметафосфат натрия.

### ***Задача 2. (Д.И. Менделеев)***

1. 1) цианистый;  
 2) KCN;  
 3)  $\text{KNO} + \text{HCN} = \text{H}^2\text{O} + \text{KCN}$ ;  
 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) горькоминдальный (запах);  
 8) синильной (кислоты).
2.  $\text{KCN} + \text{AgNO}_3 = \text{AgCN}\downarrow + \text{KNO}_3$   
 $\text{KCN} + \text{AgCN} = \text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$
3.  $4\text{KCN} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Zn} = \text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4] + 2\text{KOH} + \text{H}_2$   
 $8\text{KCN} + 4\text{Au} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2] + 4\text{KOH}$

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 газ для HCN и лазорекислые соли — не прижились. Затем синильная кислота называлась водородосинеродной (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. Меншуткин, Курс общей химии (неорганической), Госхимтехиздат. 1933).

### Задача 3. (А.И. Жиров)

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

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

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

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

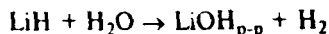
$$\text{KH} \quad r(\text{H}^-) = 0,152 \text{ нм}$$

2. Тепловой эффект реакции



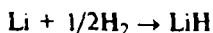
$$31,86 \times 6,941 = 221,1 \text{ (кДж)}$$

Для реакции



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

Энтальпия 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 ( $r(\text{H}^-)/r(\text{M}^+)$ )

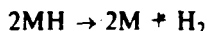
$$\text{LiH } 1,36 : 0,68 = 2 \quad \text{для NaCl } r(\text{Cl}^-)/r(\text{Na}^+) = 1,81 : 0,98 = 1,85$$

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

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

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.

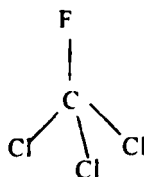
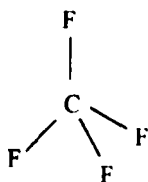
#### ***Задача 4. (Д.А. Бондарь)***

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 —  $\text{XA}_4$  и 5 —  $\text{XB}_4$  (ни А, ни В не являются водородом). Такой разности атомных масс может соответствовать фтор и хлор (35,45 - 19 = 16,45). Тогда:

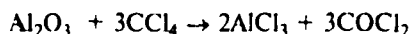
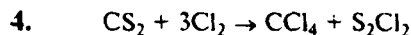


	M	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Диэлектрическая проницаемость, $\epsilon$	$\mu$ , D	Промышленное название
$\text{CF}_4$	88,0	-128,0	-183,7 <sup>0</sup>	1,647 (-131 $^\circ\text{C}$ )	0	R14
$\text{CF}_3\text{Cl}$	104,5	-81,2	-181	2,3 (-30 $^\circ\text{C}$ )	0,50	R13
$\text{CF}_2\text{Cl}_2$	120,9	-29,8	-155	2,13 (29 $^\circ\text{C}$ )	0,55	R12
$\text{CFCl}_3$	137,4	+23,8	-111	2,28 (29 $^\circ\text{C}$ )	0,46	R11
$\text{CCl}_4$	153,8	+76,7	-22,9	2,2 (29 $^\circ\text{C}$ )	0	-

2.  $\text{CF}_4$  и  $\text{CFCl}_3$



3. Температуру кипения  $\text{CF}_3\text{Cl}$  можно оценить как среднее арифметическое температур кипения  $\text{CF}_4$  и  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$   $(-128 - 29,8)/2 = -79,8$  (небольшое отличие с экспериментальным значением может быть связано с небольшим вкладом диполь-дипольного взаимодействия). Дипольный момент  $\text{CCl}_4$  равен 0, молекула имеет ту же симметрию как и  $\text{CF}_4$ .



- 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 —  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,

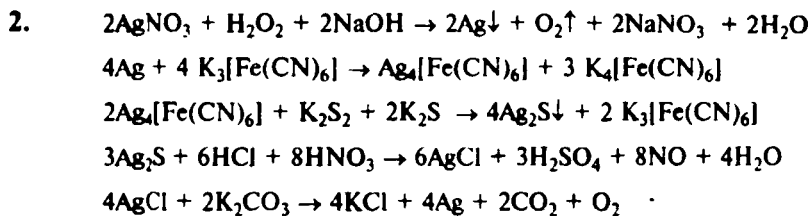
каустик —  $\text{NaOH}$ ,

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

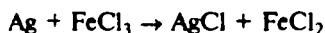
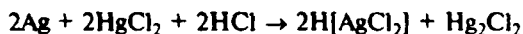
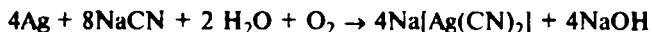
серная печень —  $\text{K}_2\text{S}_n$ ,

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

поташ —  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .



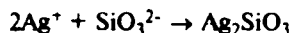
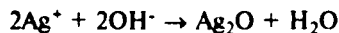
3. Например:



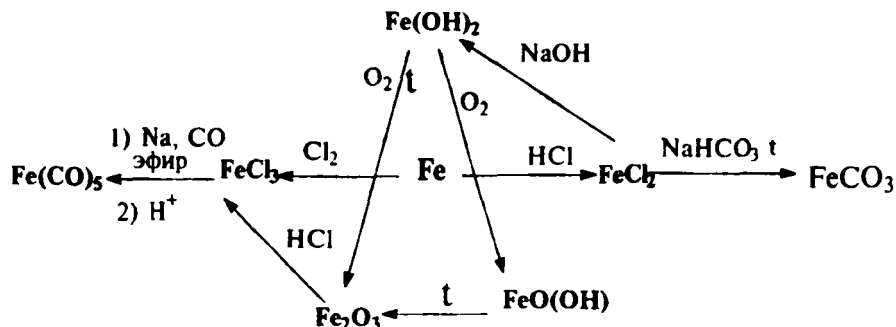
4. Среда водного раствора силиката сильно щелочная за счет гидролиза:

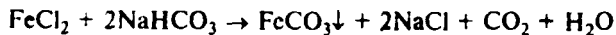
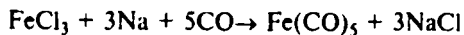
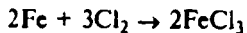
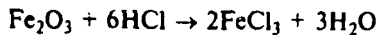
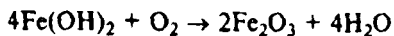
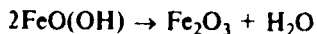
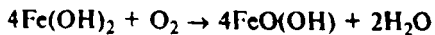
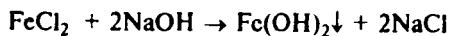


поэтому возможно образование не только силиката, но и оксида серебра (черный):

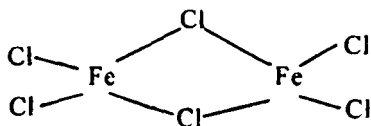
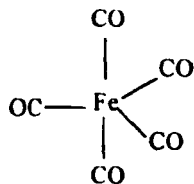


Задача 6. (Л.А. Бондарь)





2.  $\text{Fe(CO)}_5$ ,  $\text{FeCl}_3$  ( $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ ).



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

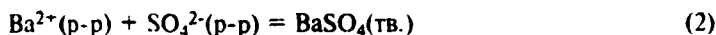
## Десятый класс

## Задача 1

1. В первом случае протекает реакция нейтрализации:



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



Количества  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  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: ( $c_{\text{p-ра}}$ )

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

Теплота, выделяющаяся при получении 1 моль  $\text{BaSO}_4$  в растворе, может быть определена как тепловой эффект реакции (2), т.е.

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

где  $C$  — аналитическая концентрация.

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

$$Q(\text{BaSO}_4) = 4200 \cdot 1,015 / 0,5 / 0,05 = 25200 \text{ Дж/моль.}$$

Можно рассчитать  $Q$  в явном виде, считая, что взяли по 1 л растворов  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ .

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

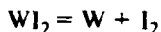
3. а) отличие теплоемкости раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  от теплоемкости чистой воды.  
 б) возможное образование ионных пар в растворах
4. 1л, поскольку при малых объемах:  
 а) необходимо учитывать теплоемкость термометра  
 б) трудно избежать быстрой потери тепла через стенки сосуда.
5. Нет, поскольку при использованных концентрациях серная кислота по второй ступени продиссоциирована не нацело, и измеренный в реакции  $\text{NaOH}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  тепловой эффект меньше теплового эффекта реакции  $\text{H}^+(\text{p-p}) + \text{OH}^-(\text{p-p}) = \text{H}_2\text{O}$ . (Часть энергии расходуется на диссоциацию  $\text{HSO}_4^-$  в ходе реакции).

## Задача 2. (Зазыбин А.Г.)

Галогениды вольфрама

А	Б	В	Г	Д	Е
$\text{Wl}_2$	$\text{WCl}_6$	$\text{WF}_6$	$\text{WF}_4$	$\text{WBr}_5$	$\text{WBr}_2$

А можно определить с помощью общей эрудиции (факт использования иода для продления срока службы ламп накаливания достаточно известен).  $\text{Wl}_2$  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 нагретую спираль  $\text{Wl}_2$  разлагается, снова возвращая вольфрам нити:



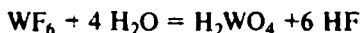
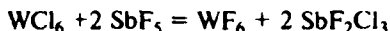
А можно определить и из пункта 10 (см. ниже).

