

Международная олимпиада школьников «Туймаада»

ЗАДАНИЯ ПО ХИМИИ

(Часть I)

1994-2005

Якутск, 2017

УДК 54(075.3)
ББК 24я72

Авторы-составители:

Соколова Марина Дмитриевна,
Спиридонов Александр Михайлович,
Иванова Зинаида Степановна,
Игнатьева Лидия Афанасьевна

Редактор:

Охлопкова Айталиа Алексеевна

ISBN 978-5-9909246-0-4

ISBN 978-5-9909246-1-1

3-15

Задания по химии / Междунар. олимпиада школьников «Туймаада»; [авт.-сост.: М.Д. Соколова, А.М. Спиридонов, З.С. Иванова, Л.А. Игнатьева; ред. А. А. Охлопкова]. - Якутск: Изд-во ГАУ ДО РС(Я) «Малая академия наук», 2017.

Ч. 1: (1994-2005). - 2017. - 128 с.

Агентство СІР НБР Саха

В первой части этой книги собраны задания и решения по химии Международной олимпиады школьников «Туймаада» с 1994 по 2005 год. Это плод многолетних трудов большого коллектива авторов. Читателям предоставляется возможность охватить целиком систему заданий олимпиады.

Сборник будет полезен всем, кто так или иначе соприкасается с олимпиадами по химии - школьникам, учителям, студентам, преподавателям ВУЗов и ССУЗов.

УДК 54(075.3)
ББК 24я72

© ГАУ ДО РС(Я) «Малая академия наук РС(Я)»
© АОУ РС (Я) ДПО ИРОиПК

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРОВ

Развитие кадрового потенциала для Республики Саха (Якутия) по химии начинается со школьной среды. Предметные олимпиады школьников являются неотъемлемой инновационной составляющей образования не только в нашей республике, но и в целом России. Олимпиада на всех ее этапах – творческая и наиболее результативная система выявления одаренных детей, и их ориентация в выборе специальности.

Ежегодно в течение 20 лет в Республике Саха (Якутия) проходит Международная олимпиада школьников по математике, физике, химии и информатике «Туймаада». Главными организаторами являются Министерство образования Республики Саха (Якутия), Физико-математический форум «Ленский край», Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, которые задействуют весь свой потенциал для успешного проведения этого конкурса «умов» юных дарований.

Проведение международной олимпиады школьников «Туймаада», как и любого другого крупномасштабного мероприятия включает не только организацию, методическое обеспечение, разработку оригинальных авторских задач, но прежде всего, поиск и отбор одаренных учащихся, привлечение их к участию в олимпиадах и направленная подготовка непосредственно к конкурсу.

В этой книге представлены все химические задания теоретического и экспериментального туров Международной олимпиады школьников по математике, физике, информатике, химии «Туймаада» за 20 лет.

Читателям представляется возможность охватить целиком систему заданий по химии международной олимпиады «Туймаада».

Огромную лепту при организации этой олимпиады и разработке авторских задач по химии внесли практически все преподаватели химического отделения Якутского государственного университета (в настоящее время Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова): профессора кафедры высокомолекулярных соединений и органической химии СВФУ, д.т.н. М.Д. Соколова, д.т.н. А.А. Охлопкова; доценты кафедры общей, аналитической и физической химии, к.х.н. Л.А. Игнатьева, к.х.н. А.С. Шарина, к.п.н. В.В. Анышакова, к.х.н. В. В. Могилева, к.х.н. О. Н. Мордосова; доценты кафедры высокомолекулярных соединений и органической химии к.х.н. Н.В. Егоров, к.х.н. З.С. Иванова, к.т.н. Т.С. Стручкова; ст. преподаватели каф. общей, аналитической и физической химии П.Е. Колесова, Н.П. Ноговицына, А.В. Степанова, Г.Н. Андреев; профессор кафедры биохимии и биотехнологии, д.б.н., Б.М. Кершенгольц, доценты кафедры биохимии и биотехнологии, к.б.н. А.А. Шеин и к.б.н. Е.С. Хлебный, профессор кафедры методики преподавания биологии, географии, химии, д.п.н. К.Е. Егорова, доценты и аспиранты А.А. Христофорова, А.Г. Парникова, аспирант МГУ И.А. Игнатьев.

Для успешного проведения олимпиад различного уровня, в том числе и международной олимпиады «Туймаада» заключен Договор о сотрудничестве между Физико-математическим форумом «Ленский край», химическим отделением СВФУ и химическим факультетом МГУ им. М.В. Ломоносова. В рамках этого Договора ведущие преподаватели химического факультета проводили учебно-тренировочные сборы школьников РС(Я) и принимали самое активное участие в разработке химических заданий, которые также вошли в этот сборник. Это профессора, д.х.н. Мажуга А.Г., д.х.н. В.В. Еремин, доценты к.х.н. Антипин Р.Л., к.х.н. Трушков И.В., О.В. Архангельская, И.В. Тюльков.

Отрадно, что в последнее время большую лепту при составлении заданий вносят победители и призеры химических олимпиад прошлых лет (Шаройко В.В., Аньшаков В.И., Спиридонов А.М., Кузнецов А.А., Никифоров Л.А., Иванов Ф.А., Емельянов Г.П. Голиков А.Н., Макаров М.М. и др.).

Уровень заданий теоретического и экспериментального туров по химии достаточно сложный, авторы охватывают все современные аспекты химии, имеются задания, касающиеся исторических экскурсов, мировых открытий, химических загадок и казусов, методов химического анализа, экологических проблем.

Уникальный методический материал, собранный в данной книге, будет полезен не только будущим участникам Международной олимпиады, но и всем, кто так или иначе соприкасается с замечательной наукой химией: школьникам, учителям, преподавателям вузов, методическим работникам, научным сотрудникам.

Надеемся, что данный сборник послужит путеводной звездой при выборе специальности для молодого исследователя.

Туймаада-1994

Задачи

Теоретический тур

1 В рекламном проспекте одной из фирм говорится: «В производстве интегральных схем мы используем полупроводники АВ-типа, синтезируемые непосредственно из паров вещества X и Y на нагретой поверхности кремниевой подложки. Тип проводимости полупроводников задаётся поворотом вентиля газораспределительного устройства. Применяемые вещества обладают весьма неприятными свойствами, но газ, выходящий из установки, содержит в основном метан».

Известно, что относительные плотности по воздуху паров соединений X и Y равны соответственно 3,96 и 2,69. При сжигании в избытке кислорода по 100 г соединений X и Y образуется соответственно 70,6 и 34,6 мг воды, а в случае вещества X — также углекислый газ.

1. Установите формулы веществ X и Y и напишите уравнение реакции между ними.

2. Объясните, на чём основано регулирование типа проводимости в полупроводнике АВ.

2 Мочевина, или карбамид, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ применяется как азотное удобрение и как кормовая добавка. В промышленности карбамид получают по реакции А. И. Базарова из аммиака и углекислого газа. Известно, что эта реакция обратима, в присутствии кислот сдвигается влево, поэтому сточные воды производства содержат аммиак.

1. Предложите оптимальный способ очистки сточных вод.

2. Приведите уравнение соответствующих химических реакций и вычислите, сколько исходных компонентов необходимо для получения 1 т карбамида.

3. Объясните, почему газовую смесь $\text{NH}_3 + \text{CO}_2$ выводят из колонны синтеза карбамида с такой скоростью, что реакционная система не успевает прийти к равновесному состоянию.

3 Смесь 2 г метилформиата, 3 г метилпропионата и 1,5 г ацетальдегида обработали избытком аммиачного раствора оксида серебра. Отделив образовавшийся твёрдый осадок (при 100%-м выходе), оставшуюся смесь обработали водным раствором минеральной кислоты.

Рассчитайте массу осадка и карбоксилсодержащих соединений в отдельности после гидролиза (при выходе 60 %).

4 Во сколько раз увеличится скорость реакции (реакция $A + 2B \rightarrow C$ одностадийная) при увеличении давления в системе в три раза и одновременном повышении температуры на 40 °С. Реагирующие вещества — газы.

Температурный коэффициент реакции равен 2.

Экспериментальный тур

1 (Определение химической формулы кристаллогидрата карбоната натрия, подвергшегося частичной дегидратации.) Определите химическую формулу кристаллогидрата, используя выданные вам реактивы и оборудование.