Б – хлорид вольфрама, исходн 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  $\text{WO}_3$ . Таким образом Б – хлорид вольфрама (VI) –  $\text{WCl}_6$

Под действием фенола, очевидно, вольфрам теряет весь хлор, а фенол «кислый» протон (образуется 6 моль  $\text{HCl}$  на моль  $\text{WCl}_6$ .) Таким образом, красный осадок – гексафенолят вольфрама:



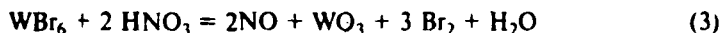
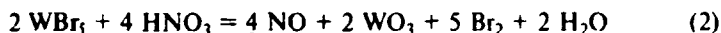
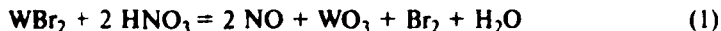
Галогенид *В* можно определить как из пункта 4, так и из пункта 5 (по тем же соображениям, что и вещество *Б*):



Поскольку у вольфрама (*В*) всего два галогенида, а также на основании п.6, *Г* –  $\text{WF}_4$  и уравнение его получения запишется

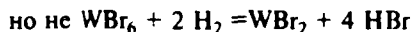
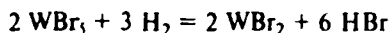


По данным пункта 7, *Д* – бромид вольфрама. У вольфрама три бромида. Исходя из представленных продуктов разложения *Д* концентрированной азотной кислотой нельзя сделать выбор в пользу того или иного бромида. Действительно, можно составить три уравнения:



Судя по данным пункта 9, *Е* – также бромид вольфрама, причем при гидролизе атомы водорода в молекуле воды частично восстанавливаются, следовательно атомы вольфрама должны окисляться до степени окисления +4 (в оксиде  $\text{WO}_2$ ). Этому условию удовлетворяет только  $\text{WBr}_2$ . *Е* – это  $\text{WBr}_2$ .

Значит *Д* – это  $\text{WBr}_3$  или  $\text{WBr}_6$ . Поскольку при получении *Е* из *Д*, расход водорода и образование  $\text{WBr}_2$  соотносятся как 3:2, то *Д* – это  $\text{WBr}_3$



Гидролиз *Е* запишется так:



Наконец, *А* может быть получен по схеме восстановлением *Б*



**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.

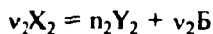
Получение вещества  $X_2$  проводят другим способом, и следовательно, это не нитрид и азид. Тогда логично предположить, что при нагревании  $X_3$  образуется смесь азота и угарного газа. Образование карбониллов металлов в указанных условиях не происходит.

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

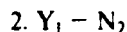
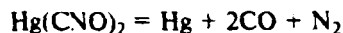
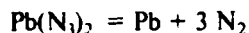
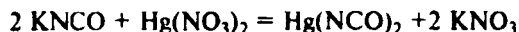
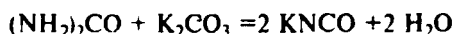
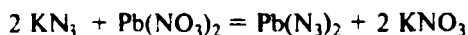
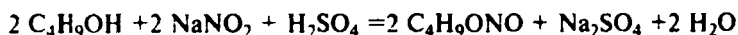
По атомным массам металлов подходит последняя колонка

A – Pb, B – Hg

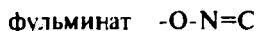
Вещество  $X_1$  — азид свинца, вещество  $X_2$  — цианат ртути, а вещество  $X_3$  — фульминат ртути, который является термически менее устойчивым, чем цианат.

$A - Pb$ ,  $B - Hg$ .  $X_1 - Pb(N_3)_2$ ,  $X_2 - Hg(NCO)_2$ ,  $X_3 - Hg(CNO)_2$

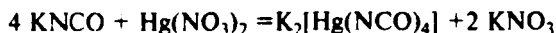
2. Реакции:



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

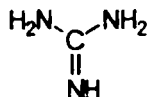


5. При прибавлении к раствору цианата калия раствора нитрата ртути первый получается в избытке и образуется комплексный анион

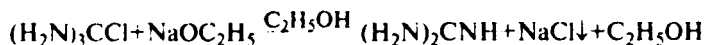
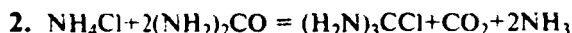


Задача 4. (Д.М. Жилин)

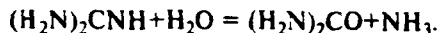
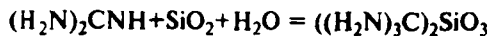
Ключ к решению — соотношение N:C в веществе X и его способность гидролизаться до мочевины и аммиака.



1. гуанидин

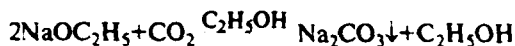




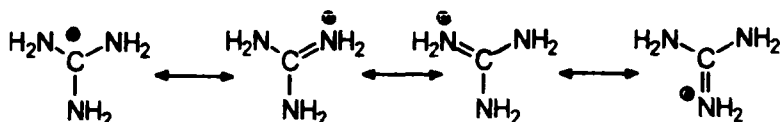


3. Тем, что при соотношении исходных веществ 1:3 в избытке остается растворимая в спирте мочевина. При соотношении 2:3 в избытке остается  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , нерастворимый в спирте.

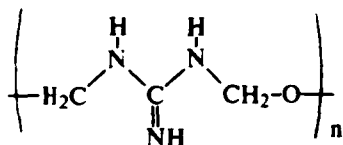
4. Например, пропусканием через раствор  $\text{CO}_2$ :



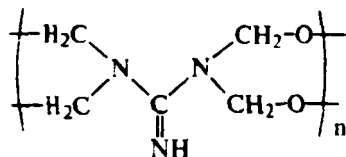
5. Делокализацией заряда по трем атомам азота:



6. При соотношении 1:2



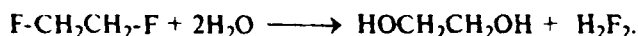
При соотношении 1:4



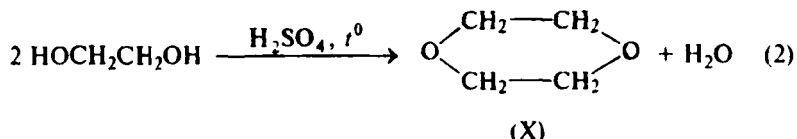
Различие в растворимости обусловлено тем, что в первом случае полимер цепной, а во втором — каркасный.

### Задача 5. (Чуранов С.С.)

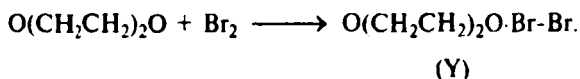
В 80 %-ной серной кислоте содержится 20% воды (мольное отношение  $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1:1,4$ ) которая может вызывать гидролиз галогенопроизводного:



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):

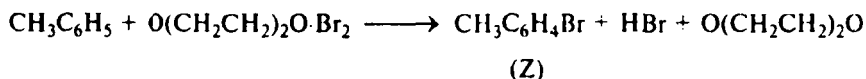


(описание свойств X соответствуют свойствам диоксана). При взаимодействии с бромом диоксан за счет свободной пары электронов атома кислорода образует молекулярный комплекс — диоксандибромид:



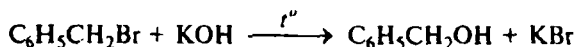
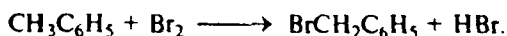
На 1 атом Br (80 а.е. массы) приходится 44 а.е. массы радикала, что соответствует группировкам  $\text{C}_3\text{H}_8$  или  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ . Формула  $\text{C}_3\text{H}_8\text{Br}$  невозможна, формула  $\text{C}_2\text{H}_4\text{OBr}$  должна быть удвоена —  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{Br}_2$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

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



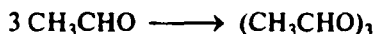
(большой размер электрофильного реагента затрудняет атаку в орто-положение). При повышении температуры молекулярный комплекс частично разлагается с выделением свободного брома, поэтому при повышенных температурах наряду с электрофильным бромированием в ядро и обра-

зованием п-бромтолуола параллельно протекает свободнорадикальное бромирование толуола в боковую цепь с образованием бензилбромид



(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 — паральдегид (жидкость с т.кип. около 140 °С, 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

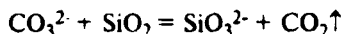


#### Задача 6. Решение (Д.М. Жилин)

При прокаливании вещества А в отсутствие  $\text{SiO}_2$  выделилось  $8,04/44 = 0,183$  ммоль  $\text{CO}_2$  и  $3,28/18 = 0,182$  ммоль  $\text{H}_2\text{O}$  (что соответствует 0,183 ммоль С и 0,364 ммоль Н). В присутствии  $\text{SiO}_2$  количество  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$  в отсутствие  $\text{SiO}_2$  связывается в карбонат щелочного или щелочноземельного металла (карбонаты других металлов при 800 °С разлагаются). Эта разница составляет  $0,243 - 0,183 = 0,06$  ммоль. В случае одновалентного металла на связывание 0,06 ммоль  $\text{CO}_2$  пойдет 0,12

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

SiO<sub>2</sub> регенерирует CO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> равно  $20/\overset{60}{15} = 0,333$  ммоль (т.о. SiO<sub>2</sub> дан в избытке).

Обозначим брутто формулу вещества А как C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub>Me<sub>m</sub> 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:

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

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 (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Na)<sub>n</sub>, либо (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>OK)<sub>n</sub>.

Вариант соединения, содержащего калий не подходит: количество связанного в карбонат CO<sub>2</sub> и карбоната металла (зола) 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<sub>3</sub>COONa.

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:

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

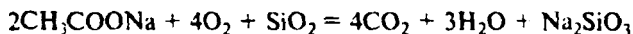
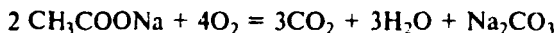
Как видно из таблицы, ни один из двухвалентных металлов не подходит.

Таким образом, вещество А – ацетат натрия ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ).

При  $40^\circ\text{C}$  ацетат натрия может образовать кристаллогидрат  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot k\text{H}_2\text{O}$ . Чтобы найти  $k$ , найдем соотношение Н:С в кристаллогидрате:  $H : C = 2 \cdot \frac{5,89}{18} : \frac{6,46}{44} = 0,654 : 0,147 = 9 : 2$ , 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 –  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , 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)

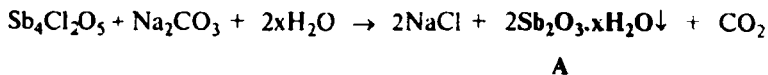
1. Установим простейшую формулу «алгаротова порошка».

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

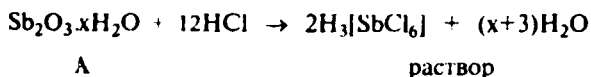
Поскольку в молекуле не может содержаться меньше одного атома хлора, то на 1 атом хлора получаем  $n_x : n_y : 1 = 76,37/0,313x : 12,52/0,313y : 1 = 244/x : 40/y : 1$

Принимая во внимание, что число атомов X и Y не может быть дробным 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  $80 \cdot$  а.е. элемента Y, что соответствует трем формулам:  $Sb_4Ca_2Cl_1$ ,  $Sb_4BrCl_2$  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.

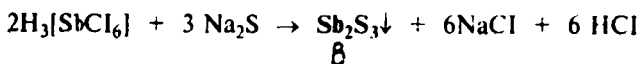
2. Описанные в условии задачи превращения отвечают следующим уравнениям:



Осадок А — амфотерный гидроксид сурьмы(III)



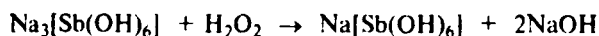
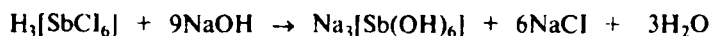
Первая часть раствора:



**В** — 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 тиаантимоната натрия

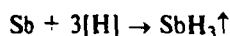
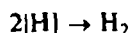
Вторая часть раствора:



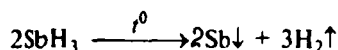
**С**

Выпадает осадок гексагидроксоантимоната натрия — качественная реакция на ион  $\text{Na}^+$ .

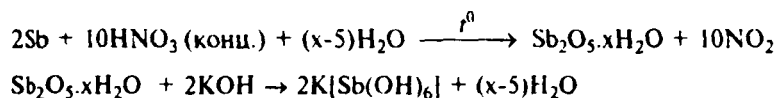
Третья часть раствора:



В реакции образования стибина  $\text{SbH}_3$  участвует атомарный водород. Газ Д представляет собой водород с примесью  $\text{SbH}_3$ .



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 трубки и растворимый в  $\text{KOH}$ :



### Задача 2. (А.А. Зайцев)

1.  $\text{B}_0$  получается при термическом разложении  $\text{A}_0$ , а также при действии на  $\text{A}_0$  кислоты. Логично предположить, что  $\text{B}_0$  — оксид, а  $\text{A}_0$  — соль соответствующей кислоты, ангидридом которой является  $\text{B}_0$ .

$\omega_3$  а  $\text{A}_0 = 0,6479$ , т.е.  $m_3$  в  $0,71\text{г } \text{A}_0 = 0,71 \cdot 0,6479 = 0,46\text{г}$ .  $m_3$  в  $0,58\text{г } \text{B}_0 = 0,46\text{г}$ .

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

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

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,  $\text{Э}=\text{W}$ ,  $\text{B}_0=\text{WO}_3$ ,  $\text{A}_0$  является солью типа  $\text{X}_n\text{WO}_3$ ,  $n=1,2$ .

$$M_{\text{A}_0} = \frac{184}{0,6479} = 284 \text{ г/моль} \quad n=1 \quad \text{X}=36 \text{ г/моль} \quad \text{—}$$

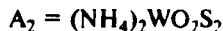
$$n=2 \quad \text{X}=18 \text{ г/моль} \quad \text{NH}_4$$



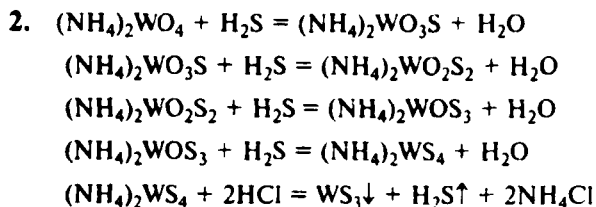
$M_{\text{A}_2} = 316 \text{ г/моль}$ , т.е. отличается от  $M_{\text{A}_0}$  на 32 г/моль, что соответствует замене 2 атомов кислорода на 2 атома серы, т.е.  $\text{A}_2=(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{S}_2$ .

$M_{\text{A}_4} = 348 \text{ г/моль}$ , т.е. в  $\text{A}_4$  4 атома кислорода заменены четырьмя

атомами серы. Итак:  $\text{A}_1 = (\text{NH}_4)_2\text{WO}_3\text{S}$



Тогда  $\text{B}_3 = \text{WS}_3$ , обжиг которого даст  $\text{WO}_3$ .

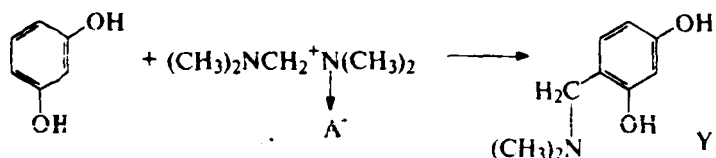




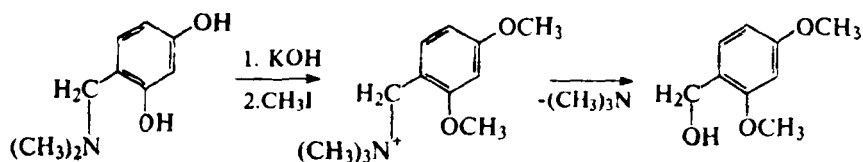


остальной массы вещества X и провести анализ целочисленных значений неопределенного уравнения  $12x + y + 14z + 16k = 37n$ .

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

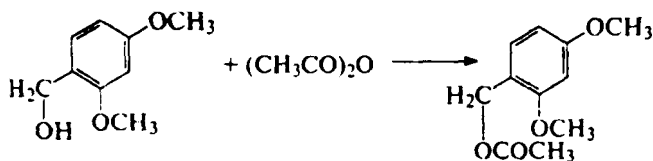


При согласованной ориентации двух гидроксильных групп в резорцине (положения 2 и 4) замещение протекает преимущественно по положению 4, т.к. при атаке электрофила по положению 2 возникают стерические препятствия. В щелочном растворе фенол Y превращается в фенолят, который алкилируется избытком иодистого 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 бензильного спирта:



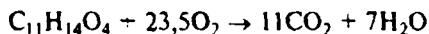
Z

По условию задачи Z ацилируется уксусным ангидридом по спиртовой группе, не содержит фенольных гидроксильных групп (нерастворим в разбавленном растворе щелочи) и не содержит азота (полное поглощение продуктов сгорания раствором щелочи):



А

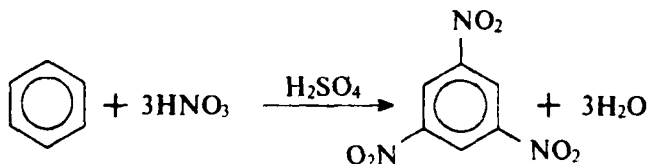
З



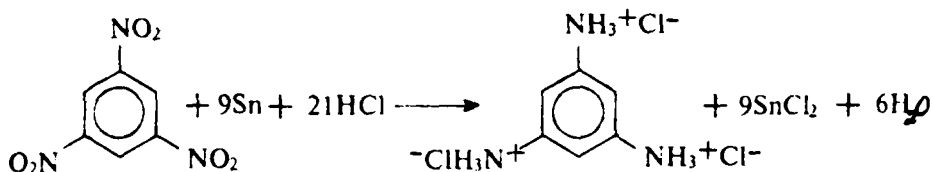
А

#### Задача 4. (А.Г. Зазыбин)

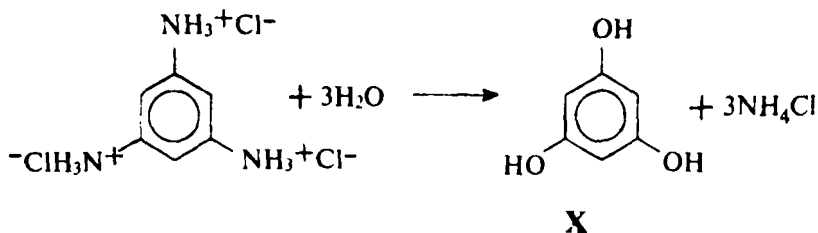
Нитрованием бензола азотной кислотой в присутствии серной кислоты можно получить моно-, ди- и тринитропроизводные бензола в зависимости от условий и времени проведения реакции (большее количество нитрогрупп в бензольное кольцо таким способом ввести невозможно). Условия, указанные в задании, являются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