Методика эксперимента

В бюретку налейте стандартный раствор соляной кислоты. С помощью пипетки Мора в колбу для титрования перенесите порцию анализируемого раствора. Не забудьте добавить несколько капель индикатора, а при титровании перемешивать содержимое колбы круговыми движениями кисти руки. Операцию титрования проделайте несколько раз до получения трёх сходящихся результатов, значения объёма раствора кислоты, затраченного на титрование, занесите в таблицу. По окончании эксперимента займитесь расчётами. Следует учесть, что масса навески, которая была взята для приготовления 100,0 мл раствора, равна 1,4307 г.

2 (Обнаружение аминокислот.) На полоске фильтровальной бумаги (4,5 × 1 см) проведите линию старта на расстоянии 7–8 мм от нижнего края и капилляром нанесите исследуемый раствор смеси α -аминокислот и контрольный раствор, содержащий смесь лейцина (K_d 0,5) и триптофана (K_d 0,4) (смесь «свидетелей»). Пятна наносимых растворов (в диаметре не более 2 мм) расположите на расстоянии 3 мм друг от друга. После высыхания пятен полоску бумаги поместите в пенициллиновую склянку с 1 мл элюента бутанол — уксусная кислота — вода (4 : 1 : 5) и закройте пробкой. Полоска не должна касаться стенок склянки во избежание искажения линии фронта растворителя. По достижении элюентом верхнего края полоски выньте бумагу пинцетом и высушите на воздухе, а затем над электрической плиткой. Детектирование проведите погружением бумаги на 1 секунду в ацетоновый раствор нингидрина с последующим высушиванием на воздухе и нагреванием над плиткой. При этом α -аминокислоты обнаруживаются в виде фиолетовых или вишнёво-фиолетовых пятен. Определите R_f компонентов смеси и, сравнивая их с R_f «свидетелей», определите, какие α -аминокислоты содержатся в исследуемой смеси.

Решения

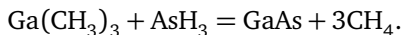
Теоретический тур

1 Образование воды при сжигании **X** и **Y** указывает на наличие в составе этих соединений водорода, а углекислого газа при сжигании **X** — на наличие в нём углерода. Получение метана в качестве второго продукта реакции между **X** и **Y** позволяет предположить, что **X** содержит металльные группы, а **Y** при образовании метана выступает как донор атомов водорода, т. е. представляет собой гидрид элемента, причём этот элемент менее электроотрицателен, чем тот, который входит в состав **X**.

Молекулярная масса **X**:

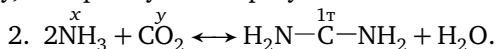
$$M(\mathbf{X}) = 3,96 \cdot 29 = 114,8;$$

1 моль **X** при сжигании образует $M(\text{H}_2\text{O}) = \frac{70,6 \cdot 114,8}{100} = 81$ г воды, в состав которой входит $n(\text{H}) = \frac{2 \cdot 81}{18} = 9$ моль атомов водорода. Если предположить, что все они входят в состав металльных групп, а **X** — металлоорганическое соединение (метильное производное элемента **A**), то 9 атомов водорода входят в состав трёх металльных групп, и формула соединения **X** — $\text{A}(\text{CH}_3)_3$. Атомная масса элемента **A** равна $114,8 - (12 + 3) \cdot 3 = 69,8$, что близко к атомной массе галлия. Вероятная формула **X** — $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$. По аналогии молярная масса **Y** равна $2,69 \cdot 29 = 78$. Один моль **Y** содержит $K(\text{H}) = \frac{2 \cdot 34,6 \cdot 78}{100 \cdot 18} = 3$ моль атомов водорода, и тогда **Y** = BH_3 . Атомная масса элемента **B** составляет $78 - 3 = 75$, что близко к значению атомной массы мышьяка. Таким образом, формула вещества **Y** — AsH_3 . На поверхности кремниевой подложки происходит реакция



Регулирование типа проводимости основано на изменении количественного соотношения галлия и мышьяка на поверхности полупроводника. Такое изменение обеспечивается созданием в газе избытка одного из реагентов, разложение которого приводит к появлению избыточного галлия или мышьяка и обогащает полупроводник соответствующим элементом, меняя тип проводимости.

2 1. Для очистки сточных вод от аммиака используют фосфорную кислоту, которая тут же образует с аммиаком аммонийные соли:



Находим $M_r(\text{NH}_3) = 17$, $M_r(\text{CO}_2) = 44$, $M_r(\text{NH}_2)_2\text{CO} = 60$ г/моль, $N(\text{NH}_3) = 17$ г/моль $\cdot$ 3 моль = 51 г, $M_r(\text{CO}_2) = 44$ г/моль, $M_r(\text{NH}_2)_2\text{CO} = 60$ г/моль.

Имеем

x кг NH_3 51 кг	необходимо для производства 	1000 кг карбамида 60 кг,
---------------------------------	---	---------------------------------

$$x = \frac{51 \cdot 1000}{60} = 850 \text{ кг } \text{NH}_3;$$

y кг CO_2 44 кг	необходимо для производства 	1000 кг карбамида 60 кг,
---------------------------------	---	---------------------------------

$$y = \frac{44 \cdot 1000}{60} = 733,3 \text{ кг } \text{CO}_2.$$

3. Максимальная степень превращения газовой смеси ($\text{NH}_3 + \text{CO}_2$) в карбамид соответствует равновесному состоянию. Однако приближение к равновесию сопряжено с замедлением прямой реакции из-за уменьшения концентрации исходных веществ. Следовательно, уменьшится производительность колонны синтеза.

3 1. С аммиачным раствором оксида серебра взаимодействуют ацетальдегид и метилформиат. Составляем уравнения реакций:



(монометилловый эфир угольной кислоты).

2. Определяем массу выделившегося осадка согласно уравнениям (1) и (2):

$$M_r(\text{CH}_3\text{CHO}) = 44 \text{ г/моль}, \quad M_r(\text{Ag}) = 108 \text{ г/моль};$$

$$44 \text{ г } (\text{CH}_3\text{CHO}) \quad \text{—} \quad 216 \text{ г } (\text{Ag});$$

$$1,54 \text{ г} \quad \text{—} \quad x \text{ г } (\text{Ag});$$

$$x = 7,36 \text{ г Ag}, \quad M_r(\text{CH}_3\text{OCHO}) = 60 \text{ г/моль};$$

$$60 \text{ г } (\text{CH}_3\text{OCHO}) \quad \text{—} \quad 216 \text{ г } (\text{Ag});$$

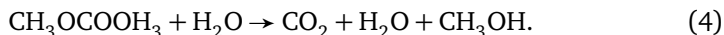
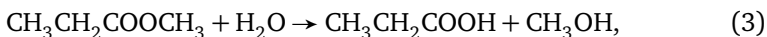
$$2 \text{ г} \quad \text{—} \quad x \text{ г } (\text{Ag});$$

$$x = 7,2 \text{ г Ag}.$$

Суммарное количество осадка:

$$7,36 + 7,2 = 14,56 \text{ г Ag}.$$

3. Составляем уравнения реакции гидролиза сложных эфиров:



4. Массу уксусной кислоты определяем по уравнению (1):

$$M_r(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60 \text{ г/моль};$$

$$44 \text{ г } (\text{CH}_3\text{CHO}) \quad \text{—} \quad 60 \text{ г } (\text{CH}_3\text{COOH});$$

$$1,5 \text{ г} \quad \text{—} \quad x \text{ г};$$

$$x = 2,04 \text{ г } \text{CH}_3\text{COOH}.$$

5. Согласно уравнению (3) находим теоретический выход пропионовой кислоты:

$$M_r(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3) = 88 \text{ г/моль}, \quad M_r(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}) = 74 \text{ г/моль};$$

$$88 \text{ г } (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3) \quad \text{—} \quad 74 \text{ г } (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH});$$

$$3 \text{ г} \quad \text{—} \quad x \text{ г};$$

$$x = 2,52 \text{ г } \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}.$$

6. Находим практический выход пропионовой кислоты:

$$2,52 \text{ г } (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3) \quad \text{—} \quad 100 \%;$$

$$x \text{ г} \quad \text{—} \quad 60 \%;$$

$$x = 1,51 \text{ г}.$$

7. Карбоксильная группа содержится и в метиловом эфире угольной кислоты, оставшейся после гидролиза.