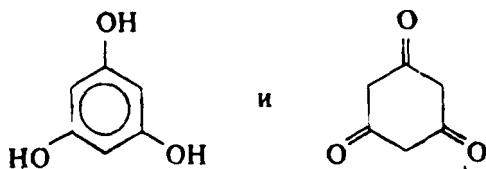
Замещение последовательно происходит в мета-положение, так как нитрогруппа — ориентант второго рода. Восстановление нитрогруппы осуществляется достаточно легко с образованием хлоридрата следующего состава:



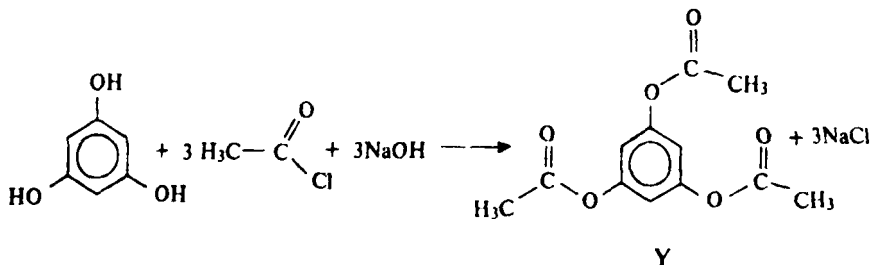
Гидролиз хлоргидрата триаминобензола проводят нагреванием его с раствором соляной кислоты (такой метод не применим в случае моноаминов бензола):



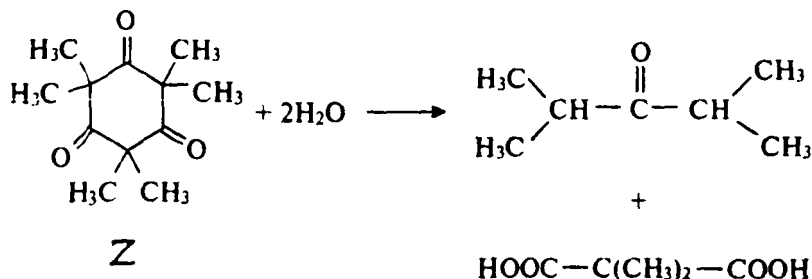
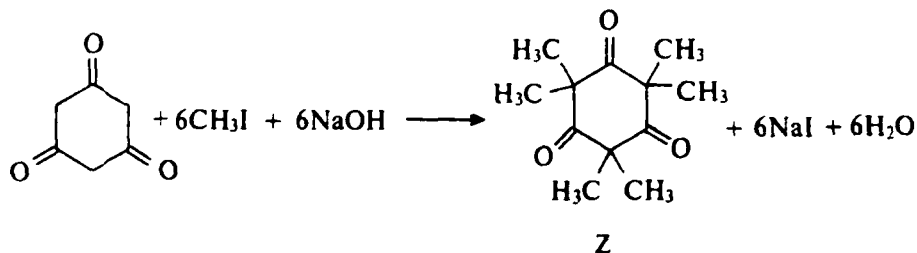
Вещество X — флороглюцин — является устойчивой ароматической формой циклогексатриона-1,3,5:



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



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

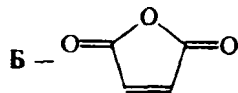


**Задача 5. (В.В. Космынин)**

1. C : H = 92,31/12 : 7,69/1 = 7,69 : 7,69 = 1 : 1; (CH)<sub>n</sub>

A — бензол (n=6), поскольку вступает и в реакцию окисления в присутствии V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, и в реакцию Фриделя-Крафтса.

A — бензол,



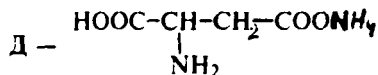
малеиновый ангидрид,

В — HOOC-HC=CH-COOH

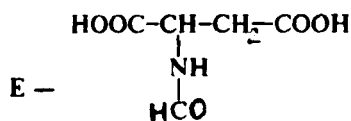
малеиновая кислота,

Г — HOOC-BrHC=CH<sub>2</sub>-COOH

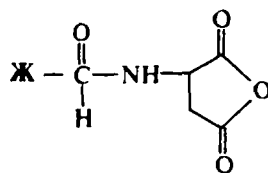
бромантарная кислота,



аспарагиновая кислота,



N-формиласпарагиновая к-та,



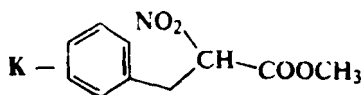
ангидрид N-формиласпарагиновой кислоты,

З — толуол,

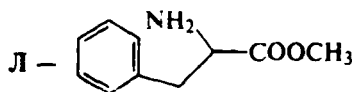
Заключительный этап



хлористый бензил.



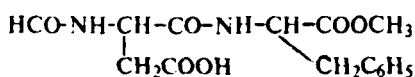
метиловый эфир 2-нитро-3-фенилпропановой кислоты.



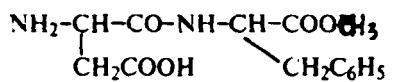
метиловый эфир фенилаланина.

Решения заданий теоретического тура

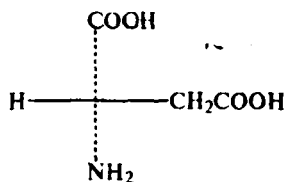
М — метиловый эфир N-формил-аспартилфенилаланина —



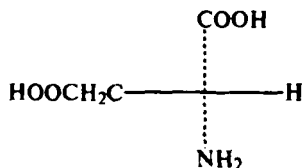
Н — метиловый эфир аспартил-фенилаланина —



2. Г, Д, Е, Ж, К, Л, М, Н.



S-изомер Д



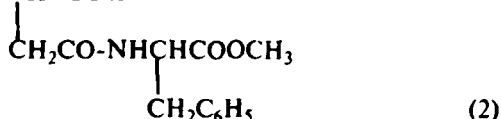
R-изомер Д

- Нет, поскольку все промежуточные вещества в предложенной схеме получаются в виде рацематов.
- Изомер, в котором остатки аспарагиновой кислоты и фенилаланина имеют L-конфигурацию, обладает сладким вкусом (в 200 раз слаще сахара) и может использоваться диабетиками в качестве заменителя сахара. Называется он «аспартам».

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



и  $HCO-NH-CH-COOH$



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

Ж из-за большего частичного положительного заряда на последнем по сравнению с углеродом  $\beta$ -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  $\text{O}_2$ , 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:

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

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~~ *мономера* кислородом.

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  $\text{NO} + \text{O}_2$  (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:  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ .



**ВСЕРОССИЙСКАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ОЛИМПИАДА  
ШКОЛЬНИКОВ**

**Пятый (заключительный) этап**

**Решения заданий теоретического тура  
по выбору**

**Рязань  
20-27 апреля 1999 г.**



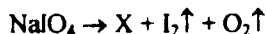
**Задача 1. (Ю.Н. Медведев)**

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

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

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

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



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

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

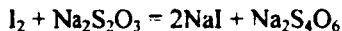
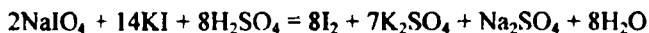
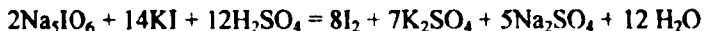
Разумный вариант состава продукта разложения —  $\text{Na}_5\text{IO}_6$  — ортопериодат натрия.



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

Пусть разложилось  $x$  моль  $\text{NaIO}_4$ , тогда  $v(\text{NaIO}_4) = 0,03 - x$  (моль),

$$v(\text{Na}_5\text{IO}_6) = x/5 \text{ (моль)}.$$



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

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

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

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

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

Итак, разложилось 0,02 моль  $\text{NaIO}_4$ , осталось его 0,01 моль, и образовалось  $0,02 : 5 = 0,004$  моль  $\text{Na}_5\text{IO}_6$ .

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

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

5. Перекристаллизовать  $\text{Na}_5\text{IO}_6$  из водного раствора невозможно, т.к. полностью замещенная соль пятиосновной йодной кислоты сильно гидролизуется в водном растворе и в осадок выпадет продукт гидролиза (к тому же — значительно менее растворимый)  $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$ :

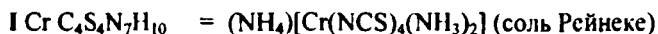


6. Получение:



Задача 2. (А.И. Жиров)

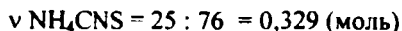
1.	I	X	15,5:52=0,298	29,2:14= 2,09	38,1:32= 1,19	3,0:1=3	14,3:12= 1,19
	X	:0,298	1	7	4	10,1	4
	II	X	13,8:52= 0,265	33,3:14 = 2,38	33,9:32 = 1,06	3,2:1 =3,2	12,7:12 = 1,33
	X	:0,265	1	8,98	4	12,1	5,02



2. +3

3. к.ч. = 6 ( $d^3$ ); октаэдр (шесть координированных атома азота).

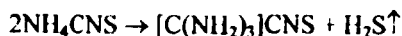
4. Геометрическая изомерия — цис- и транс-координированные молекулы аммиака в октаэдрической координационной сфере.



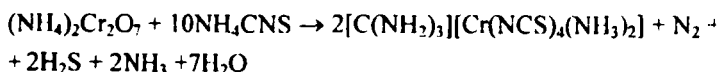
Мольное соотношение  $0,329 : 0,0169 = 19,5$

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

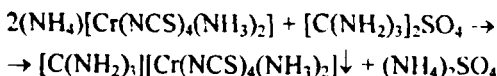
7. Образование гуанидиниевого катиона можно представить уравнением:



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 гуанидиния (например сульфат):



8. Азот (на стадии восстановления  $\text{Cr(VI)}$ ), сероводород (при образовании гуанидина), вода (температура синтеза  $150^\circ$ ). На первой стадии азот и вода, затем сероводород.