7.1. Определяем массу эфира до гидролиза согласно уравнению (2):

$$M_r(\text{CH}_3\text{OSCOOH}) = 76 \text{ г/моль};$$

$$2 \text{ г } (\text{CH}_3\text{CHO}) \quad \text{—} \quad x \text{ г } (\text{CH}_3\text{OSCOOH});$$

$$60 \text{ г} \quad \text{—} \quad 76 \text{ г};$$

$$x = 2,53 \text{ г}.$$

7.2. Определим, сколько в смеси осталось карбоксилсодержащегося эфира при 60 % гидролизе:

$$2,53 \text{ г } (\text{CH}_3\text{OSCOOH}) \quad \text{—} \quad 100 \%;$$

$$x \text{ г} \quad \text{—} \quad 40 \%;$$

$$x = 1,01 \text{ г } \text{CH}_3\text{OSCOOH}.$$

4 До изменения давления и температуры скорость реакции выражается уравнением

$$V = K_t (\mathbf{A}) + (\mathbf{B})^2.$$

Вследствие увеличения давления концентрация каждого из реагирующих веществ возрастает в 3 раза. При повышении температуры в соответствии с правилом Вант-Гоффа константа скорости реакции будет равна

$$R_t = K_t \cdot \gamma^{t/10} = K_t \cdot 2^{40/10} = K_t \cdot 2^4 = 16 \cdot K_t.$$

Следовательно, теперь скорость реакции будет выражена уравнением

$$V' = \frac{16K_t}{1(3[\mathbf{A}])(3[\mathbf{B}])^2} = 16K_t 27[\mathbf{A}][\mathbf{B}]^2 = 432K_t [\mathbf{A}][\mathbf{B}]^2;$$

$$\frac{V'}{V} = \frac{432K_t [\mathbf{A}][\mathbf{B}]^2}{K_t [\mathbf{A}][\mathbf{B}]^2} = 432.$$

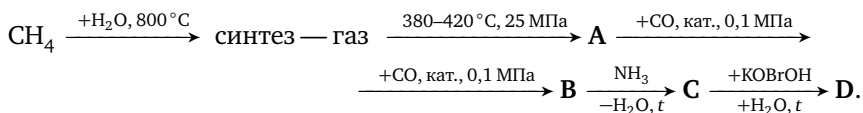
Скорость реакции увеличится в 432 раза.

Туймаада-1995

Задачи

Теоретический тур

1 Природный газ — источник сырья для химической промышленности. Известно, что основным компонентом его является метан, содержание которого составляет 96–98 %. Дана следующая схема синтеза органических соединений на основе метана:



1. Напишите структурные формулы веществ **A**, **B**, **C**, **D** и уравнения соответствующих реакций, назовите вещества **A**, **B**, **C**, **D**.

2. Предложите иной способ получения вещества **B** из синтез-газа, при котором отсутствует стадия синтеза вещества **A**, но в качестве компонентов синтеза используются этилен и уксусный ангидрид.

2 Вещество **A** массой 4,832 г растворили в 1 л воды. Аликвота $V = 10$ мл полученного раствора была оттитрована щёлочью, на титрование пошло 23,8 мл 0,0281 М раствора NaOH. Через некоторое время из раствора снова была отобрана аликвота $V = 10$ мл, на титрование пошло 47,4 мл 0,0281 М раствора NaOH. Полученный после второго титрования раствор разделили на две равные части. К одной добавили раствор MgSO_4 , выпал осадок **B** массой $m = 5,2 \cdot 10^{-3}$ г. Ко второй части добавили раствор BaCl_2 , масса выпавшего осадка $5,35 \cdot 10^{-2}$ г.

1. Определите **A**, **B**. Подтвердите результаты расчётами.
2. Напишите уравнения реакций, описанных в задаче.
3. Предложите метод синтеза **A**, укажите условия проведения.
4. Нарисуйте эскизы рН-метрического титрования 1-й и 2-й алиquot в координатах $\text{pH} \text{ — } V_{\text{A}} : V_{\text{NaOH}}$.

3 Навеску 3,000 г порошка золотистого цвета поместили в избыток концентрированной азотной кислоты и нагревали в течение часа. На рас-

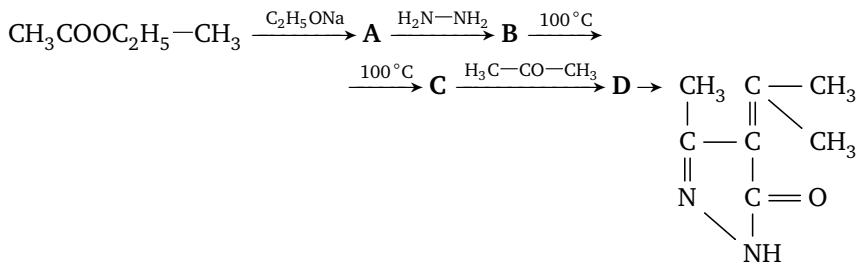
творение было израсходовано 16,940 г 63,0%-й азотной кислоты. В процессе реакции выделялся бурый газ, образовался голубой раствор и белый осадок, который отфильтровали. Полученный раствор нейтрализовали и разделили на две равные части. При обработке первой части избытком серной кислотой выделилось 0,0440 г белого осадка, чернеющего при погружении в концентрированный раствор сульфида калия. После приливания ко второй части фильтрата избытка раствора сульфида калия выделилось 1,8410 г чёрного осадка.

1. Определите качественный и количественный состав исходного вещества.

2. Запишите уравнения проведённых реакций.

4 Известно, что скорость многих реакций удваивается при повышении температуры на каждые 10° . Считая, что такая реакция идёт при 300 K , оцените, какова должна быть энергия активации E_a , чтобы эта закономерность выполнялась.

5 Дана схема превращений:



1. Напишите строение соединений **A**, **B** и **C**.

2. Напишите уравнения реакций получения соединений **A**, **B**, **C**, **D**.

3. Для соединения **D** напишите уравнения качественных реакций на функциональные группы.

Экспериментальный тур

1 (Определение содержания нитрит-анионов методом окислительно-восстановительного титрования.) **Цель:** установить процентное содержание нитрит-анионов в точной навеске нитрита калия (натрия) марки «технический» методом перманганатометрии.

Ход работы:

- 1) растворяют навески соли в мерной колбе ёмкостью 200 мл;
- 2) приготовленный раствор наливают в бюретки на 25 мл;

3) в коническую колбу ёмкостью 500 мл переносят 25,00 мл стандартного раствора KMnO_4 ;

4) в эту же колбу с помощью мерного цилиндра добавляют 25 мл раствора H_2SO_4 (1 : 4);

5) содержимое колбы разбавляют 250 мл дистиллированной воды и нагревают до 40°C ;

6) титруют, добавляя раствор нитрита калия из бюретки небольшими порциями и перемешивая содержимое колбы круговыми движениями до обесцвечивания перманганат-анионов от одной капли раствора KNO_2 ;

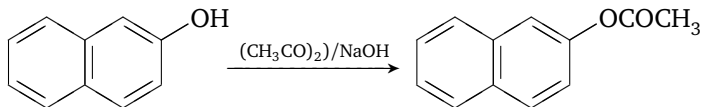
7) титруют до получения трёх сходящихся результатов (в таблицу заносят результаты всех операций);

8) рассчитывают значение нормальной концентрации раствора C ;

9) рассчитывают процентное содержание нитрит-анионов в навеске исследуемой соли;

10) делают вывод.

2 (Синтез β -нафтилацетата.)



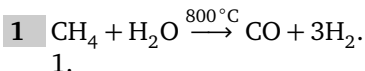
В конической колбе вместимостью 100 мл растворяют 1 г перекристаллизованного из воды β -нафтола в 5 мл 10%-го раствора гидроксида натрия. К раствору добавляют 10 г измельчённого льда и 1,2 мл уксусного ангидрида. Содержимое колбы перемешивают 15–20 минут с помощью магнитной мешалки. Выпавшие кристаллы отфильтровывают на воронке с гвоздиком, промывают водой и перекристаллизуют из водного этанола.

Необходимо:

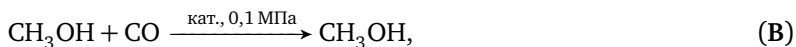
- 1) представить комиссии синтезированное вещество;
- 2) определить температуру плавления вещества;
- 3) определить выход продукта (%) от теоретически возможного.

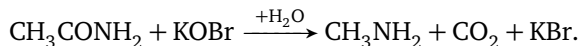
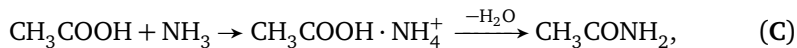
Решения

Теоретический тур

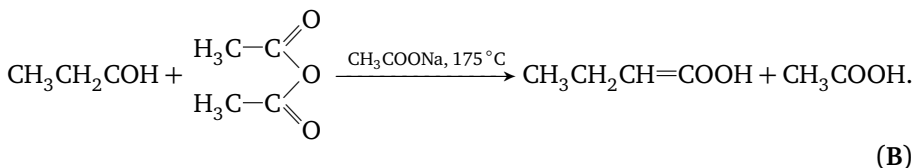
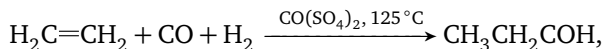


1.