**Задача 3. (А.И. Жиров)**

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.

№	%В	%А	%А : %В	%А : %В : 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 А может быть шестивалентным (В - одновалентным), этот элемент должен находиться в VI-ой группе таблицы Д.И. Менделеева (S, Se, Te).

Тогда А - S, В - F ( $32 : 19 = 1,684$ ).

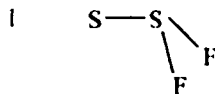
2. Соединения 1 и 2 — изомеры состава  $\text{S}_2\text{F}_2$  (в соединениях имеется связь S-S, хотя и различной длины), в соединении 1 оба атома фтора связаны с одним атомом серы (угол  $\text{FSF} = 92,5^\circ$ ), а в соединении 2 - с разными.

1 —  $\text{SSF}_2$ , 2 —  $\text{FSSF}$ .

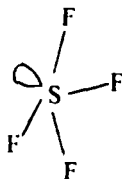
Соединения 3 и 4 - мономер и димер:  $\text{SF}_2$   $\text{S}_2\text{F}_4$  (связь S-S) -  $\text{F}_3\text{SSF}$ .

5 -  $\text{SF}_4$ ; 6 -  $\text{S}_2\text{F}_{10}$  ( $\text{F}_3\text{SSF}_3$ ); 7 -  $\text{SF}_6$ ; 8 -  $\text{SO}_2\text{F}_2$ ; X - O

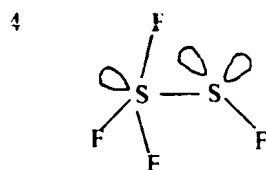
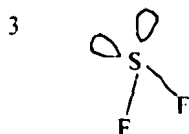
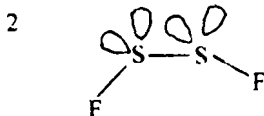
3.



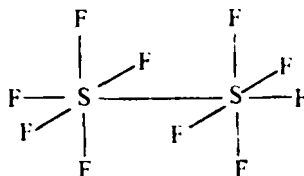
5



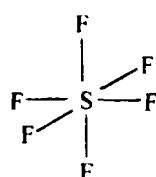
Заключительный этап



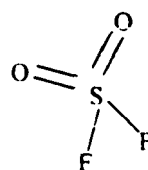
6



7

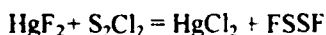
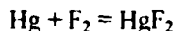
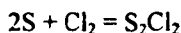


8



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.

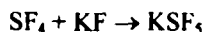
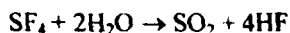
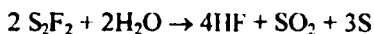
7. Наиболее химически инертным будет 7 —  $SF_6$ : высокое координационное число, отсутствие неподеленных электронных пар. Реакционными путями для  $SF_6$  могут быть: 1) внешнее радикальное воздействие (для радикалов, дающих прочную связь со фтором), 2) восстановительные реакции (присоединение электрона 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 жидком аммиаке.)

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 неполярная, малопрочная связь S - S, поэтому химическая реакционная способность этого соединения будет определяться возможностью образования радикалов  $SF_5$ .



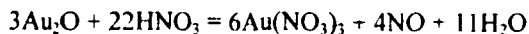
Сульфурилфторид (8) не имеет неподеленных пар, что обуславливает его значительную химическую инертность (взаимодействие с водой), но большой дипольный момент, малое координационное число (4), делают его более реакционноспособным чем  $SF_6$ .

#### 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.

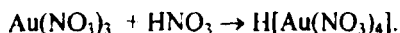
Массовая доля неизвестного элемента в исходном порошке составит  $122/127 \cdot 100\% = 96,1\%$ . Предположим, что исходный порошок - оксид какого-то элемента. Тогда молярная масса эквивалента этого элемента составит  $(96,1 \cdot 8)/3,9 = 197$  (г/моль), что отвечает одновалентному золоту. Тогда исходный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

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



Из  $127/410 = 0,31$  (ммоль)  $\text{Au}_2\text{O}$  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  $\text{Au}^{3+}$  характерно образование комплексных соединений, поэтому в высококонцентрированной кислоте возможна реакция:

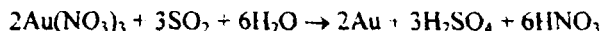
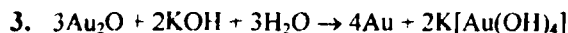


Проверим это предположение.

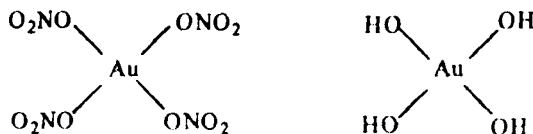
$$M(\text{Ю}) = 319/0,62 = 500 \text{ (г/моль)}.$$

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

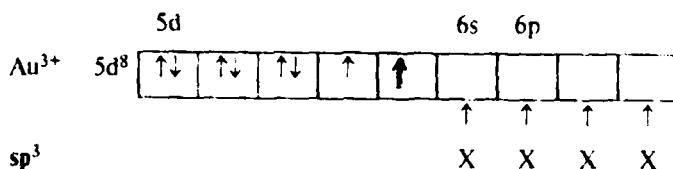
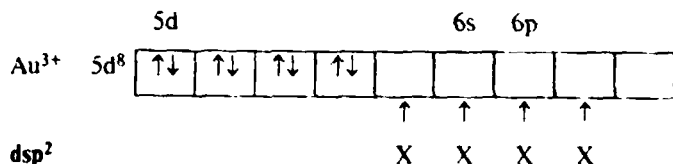
Итак, вещество **Ю** — это  $\text{H}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .



4. Комплексные соединения  $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$  и  $[\text{Au}(\text{NO}_2)_4]^-$  отвечают  $\text{dsp}^2$ -гибридизации атомных орбиталей золота и имеют плоскочетырёхугольное строение:



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





**Задача 5. (Д.А. Бондарь)**

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  $35^\circ\text{C}$  в интервале  $800 - 1000 \text{ см}^3$  соотносятся  $4367 : 2141 \approx 1 : 2,04$  (для исходной концентрации 10% и 5%, соответственно);  $4367 : 1446 \approx 1 : 3,02$  (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 (акваионы). 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:  $v_{\text{HCl}} = V_0 \text{HCl} - V_2 \text{H}_2$ ) 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 см<sup>3</sup>; при 35 °С - 1190, 1133, 1075 см<sup>3</sup>; при 55 °С - 1135, 1120, 1070 см<sup>3</sup>. разброс значений вполне укладывается в погрешность.

Из усредненного значения объема водорода — 1150 см<sup>3</sup> 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.

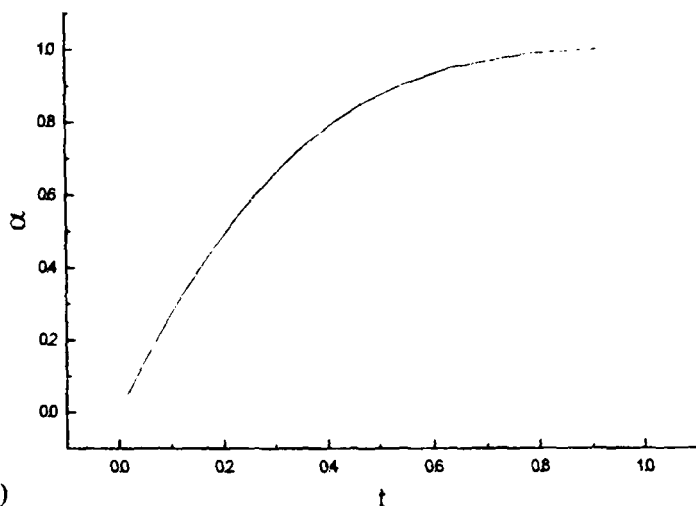
Объем одного шарика составляет 0,449 см<sup>3</sup>, масса — 3,20 г, количество цинка — 0,049 моль. Т.о. кислота бралась практически в стехиометрическом соотношении, необходимом для полного растворения шарика (в пределах погрешности сделанных оценок).

5. Можно выделить следующие стадии взаимодействия:

- 1)  $\text{H}^+ + e \rightarrow \text{H}$  (атомарный водород на поверхности металла)
- 2)  $2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$  (молекулярный водород на поверхности металла)
- 3)  $\text{H}_2_{\text{ад}} \rightarrow \text{H}_2$  (газ)

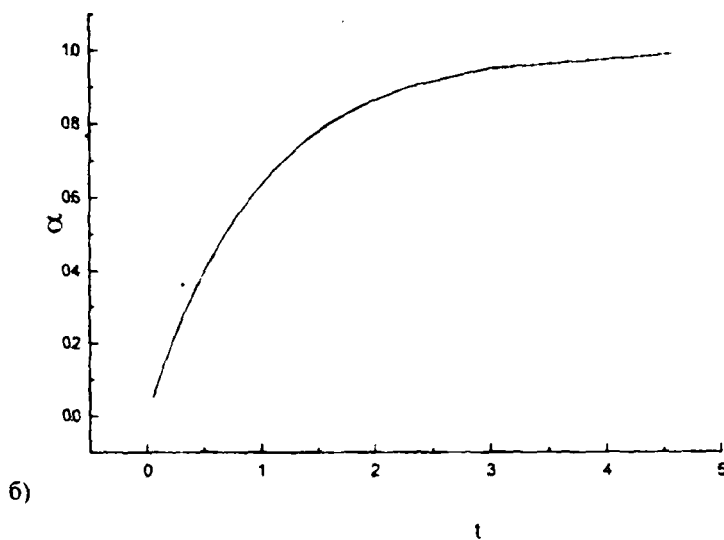
Полученным результатам (первому порядку по протонам) соответствует самая медленная (лимитирующая скорость всего процесса) 1) стадия.

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.



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

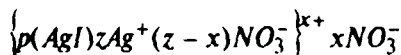
При избытке цинка скорость пропорциональна концентрации кислоты (протонов) в растворе.



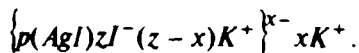
$$d\alpha/dt = k(1-\alpha); -\ln|1-\alpha| = kt$$

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

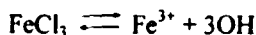
1. Коагуляция – процесс слипания частиц в коллоидных системах с образованием более крупных агрегатов. Это происходит вследствие реакции обмена, нейтрализации, комплексообразования и т. д. (между ионами коагулянтами и коллоидными частицами (гранулами)). Ион коагулянт должен быть противоположно заряжен 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:



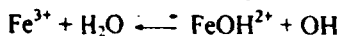
Во втором случае в избытке – иодид калия, потенциалопределяющий слой состоит из иодид ионов, следовательно, заряд коллоидных частиц – отрицательный, их коагуляцию вызывают катионы. Строение мицеллы:



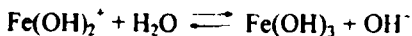
3. Во-первых, хлорид железа (III) диссоциирует на ионы:



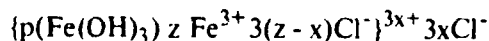
Затем начинается гидролиз по катиону:

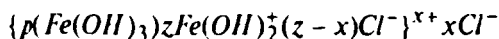
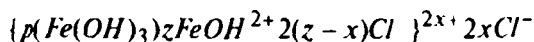


Т. к. процесс гидролиза эндотермический, при повышении температуры равновесие смещается вправо и гидролиз протекает практически до конца:

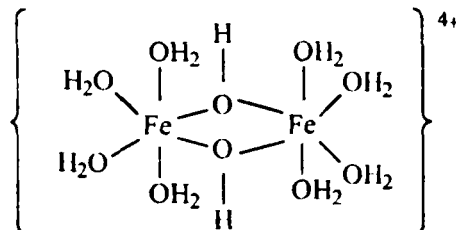


Следовательно, агрегатом в коллоидной частице будет  $Fe(OH)_3$ , а на его поверхности могут адсорбироваться как ионы  $Fe^{3+}$ , так и продукты гидролиза ( $FeOH^{2+}$ ,  $Fe(OH)_2^+$ ).



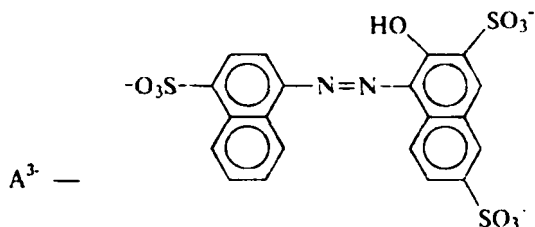


В ходе гидролиза также получается биядерный комплекс состава:



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

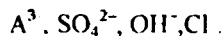
4. В промывных водах от амарана присутствуют следующие ионы-коагулянты:  $SO_4^{2-}$ ,  $OH^{-}$  (щелочная среда),  $Cl^{-}$  и ион  $A^{3+}$ , получившийся из красителя:



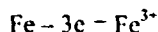
Соотношение пороговых концентраций ионов коагулянтов в зависимости от зарядов будет следующим:

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

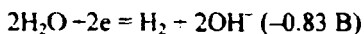
Для коагуляции требуется наименьшая концентрация ионов  $A^{3+}$  и наибольшая концентрация ионов  $OH^{-}$  и  $Cl^{-}$ , следовательно, анионы должны быть расположены в следующий ряд по уменьшению их коагулирующего действия:



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 слабнокислый, 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:

$$[\text{Sb}^{3+}] = \frac{\text{ПР}_1}{[\text{OH}^-]^3} = \frac{\text{ПР}_1}{K_w^3} \cdot [\text{H}^+]^3$$

$$[\text{SbO}^+] = \frac{\text{ПР}_2}{[\text{OH}^-]} = \frac{\text{ПР}_2}{K_w} \cdot [\text{H}^+]$$

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

$$3 \cdot \frac{\text{ПР}_1}{K_w^3} \cdot [\text{H}^+]^3 + \frac{\text{ПР}_2}{K_w} \cdot [\text{H}^+] + [\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + \frac{\text{ПР}_3}{[\text{H}^+]}$$

$$3 \cdot \frac{\text{ПР}_1}{K_w^3} \cdot [\text{H}^+]^4 + \left( \frac{\text{ПР}_2}{K_w} + 1 \right) \cdot [\text{H}^+]^2 - (K_w + \text{ПР}_3) = 0$$

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

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

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

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

$$[Sb^{3+}] = \frac{PR_1}{K_w^3} \cdot [H^+]^3 = \frac{4 \cdot 10^{-42}}{1 \cdot 10^{-42}} \cdot (1,14 \cdot 10^{-6})^3 = 5,93 \cdot 10^{-18} \text{ (моль/л)}$$

$$[SbO^+] = \frac{PR_2}{K_w} \cdot [H^+] = \frac{7,9 \cdot 10^{-18}}{1 \cdot 10^{-14}} \cdot 1,14 \cdot 10^{-6} = 9,01 \cdot 10^{-10} \text{ (моль/л)}$$

$$[H_2SbO_3] = \frac{PR_3}{[H^+]} = \frac{1,3 \cdot 10^{-12}}{1,14 \cdot 10^{-6}} = 1,14 \cdot 10^{-6} \text{ (моль/л)}$$

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

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

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

$$[Sb^{3+}] = \frac{PR_1}{K_w^3} \cdot [H^+]^3 = \frac{4 \cdot 10^{-42}}{1 \cdot 10^{-42}} \cdot (1,8 \cdot 10^{-5})^3 = 2,33 \cdot 10^{-14} \text{ (моль/л)}$$

$$[SbO^+] = \frac{PR_2}{K_w} \cdot [H^+] = \frac{7,9 \cdot 10^{-18}}{1 \cdot 10^{-14}} \cdot 1,8 \cdot 10^{-5} = 1,42 \cdot 10^{-8} \text{ (моль/л)}$$

$$[H_2SbO_3] = \frac{PR_3}{[H^+]} = \frac{1,3 \cdot 10^{-12}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 7,22 \cdot 10^{-8} \text{ (моль/л)}$$

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

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

3. Минимальная растворимость  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  соответствует минимуму суммы:

$$\Sigma = [\text{Sb}^{3+}] + [\text{SbO}^+] + [\text{H}_2\text{SbO}_3^-] = \frac{\text{ПП}_1}{K_w^3} \cdot [\text{H}^+]^3 + \frac{\text{ПП}_2}{K_w} \cdot [\text{H}^+] + \frac{\text{ПП}_3}{[\text{H}^+]},$$

$$\frac{d\Sigma}{d[\text{H}^+]} = 3 \frac{\text{ПП}_1}{K_w^3} \cdot [\text{H}^+]^2 + \frac{\text{ПП}_2}{K_w} - \frac{\text{ПП}_3}{[\text{H}^+]^2} = 0,$$

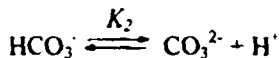
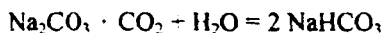
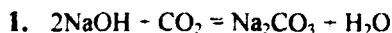
$$12 \cdot [\text{H}^+]^4 + 7,9 \cdot 10^{-4} \cdot [\text{H}^+]^2 - 1,3 \cdot 10^{-12} = 0,$$

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

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

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

**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  $\text{pH}$  раствора  $< \text{p}K_2$ , но больше, чем  $\text{pH}$  в 0,2 М  $\text{NaHCO}_3$ , можно утверждать, что в растворе присутствует смесь  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ .

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

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

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

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

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

$$\nu(\text{CO}_2) = 0,18 \text{ моль}$$

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

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

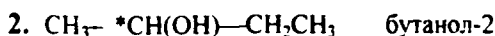
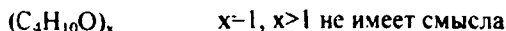
$$m(\text{C}) = 0,18 \cdot 12 = 2,16 \text{ г}$$

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

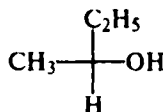
$$m(\text{O}) = 3,33 - 2,16 - 0,45 = 0,72 \text{ г}$$



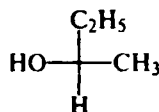
$$v(C) : v(H) : v(O) = \frac{2,16}{12} : \frac{0,45}{1} : \frac{0,72}{16} = 0,18 : 0,45 : 0,045 = 4 : 10 : 1$$



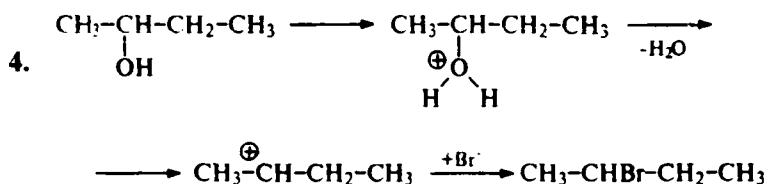
3.