2.



2 Так как масса второго осадка значительно больше первого и поправка на барий не может объяснить столь значительной разницы, можно предположить, что **B** — индивидуальное соединение. Его молекулярная масса будет кратна

$$\frac{5,2 \cdot 10^{-3}}{0,0474 \cdot 0,0281} = 3,904.$$

Вероятно, что **B** — соль магния:

	MgSO_3	MgCO_3	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	MgF_2
$M_r =$	104,4	84,31	262,9	62,31.

Коэффициент кратности:

26,75	21,60	67,35	15,96.
-------	-------	-------	--------

Таким образом, **B** — MgF_2 , тогда во втором случае выпадает BaF_2 (и другие соединения);

$$M(\text{BaF}_2) = 0,0146, \quad m(\text{ост.}) = 0,0389 \text{ г.}$$

Молекулярная масса кратна

$$\frac{0,0389}{0,0474 \cdot 0,0281} = 29,21$$

(этого требует закон стехиометрии).

Возможные варианты: BaSO_4 , BaCrO_4 (BaCO_3 , BaSO_3 , $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ — соединения, анионы которых дали бы осадок с магнием),

$$M_r = \quad 233,4 \quad 253,3.$$

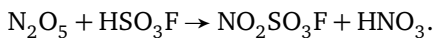
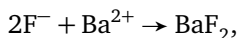
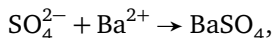
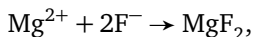
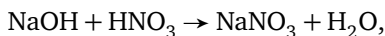
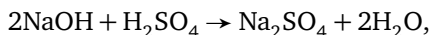
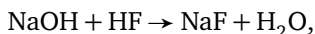
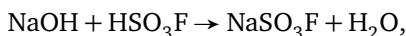
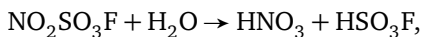
Коэффициент кратности:

$$7,99 \quad 8,67.$$

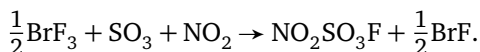
Как следует из коэффициентов кратности для соединения А

$$S : F = 1 : 1,$$

1 моль А при гидролизе даёт 4 моль протонов, следовательно, в продуктах гидролиза есть ещё одна кислота (одноосновная), анион которой не даёт осадков с магнием и барием. Исходя из значения молярной массы А можно предположить состав А: $\text{NO}_2\text{SO}_3\text{F}$;

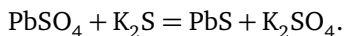
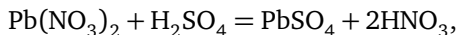
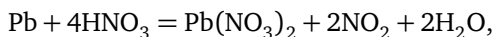


Кислоту добавляют к раствору N_2O_5 в нитрометане при -10°C ;



3 Фильтрат имеет голубой цвет, что даёт основание предположить о наличии в его составе нитрата меди. Это согласуется с цветом порошка. Золотистая окраска характерна для сплавов меди (халькопирит CuFeS_2 не удовлетворяет условию, например, по окраске раствора).

Осадок, полученный при действии избытка серной кислоты, может быть только сульфатом. Факт потемнения белого осадка после обработки его раствором сульфида калия свидетельствует о том, что он является сульфатом свинца. Таким образом, можно записать следующие реакции:

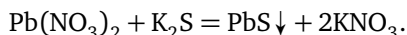
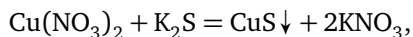


Количество вещества свинца будет равно

$$n(\text{Pb}) = \frac{m(\text{PbSO}_4)}{M(\text{PbSO}_4)} = \frac{0,0440 \text{ г}}{303 \text{ г/моль}} = 1,452 \cdot 10^{-4} \text{ моль},$$

что соответствует 0,0301 г свинца. Так как раствор разделили на две равные части, общая масса свинца будет равна 0,0602 г. Это составляет 2,01 % от массы исходного порошка.

Чёрный осадок, выпавший при приливании ко второй части фильтрата избытка раствора сульфида калия, — смесь сульфидов свинца меди:



Масса выпавшего в осадок сульфида свинца равна

$$m(\text{PbS}) = 1,452 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot 239 \text{ г/моль} = 0,0347 \text{ г}.$$

Масса сульфида меди будет равна 1,8063 г, что составляет 0,0188 моль. Из этого следует, что масса меди во всей навеске порошка сплава будет равна 2,4084 г; $w(\text{Cu}) = 80,3 \%$.

Масса третьего компонента сплава равна $m = 3,00 - 0,060 - 1,8063 = 0,5314 \text{ г}$, или 17,7 % от всей массы навески. На растворение порошка было израсходовано

$$16,940 \text{ г} \cdot \frac{0,63 \text{ г}}{63 \text{ г/моль}} = 0,1694 \text{ моль азотистой кислоты}.$$

В состав навески входит

$$n(\text{Pb}) = 1,452 \cdot 10^{-4} \cdot 2 = 2,904 \cdot 10^{-4} \text{ моль},$$

$$n(\text{Cu}) = 0,0188 \cdot 2 = 0,0376 \text{ моль}.$$

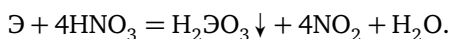
В соответствии с уравнениями реакций растворения в азотной кислоте меди и свинца оба металла реагируют с этой кислотой в мольном соотношении 1 : 4. Из этого следует, что азотной кислоты на их долю было израсходовано

$$n(\text{HNO}_3) = (2,904 \cdot 10^{-4} + 0,0376) \cdot 4 = 0,1616 \text{ моль},$$

следовательно, на растворение третьего компонента сплава израсходовано

$$n(\text{HNO}_3) = 0,1694 - 0,1616 = 0,0178 \text{ моль}.$$

Осадок выпал из азотнокислого раствора, следовательно, он представляет собой нерастворимую в воде кислоту (оловянную или кремниевую). Олово и кремний реагируют с азотной кислотой по уравнению

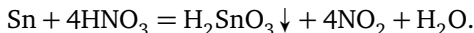


Из уравнения следует, что

$$M_{\text{Э}} = \frac{0,5314 \text{ г}}{4,45 \cdot 10^{-3} \text{ моль}} = 119 \text{ моль},$$

это Sn.

Растворение олова в азотной кислоте протекает по уравнению



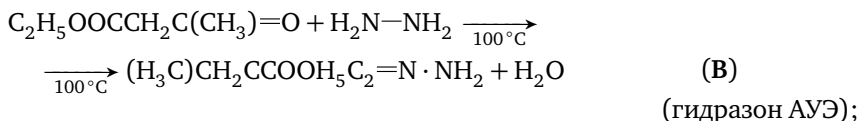
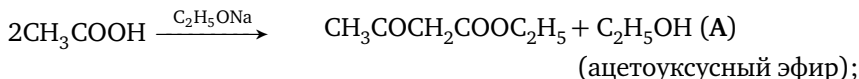
Образующийся при растворении металла белый осадок представляет собой, таким образом, метаоловянную кислоту. Итак, исходное вещество было сплавом, содержащим Cu — 80,3 %; Pb — 2,0 %; Sn — 17,7 %. Это одна из разновидностей бронзы.

4 Имеем

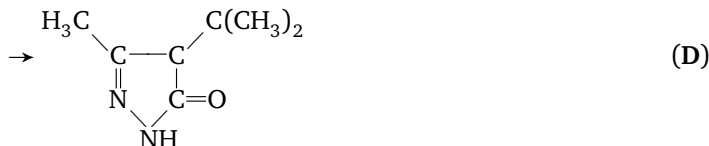
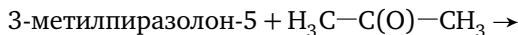
$$\begin{aligned} k &= k_0 \cdot e^{-E_a/R}; \\ \ln \frac{k_2}{k_1} &= \frac{E_a(1/T_1 - 1/T_2)}{R}, \\ \ln \frac{2k_1}{k_1} &= \frac{E_a(T_2 - T_1)}{R \cdot T_1 \cdot T_2}, \\ E_a &= \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2 \ln 2}{T_1 - T_2} = \frac{8,3 \cdot 310 \cdot 300 \cdot 0,69}{10} = 53,26 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Ответ: $E_a = 53,26 \text{ кДж}$.

5



гидразон АУЭ → 3-метилпиразолон-5; (C)



Качественные реакции:

а) на = связь действием бромной воды, б) на карбонильную группу, получение оксима или гидразона, в) лактам-лактимная таутомерия — обнаруживается раствором хлорного железа.

Туймаада-1996

Задачи

Теоретический тур

1 При 10°C реакция между раствором этилацетата и раствором гидроксида натрия протекает как реакция первого порядка, причём половина этилацетата реагирует в течение 16,8 минут. Пользуясь правилом Вант-Гоффа (температурный коэффициент равен 2), определите время, за которое прореагирует 50 % этилацетата при 25°C . Рассчитайте энергию активации.

Для реакций первого порядка изменение концентрации этилацетата во времени имеет экспоненциальную зависимость $c = c_0 e^{-kt}$, где c_0 — начальная концентрация, c — концентрация в момент времени t , k — константа скорости реакции.

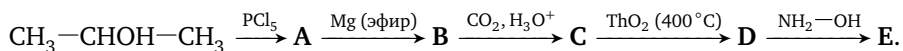
2 Окислительный аммонолиз пропилена приводит к образованию продукта **A**, взаимодействие которого с водным раствором этилового спирта приведёт к образованию продукта **B**. Оба продукта достаточно реакционноспособны и легко подвергаются полимеризации. При полимеризации продукта **A** образуется ценное синтетическое волокно **C**, а при полимеризации продукта **B** образуется полимер **D**, применяемый для изготовления органического стекла.

Определите вещества **A**, **B**, **C** и **D**, напишите уравнения реакций вышеназванных технологических синтезов.

3 Пользуясь неорганическими реагентами, из этанола получите 3-метилбутанол-1.

Задания по выбору: решите две задачи из трёх предложенных

4 Заполните схемы превращений. Назовите все органические соединения:



5 Вещество $C_5P_{12}O$ обладает следующими свойствами:

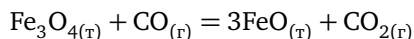
а) в ИК-спектре (10%-й раствор в CCl_4) даёт широкую интенсивную полосу поглощения при 3350 см^{-1} ;

б) при нагревании с водным раствором перманганата калия превращается в соединение $C_5H_{10}O$, которое с фенилгидразином даёт фенилгидразон;

в) при дегидратации образует углеводород C_5H_{10} , одним из продуктов окисления которого является ацетон.

Каково строение соединения $C_5H_{10}O$? Приведите схемы реакций.

6 Константа равновесия реакции



при 600°C равна 1,15. Смесь 1 моля Fe_3O_4 , 2 молей CO , 0,5 моля FeO и 0,3 моля CO_2 моля нагрета до 600°C при общем давлении 5 атм. Определите количество каждого вещества при равновесии.

Экспериментальный тур

Все химические реакции, протекающие в живой клетке, являются каталитическими. В роли катализаторов выступают белки, обладающие каталитической активностью, — ферменты. Определяя активность ферментов, можно получить информацию о скорости и других характеристиках протекания химических реакций в живом организме.

Одним из ключевых ферментов в системе обмена веществ, участвующим в защите клетки и организма от токсического действия перекиси водорода и органических перекисей, а также органических аминов и фенолов, является фермент — пероксидаза.

Пероксидаза — гликопротеид, с молекулярной массой около 40 тысяч у. ед., катализирует реакцию окисления многих органических аминов, фенолов, неорганических соединений перекисями. Чем больше его активность, тем выше устойчивость организма к действию таких факторов среды, как ионизирующая радиация, низкие отрицательные температуры, действие тяжёлых металлов, перекиси и свободные радикалы. Активность пероксидазы зависит от вида растения, экологических условий его произрастания, фазы вегетации растения.

Задача состоит в том, чтобы из растительного объекта (листья герани, полыни, подорожника, одуванчика), во-первых, выделить смесь белков, среди которых содержится и пероксидаза, путём гомогенизации определённой навески листьев в определённом объёме экстрагента (растирания

в ступке) и экстракции 0,1 М фосфатным буферным раствором, pH 7,0. Рекомендуется экстрагировать белки из 0,2 г массы листьев 4 мл буферного раствора.

Во-вторых, отделяют раствор белков от суспензии нерастворимых в воде разрушенных клеточных структур путём центрифугирования при 3,0 тысяч оборотов в минуту в течение 15 минут. Отделяют прозрачный, зеленоватый раствор (за счёт содержащегося хлорофилла) от осадка, сливая его в пробирку.

В-третьих, определяют активность пероксидазы по скорости протекания специфической реакции окисления амина — о-дианизидина перекисью водорода, спектрофотометрически (реакция 1), так как, в отличие от самого о-данизидина, продукт окисления перекисью водорода имеет пик поглощения в видимой области света, при 460 нм (молярный коэффициент поглощения $\varepsilon = 90\,000\text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$).

Спектрофотометрическое определение проводится на однолучевом спектрофотометре с компьютерным управлением фирмы «Beckman» (США) в режиме измерения оптической плотности раствора (ΔD) во времени при длине волны 460 нм. Для этого в спектрофотометрическую кювету, шириной 1 см (l) помещают 2,2 мл 0,1 М фосфатного буферного раствора pH 7,0; 0,1 мл 50 мМ водного раствора перекиси водорода; 0,1 мл 0,1 М водно-спиртового раствора о-дианизидина. Иницируют реакцию введением 0,1 мл водной вытяжки белков из исследуемого объекта, быстро перемешивают смесь стеклянной палочкой и помещают кювету с раствором в кюветное отделение спектрофотометра. Записывают в память компьютера полученную кинетическую кривую.

В-четвёртых, так как активность фермента при небольших степенях превращения субстрата в начальной стадии каталитической реакции прямо пропорциональна концентрации образующегося продукта, используя формулу $\Delta D = \varepsilon \cdot l[\text{С (концентрация)}]$ и вводя указанный выше коэффициент молярной экстинкции продукта окисления о-дианизидина, количественно рассчитывают активность пероксидазы — (V) в мкмоль/мин · г исходного растительного материала по формуле

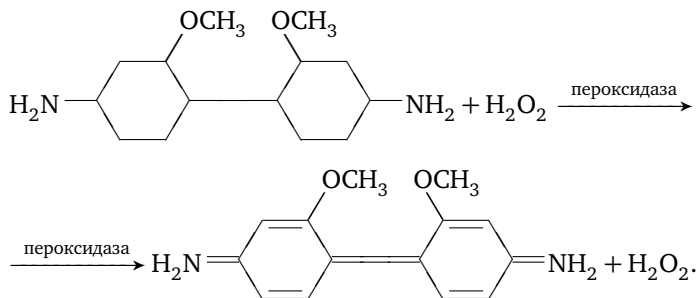
$$\text{Перокс} = \frac{(\Delta D/\text{мин}) \cdot 10^6 \cdot 2,5 \cdot V}{9 \cdot 10^4 \cdot 0,1 \cdot m} \text{ (мкмоль/мин} \cdot \text{г)}.$$

В ответе приводится протокол проведения работы и величина активности пероксидазы в мкмоль/мин · г исходного растительного материала в исследуемом объекте.

Оценка выставляется в зависимости от качества проведённой работы на всех стадиях, а также с учётом точности проведённого количествен-

ного определения активности пероксидазы в конкретном исследуемом растительном объекте.

Реакция 1:



Необходимые реактивы, химическая посуда и оборудование

1. Заранее приготовленные 0,1 М фосфатный буферный раствор pH 7,0, кислотность которого необходимо проверить перед употреблением; 0,05 М раствор перекиси водорода; 0,1 М раствор о-дианизидина.
2. pH-метр фирмы «Metrchrom».
3. Фарфоровая ступка с пестиком. Пипетки на 5 мл и дозаторы с наконечниками на 0,1 мл.
4. Настольная центрифуга с набором пластиковых центрифужных пробирок.
5. Весы аналитические фирмы «Mettler».
6. Спектрофотометр однолучевой фирмы «Beckman».