S-изомер

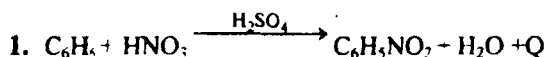


R-изомер



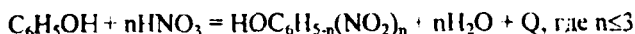
5. Поскольку механизм реакции предусматривает образование плоского карбокатиона, то образуется рацемическая смесь R- и S-изомеров 2-бромбутана, которая не проявляет оптической активности.

### Задача 9



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

- Чтобы повысить выход нитробензола и снизить выход ди- и тринитропроизводных.
- Для охлаждения и уменьшения концентрации  $NO_2^+$ -катиона, с целью предотвращения образования динитробензола..
- В нитробензоле может присутствовать растворенная серная кислота, динитробензол и нитрофенолы.
- Пока мешалка не работала, бензол и нитрующая смесь расслоились. Включение мешалки вызвало резкое перемешивание бензола и кислоты, что привело к резкому ускорению экзотермического процесса.
- Некоторые возможные реакции при повышенных температурах:  
 $4HNO_3 = 2H_2O + 4NO_2 + O_2 + Q$



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, каковой 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 С : Н в соединении С:

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

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

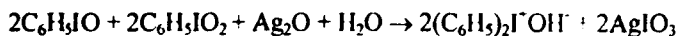
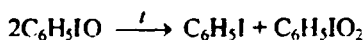
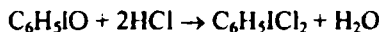
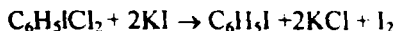
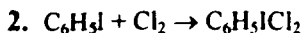
$$\text{Найдем } x: \frac{72}{204 + 16x} = 0,305, \text{ откуда } x = 2.$$

Тогда С — это  $\text{C}_6\text{H}_5\text{IO}_2$ , В —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{IO}$ , а вещество А, очевидно,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{ICl}_2$ .

**Е** — ионное соединение, причем анион может быть только  $\text{Cl}^-$  или  $\text{I}^-$  (продукты распада содержат только C, H, Cl, I). Тогда **Е** имеет формулу  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NaI}']\text{NaI}'$ . Тогда **Д** —  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{I}']\text{OH}^-$ , и **Е** —  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{I}']\text{Cl}^-$ .

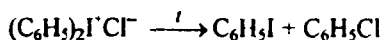
**А** —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ICl}_2$ , **В** —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{IO}$ , **С** —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{IO}_2$ , **Д** —  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{I}^+\text{OH}^-$

**Е** —  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{I}^+\text{Cl}^-$

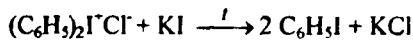


**Д**

**Е**

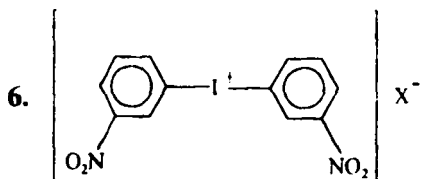
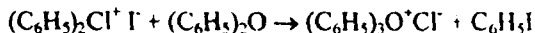
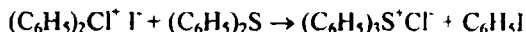
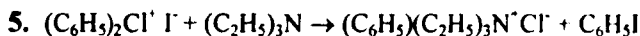
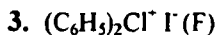


**Е**

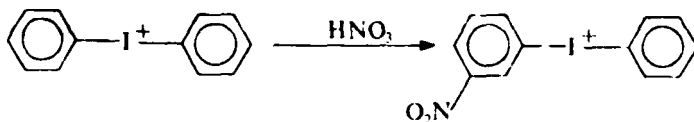


**Е**

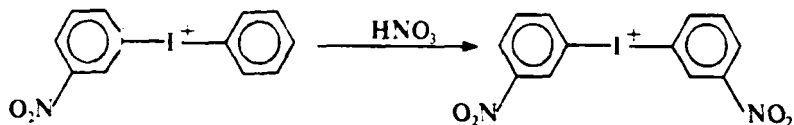
**В** — иодозобензол, **С** — иодобензол, **Е** — хлорид дифенилиодония



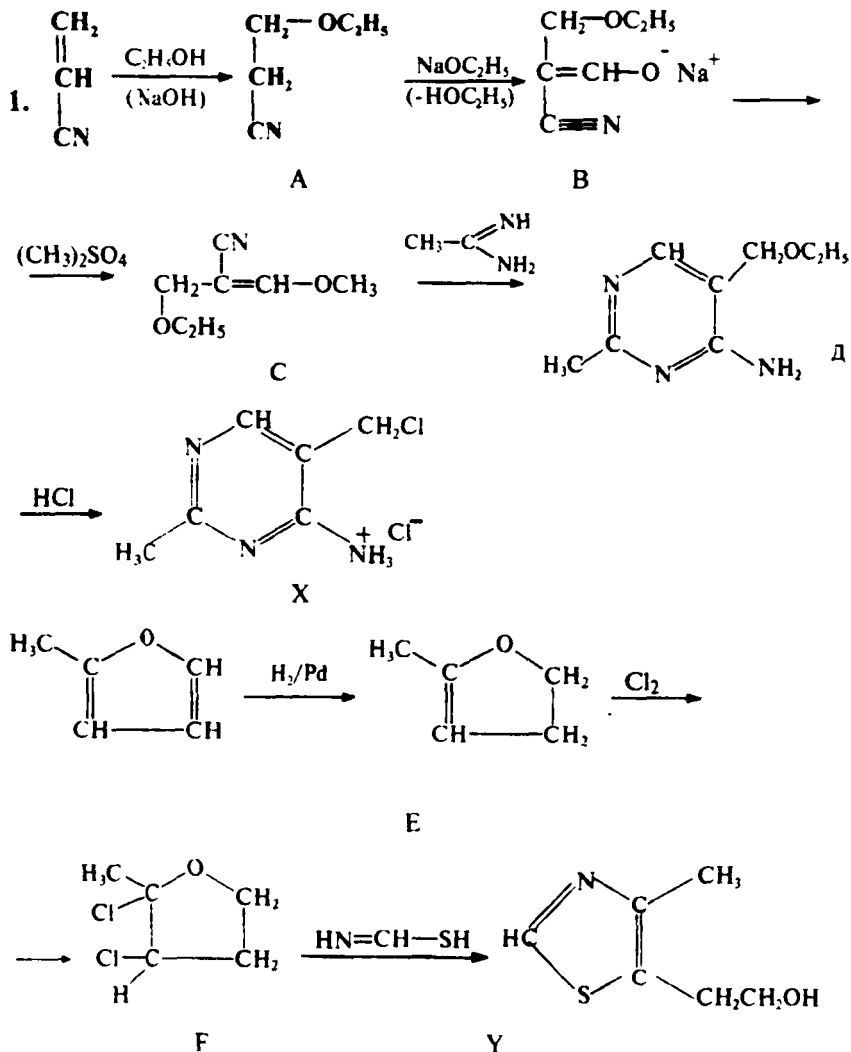
$\text{PhI}^+$  — ориентант 2 рода, поэтому первоначально образуется мета-замещенное мононитропроизводное:



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



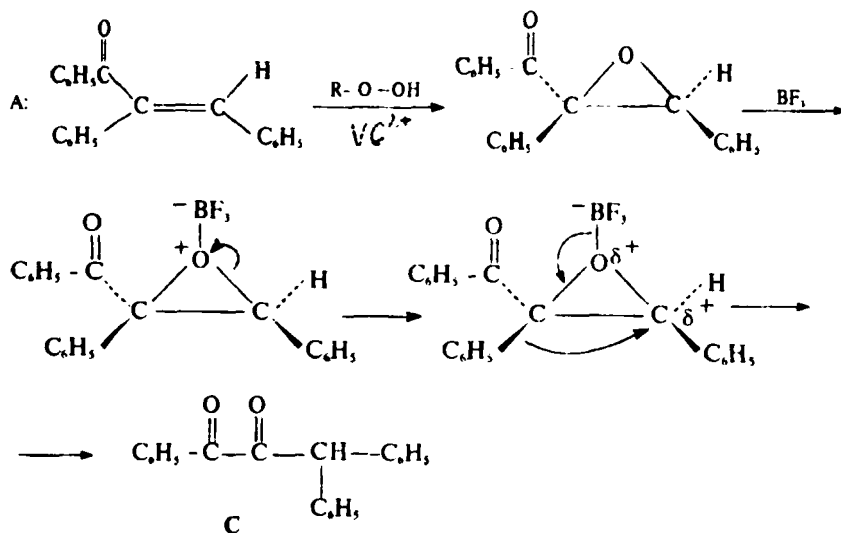
Задача 11. (А.А. Сибиркин)



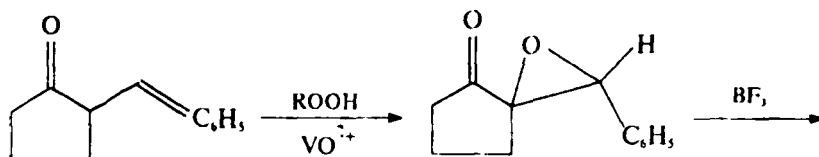
2. Каждая новая стадия синтеза в цепочке приводит к неизбежной потере вещества за счет неполноты протекания реакции и трудностей выделения продукта. В разветвленном синтезе сложные фрагменты используются только на одной стадии.