Решения

Теоретический тур

1 По правилу Вант-Гоффа

$$\frac{k_{25^{\circ}\text{C}}}{k_{10^{\circ}\text{C}}} = \gamma^{\frac{25-10}{10}} = \gamma^{1,5}. \quad (1)$$

С другой стороны, можно записать уравнение кинетики реакций первого порядка следующим образом:

$$\ln \frac{C_0}{C} = kt, \quad (2)$$

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{C_0}{C}. \quad (3)$$

Определим период превращения, когда прореагирует 50 % исходного вещества. Подставим в уравнение (3) $\tau_{1/2}$ при $C = \frac{C_0}{2}$:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k} \ln \frac{C_0}{C_0/2} = \frac{\ln 2}{k}. \quad (4)$$

Далее, можно получить

$$\frac{\tau_{1/2:25}}{\tau_{1/2:10}} = \frac{\ln(2/k_{25})}{\ln(2/k_{10})} = \frac{k_{10}}{k_{25}}. \quad (5)$$

Отсюда, используя уравнение (1), находим

$$\tau_{1/2:25} = \tau_{1/2:10} \cdot \frac{k_{10}}{k_{25}} = \frac{\tau_{1/2:10}}{\gamma^{1,5}}, \quad (6)$$

$$\tau_{1/2:25} = \frac{16,8}{2^{1,5}} = \frac{16,8}{2,828} = 5,94 \text{ мин.} \quad (7)$$

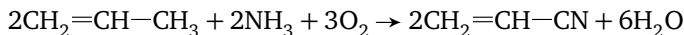
Далее, согласно уравнению Аррениуса запишем формулу для расчёта энергии активации:

$$\ln \frac{k_{25}}{k_{10}} = \frac{E(T_2 - T_1)}{R \cdot T_2 \cdot T_1};$$

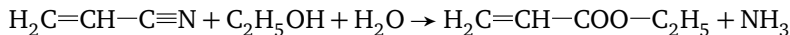
получим

$$\begin{aligned} E &= \frac{R \cdot \ln \frac{k_{25}}{k_{10}} \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} = \frac{2,3R \cdot \lg \frac{k_{25}}{k_{10}} \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} = \\ &= \frac{2,3 \cdot (\lg 2^{1,5}) \cdot 283 \cdot 298}{15} = 11\,676 \text{ кал/моль.} \end{aligned}$$

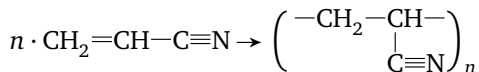
2 Уравнения реакций:



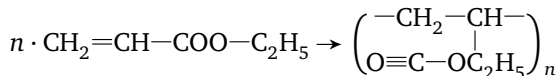
(акрилонитрил — продукт А);



(этилакрилат — продукт В);



(нитрон — продукт С);



(поилакрилат — продукт D).

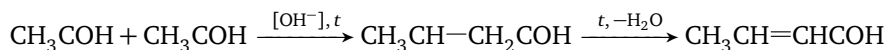
3 $C_2H_5OH \rightarrow HO-CH_2CH_2CH(CH_3)CH_3$ (3-метилбутанол-1).

1. $C_2H_5OH + [O] \rightarrow CH_3COH + H_2O$ (ацетальдегид).

2. $C_2H_5OH \rightarrow CH_2 + H_2O$ (этилен);

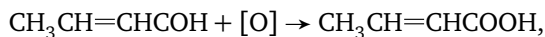
$H_2C=CH_2[O] \rightarrow H_2C \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ O \end{array} CH_2$ (оксид этилен).

3. Кротоновая конденсация ацетальдегида:



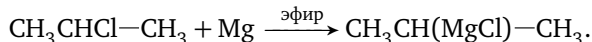
(кротоновый альдегид).

4. Получение и декарбоксилирование кротоновой кислоты:

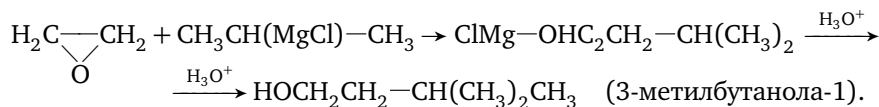


5. $CH_3CH=CH_2 + HCl \rightarrow CH_3CHCl-CH_3$ (2-хлорпропан).

6. Получение магнийорганического соединения:



7. Получение 3-метилбутанола-1:



4 $HOCH_3CHCH + PCl_5 \rightarrow CH_3CH(Cl)CH_3 + POCl_3 + HCl;$ (A)

$CH_3CH(Cl)CH_3 + Mg \rightarrow CH_3CH(MgCl)CH_3$ (B)

(изопропилмагнийхлорид);

$CH_3CH(MgCl)CH_3 + CO_2 \xrightarrow{H_3O^+} (CH_3)_2CHCOOH + Mg(OH)Cl$ (C)

(изомасляная кислота);

$(CH_3)_2CHCOOH \xrightarrow{[ThO_2], 400^\circ C} (CH_3)_2CHCOCH(CH_3)_2 + CO_2 + H_2O$ (D)

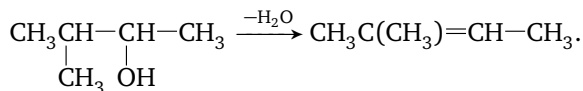
(изопропилкетон);

$(CH_3)_2CHCOCH(CH_3)_2 + H_2-N-OH \rightarrow (CH_3)_2C \begin{array}{c} \parallel \\ N-OH \end{array} -CH(CH_3)_2 + H_2O$

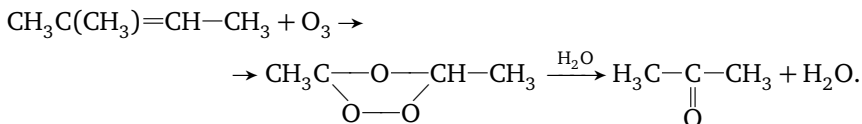
(оксим диизопропилкетона).

5 1. В ИК-спектре широкая интенсивная полоса поглощения в области 3350 см^{-1} принадлежит спиртовой OH-группе.

2. Спирт состава $C_4H_{10}O$ при дегидратации образует углеводород, при окислении которого образуется ацетон. Значит, спирт может иметь следующее строение:

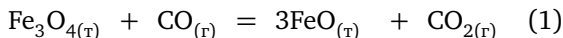


Окисление озоном:



3. $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{OH} \end{array} + [\text{O}] \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (метилизопропилкетон);
 $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{N}-\text{NHC}_6\text{H}_5 \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{N}-\text{NHC}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$ (гидразон).

6 Имеем



1 2 0,5 0,3 (исходное число молей)

1 - x 2 - x 0,5 + 3x 0,3 + x (число молей при равновесии),

где x — количество прореагировавшего к моменту равновесия числа молей Fe_3O_4 и CO.

Общее число молей газа равно $(2 + 0,3) = 2,3$;

$$P_{\text{CO}} = \frac{(2-x) \cdot 5 \text{ атм}}{2,3}; \quad P_{\text{CO}_2} = \frac{(0,3+x) \cdot 5 \text{ атм}}{2,3}.$$

Реакция (1) гетерогенна и константа равновесия имеет вид

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} = \frac{0,3+x}{2,3} + \frac{2-x}{2,3} = 1,15,$$

откуда $x = 0,93$ моля.

Число молей CO_2 при равновесии равно $0,3 + x = 0,3 + 0,93 = 1,23$.

Число молей CO при равновесии равно $2 - x = 2 - 0,93 = 1,07$.

Число молей Fe_3O_4 при равновесии равно $1 - x = 1 - 0,93 = 0,07$.

Число молей Fe при равновесии равно $0,5 + 3x = 0,5 + 3 \cdot 0,93 = 3,29$.

Туймаада-1997

Задачи

Теоретический тур

Обязательные задания

1 Газ **A** может быть получен реакцией бинарного солеобразного вещества, содержащего водород, с хлоридом XCl_3 , где **X** — неизвестный элемент. Газ этот используется как ракетное топливо, так как выделяет большое количество теплоты при сжигании.

Газ **A** обесцвечивает бромную воду; если после этого раствор упарить досуха, в остатке окажется единственное вещество **B** — важный фармакологический препарат. Эбуллиоскопическое измерение относительной молекулярной массы **B** дало величину 62. Конденсат, собранный при упаривании, содержит, кроме воды, также одно вещество, дающее осадок с раствором нитрата серебра. Массовая доля серебра в осадке 57,45 %. Определите, о каких веществах идёт речь, свой ответ логически обоснуйте. Как вы считаете, могут ли существовать другие соединения, включающие те же элементы, что и **A**? Будет ли зависеть состав продуктов реакции **A** с бромной водой от её концентрации? Плотность газа **A** 1,25 г/л (н. у.).

2

Осуществите указанные превращения.

1. Приведите структурные формулы зашифрованных веществ и осуществите указанные превращения.

2. Является соединение **A** ароматическим или нет? Докажите.

3

Природный газ является важнейшим сырьём химической промышленности.