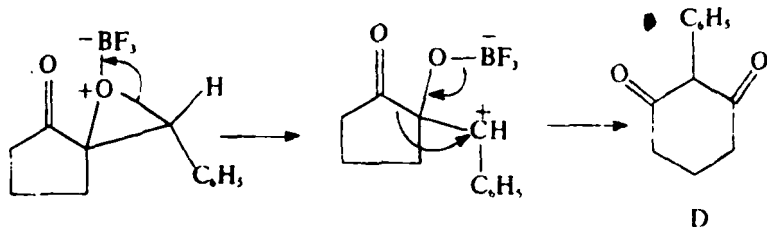
**Задача 12. (М.Д. Решетова)**

Под действием кислот Льюиса (в данном случае  $\text{BF}_3$ ) 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  $\alpha$ -дикетона С, который с избытком гидроксиламина превращается в аналог глиоксима — аналитический реагент на ионы переходных металлов (наиболее характерна реакция с  $\text{Ni}^{2+}$ ). В случае В мигрирует ацильная группа с образованием циклического  $\beta$ -дикетона D — его производное с гидроксиламином не образует стабильных комплексов с металлами.



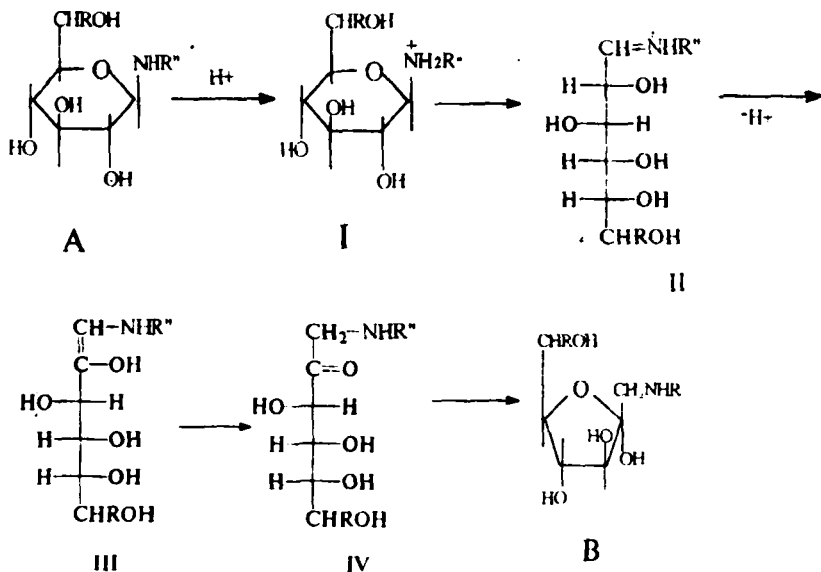
В (один из возможных путей решения):



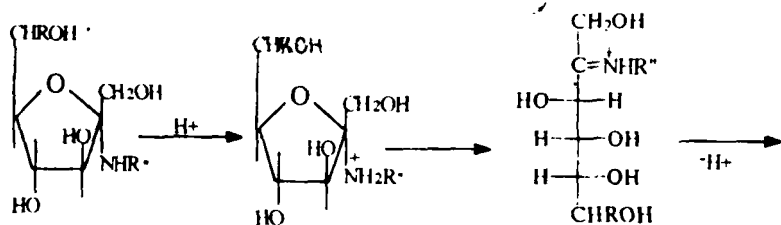


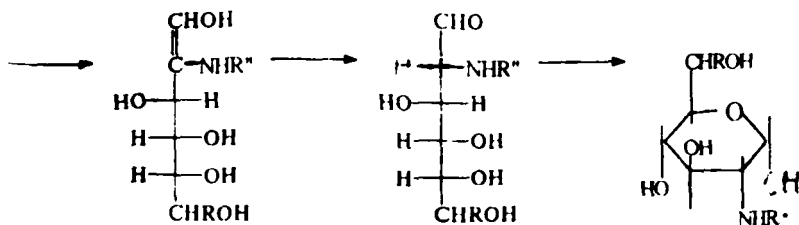
**Задача 13. (П.А. Трошин)**

**1. Механизм перегруппировки Амалори.**



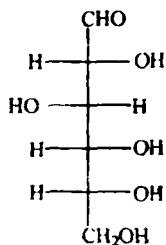
**2. Механизм ретроперегруппировки Амалори:**



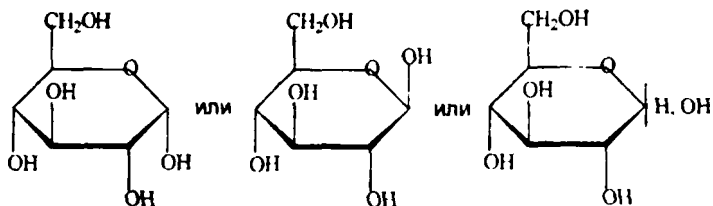


### Задача 14

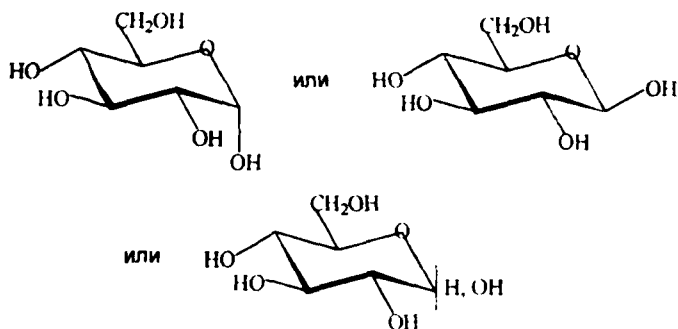
#### 1. Проекция Фишера



#### Проекция Хеурса

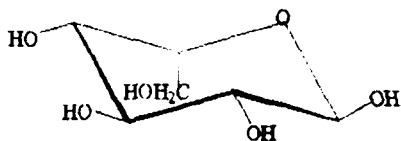
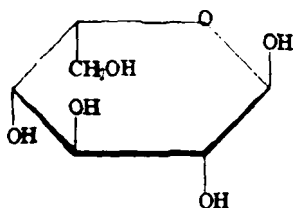


#### Конформационная формула



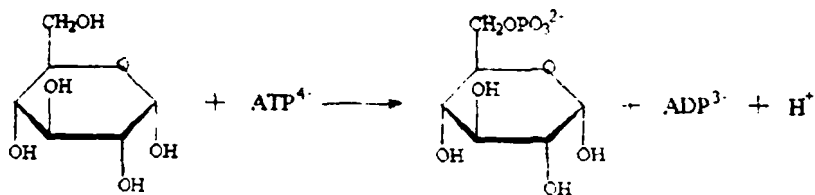
2.

или

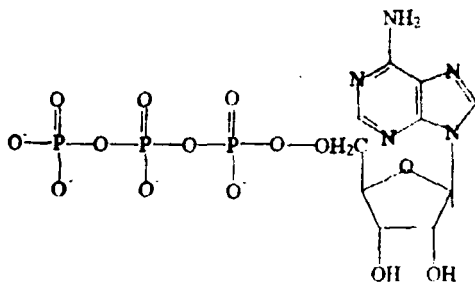


Аномерия (существование  $\alpha$  и  $\beta$ -изомеров) возможна только для циклической формы углевода. Поэтому  $\beta$ -L-глюкозу можно изобразить либо в проекции Хеурса, либо при помощи конформационной формулы. Проекция Фишера для этих целей не подходит.

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



Также можно записать данную реакцию, используя структурные формулы  $ATP^{4-}$  и  $ADP^{3-}$  (в качестве примера ниже приведена структурная формула  $ATP^{4-}$ )



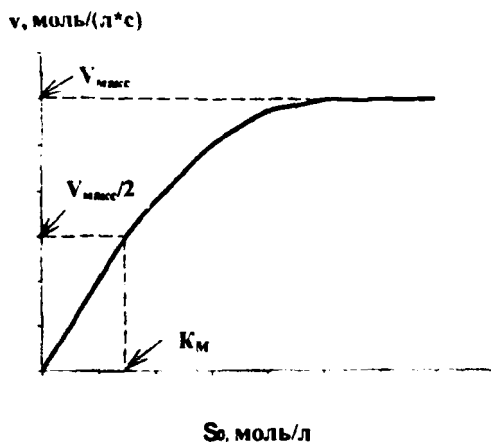
4.  $ATP^{4-}$

5.  $ATP^{4-}$

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,  $\text{моль}/\text{л}$

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 *орто*-водорода

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

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

$$\frac{d[H]}{dt} = 0 = 2k_1 [n-H_2] \cdot [M] - 2k_{-1} [H]^2 [M],$$

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 H, а в реакции получения *орто*-водорода общее число атомов H не изменяется, поэтому данная реакция не вносит вклад в  $d[H]/dt$ .

Концентрация атомарного водорода выражается через концентрацию

*пара*-водорода следующим образом: 
$$[H] = \sqrt{\frac{k_1 \cdot [n-H_2]}{k_{-1}}}.$$

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

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

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:

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

Концентрацию атомарного водорода можно найти из условия постоянства его концентрации:

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

(по условию, скорость реакции фотодиссоциации зависит только от интенсивности поглощенного света;  $\phi$  — коэффициент пропорциональности), откуда следует, что концентрация атомарного водорода пропорциональна  $I^{1/2}$ :  $[\text{H}] = \sqrt{\frac{\phi}{k_{-1}}} I$ . 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  $\text{H}_2$  поглощает свет с гораздо более короткой длиной волны — около 110 нм.)

4. Примеры катализаторов, адсорбирующих молекулярный водород, — никель и активированный уголь. Примеры парамагнитных катализаторов —  $\text{O}_2$  или  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