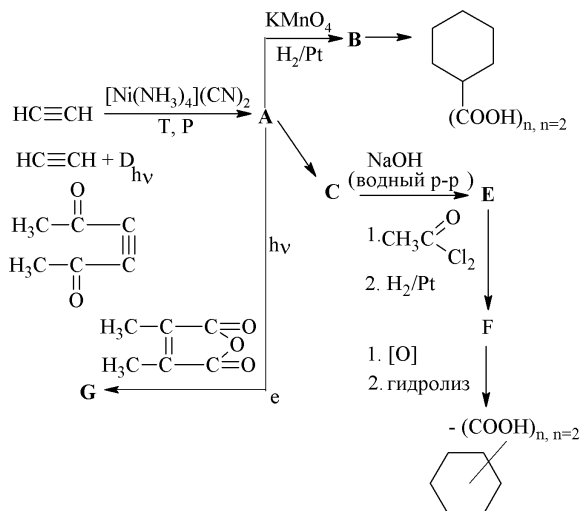
При парокислородной конверсии основного углеводорода природного газа при температуре 800° и давлении 1 МПа была получена смесь газов (об. %): **A** — 52; **B** — 21; **C** — 7,5; **D** — 19; **E** — 0,5.

A и **B** служат исходным сырьём для промышленного синтеза продукта **E**, взаимодействие которого с терефталевой кислотой приведёт к образованию исходного вещества для синтеза лавсана.

Изменив условия реакции, из **A** и **B** можно синтезировать формальдегид.

Взаимодействие **A** и **D** приведёт к образованию продукта, на основе которого разработан ряд синтезов по производству удобрений.

Электрокрекинг газа **E** лежит в основе промышленного получения соединения **C**, являющегося исходным продуктом для синтеза уксусной кислоты.



Реакция между E и C относится к разряду окислительно-восстановительных и приводит к продуктам, содержащимся в исходной смеси газов.

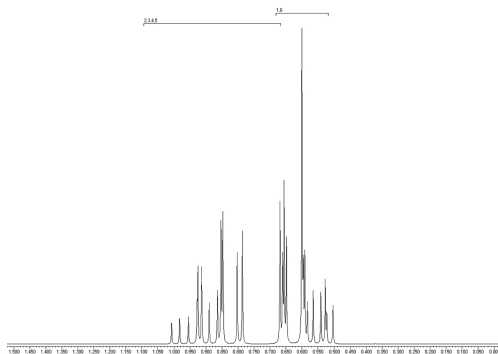
О каких соединениях идёт речь?

Приведите уравнения соответствующих реакций.

Задания по выбору:

решите две задачи из трёх предложенных

4 Масс-спектральный анализ любого соединения заключается в бомбардировке его электронами с энергией 10–70 эВ, в результате чего изучаемое соединение распадается на осколочные ионы, которые регистрируются специальным детектором, а результат выдаётся в виде масс-спектра, который представляет собой набор пиков ионов с определённой молекулярной массой различной интенсивности (высоты).



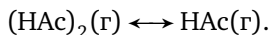
Широко используемое в лабораторной практике соединение **A** подвергли масс-спектральному анализу. Для этого соединение **A** обработали этиловым спиртом, не добавляя катализатора. При этом было получено соединение **B**, масс-спектр которого приведён на рис. 1.

1. Какова структура соединений **A** и **B**?
2. Приведите уравнение реакции и укажите условия её протекания.
3. Представьте предполагаемую схему распада соединения **B**, происходящего в масс-спектрометре, под действием электронного удара.

5 Вещества **A**, **B** и **C** растворяются, образуя 1 л раствора; $C_A = C_B = C_C$.

По происшествии 1000 секунд в растворе ещё остаётся половина исходного количества вещества **A**. Какой будет концентрация вещества **A** через 2000 секунд?

6 В газовой фазе уксусная кислота существует в виде равновесной смеси мономера HAc и димера $(\text{HAc})_2$ в соответствии с уравнением



При $51,2^\circ$ в сосуде объёмом 359,8 мл давление некоторого количества паров уксусной кислоты составило 25,98 мм рт. ст. После окончания измерения давления пар был сконденсирован и жидкость оттитрована стандартным раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Для титрования потребовалось 13,80 мл 0,0568N $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Вычислите: а) степень диссоциации димера при этих условиях; б) константу диссоциации димера K .

Решения

Теоретический тур

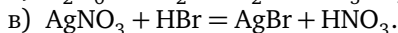
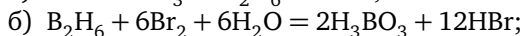
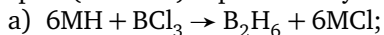
1 Солеобразное вещество — это гидрид, т. е. соединение H^- , будет реагировать с HCl с отщеплением хлора. Можно предположить, что соединяются ионы X^{3+} и H^- , т. е. **A** — газ, следовательно, **X** — это, скорее всего, **B** (бор). Значит, **A** — гидрид бора (1 балл). Соединение **B** не содержит брома (из-за массы), т. е. это либо продукт окисления **A**, либо продукт гидролиза. Фармакологические свойства указывают на борную кислоту (H_3BO_3 — 1 балл).

Осадок по расчёту AgBr :

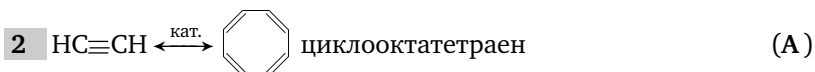
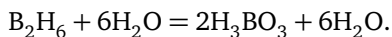
$$108 \text{ г Ag} \rightarrow 57,45 \%,$$

$$x \text{ г Ag} \rightarrow 42,55 \%, \quad x = 80 \text{ г}.$$

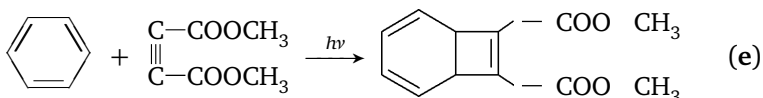
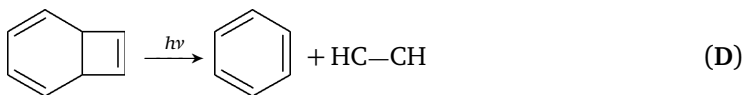
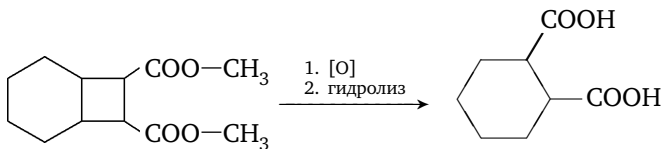
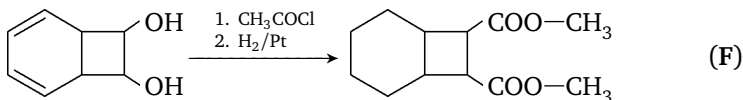
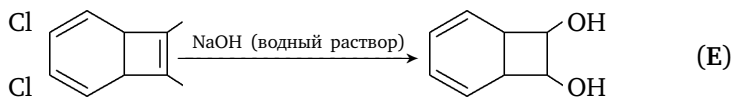
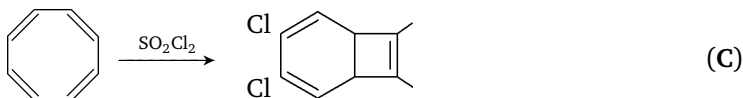
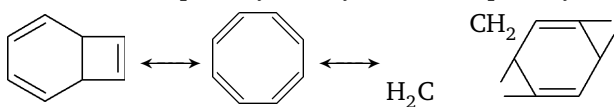
В конденсате бромистоводородная кислота, т. е. Br восстанавливается соединением A в Br^- . Отсюда следует, что A — это VH (1 балл). Однако $p = 1,25$ г/л, отсюда $Mr(\text{A}) = 28$, значит, формула соединения: B_2H_6 — диборан (2 балла). Уравнения упомянутых реакций:

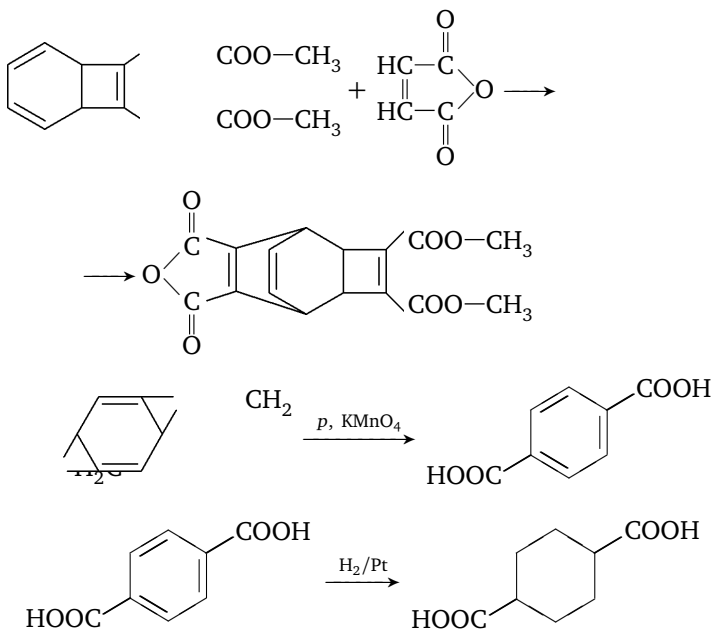


Реакция диборана с бромной водой проходит неоднозначно, может идти побочная реакция с водой:



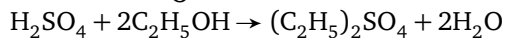
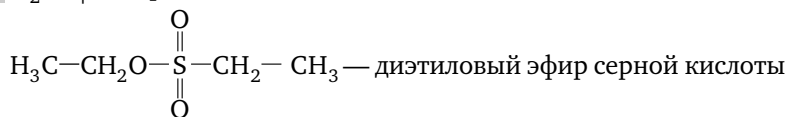
Циклооктатетраен существует в виде трёх таутомерных форм:





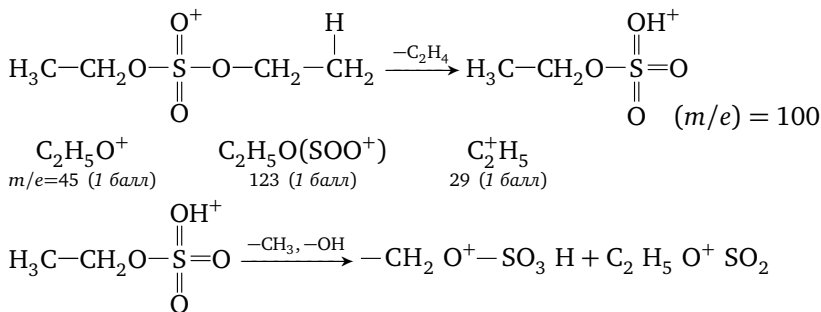
Соединение А — циклооктатетраен; по правилу Хюккеля $4n + 2 = 8$, $2n = 6$, $n = 3$, n — натуральное число, циклооктатетраен имеет неплоское строение, поэтому его нельзя отнести к ароматическим соединениям. (2 балла)

4 H_2SO_4 — серная кислота



Серная кислота обладает каталитическим свойством в данной реакции, поэтому в добавлении катализатора нет смысла.

Схема распада:



5 1. Если реакция имеет первый порядок по **A** и не зависит от концентрации **B** и **C**, то, поскольку через 1000 секунд остаётся половина вещества **A**, после следующих 1000 секунд остаётся половина от этой половины, или 25 %.

2. Если реакция имеет первый порядок по **A** и первый порядок по **B**, но не зависит от концентрации **C**, то согласно уравнению

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$$

после 2000 секунд остаётся 33 % **A** (и **B**).

3. Если реакция имеет первый порядок по **A**, **B** и **C**, т. е. общий третий порядок, то согласно уравнению

$$k = \frac{1}{2t} \cdot \left(\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right)$$

после 2000 секунд остаётся 38 % **A** (и **B**, и **C**).

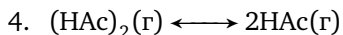
4. Если реакция **A + B + C** имеет нулевой порядок по всем трём веществам, то к концу 2000-й секунды все три вещества прореагируют полностью.

6 1. Число молей НАс (100%-ный мономер) = $13,80 \cdot 0,0568 \cdot 10^{-3} = 7,84 \cdot 10^{-4}$. (1 балл)

2. Число молей (НАс) (100%-ный димер) = $0,5 \cdot 7,84 \cdot 10^{-4} = 3,92 \cdot 10^{-4}$. (1 балл)

3. В предположении, что димер 100%-ный, давление газа должно быть равно

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{3,92 \cdot 10^{-4} \cdot 82,06 \cdot 324,4}{359,8} = 0,0290 \text{ атм.} = 22,0 \text{ мм. рт. ст.}$$



(1 - a)

2a — число молей при равновесии.

5. Общее число молей равно

$$(1 - a) + 2a = 1 + a;$$

$$P(1 + a) = P_{\text{набл.}} = 22,0(1 + a) = 25,98 \text{ мм. рт. ст.}, \quad a = 0,181.$$

$$6. K = \frac{P^2 \text{HAc}}{P(\text{HAc})_2} = \frac{2a \cdot P^2}{P(1 - a)(1 + a)} = \frac{2 \cdot 0,181 \cdot 25,98}{(1 - 0,181)(1 + 0,181)} = 3,52.$$

Ответ: $a = 0,181$; $K = 3,52$.

Туймаада-1998

Задачи

Теоретический тур

1 Теоретически определите температуру горения смеси метана с воздухом (выход 50 %, при этом 10 % тепла теряется).

Дано: воздух — смесь 21 % кислорода и 79 % азота (по объёму). Допустимая ошибка измерения температуры ± 50 К.

Вещество	ΔH_f^0 , кКал/моль	C_p^0 , Кал/(моль · К)
CH ₄	−17,889	$4,17 + 14,45 \cdot 10^{-3}T + 0,267 \cdot 10^{-6}T^2 - 1,722 \cdot 10^{-9}T^3$
CO ₂	−94,05	$10,55 + 2,16 \cdot 10^{-3}T + 2,04 \cdot 10^{-5}T^{-2}$
H ₂ O _(г)	−57,80	$7,17 + 2,56 \cdot 10^{-3}T + 0,08 \cdot 10^{-5}T^{-2}$
N ₂	0	$6,61 + 1,02 \cdot 10^{-3}T$
O ₂	0	$7,52 + 0,81 \cdot 10^{-3}T - 0,90 \cdot 10^{-5}T^{-2}$

2 Соединение А с брутто-формулой C₈H₈, обесцвечивающее бромную воду и раствор перманганата калия на холоде, имеет важное промышленное значение в производстве пластмасс и каучуков. При полимеризации этого соединения образуется прозрачный твёрдый полимер с ценными электроизоляционными свойствами, сополимеризация его с бутадиеном-1,3 приводит к образованию каучуков с повышенной устойчивостью к истиранию.

Взаимодействие А с метилхлоридом в присутствии кислот Льюиса приводит к смеси продуктов, при нагревании которых с водным раствором образуются изомерные кислоты В и С с брутто-формулой C₈H₆O₄.

Кислота В используется для изготовления полимерного волокна — лавсана.

Кислота С при нагревании легко теряет воду с образованием ангидрида, взаимодействие которого с глицерином приводит к образованию полимера-глифталы, используемого для изготовления лаков и плёнок.

Определите соединения **А**, **В**, **С**. Напишите уравнение соответствующих реакций.

3 Органическое соединение состава $C_2H_4O_2$ хлорируют на свету и получают вещество **А**, которое при обработке $Ca(HCO_3)_2$ образует вещество **Б**. При пиролизе вещества **Б** получается химически активное соединение **В**. Соединение **В** с тремя молями ацетиленида натрия с последующим гидролизом даёт соединение **Д** с массовой долей водорода 6 %.

Расшифруйте все вещества и назовите соединение **Д** по номенклатуре ИЮПАК.

4 Раствор, полученный при приливании хлорида железа(III) в диэтиловом эфире к безводному раствору цикlopentадиилмагниибромид, оставили стоять в течение ночи, затем в течение часа нагревали с обратным холодильником и обрабатывали ледяным раствором хлорида аммония; после выпаривания из него выделилась твёрдая масса оранжевого цвета, которая плавилась с возгонкой при 173–174°C.

Твёрдое вещество содержало 64,50 % углерода, 5,40 % водорода, 30,10 % железа.

Полученное вещество не растворимо в воде и не взаимодействует с ней. 10%-ный раствор гидроксида натрия и концентрированная соляная кислота на него не действуют. Но вещество растворяется в разбавленной азотной кислоте или концентрированной серной кислоте с образованием темно-красного раствора с сильной голубой флюоресценцией.

Инфракрасный спектр поглощения содержит одну интенсивную полосу, указывающую на наличие только одного типа связи.

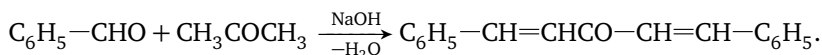
1. Установите строение данного вещества и назовите его.
2. Запишите уравнения упомянутых реакций.
3. Напишите уравнения реакции данного соединения с трёт-бутилхлоридом, хлоридом фенилдиазония и н-бутиллитием.
4. Какими свойствами: диамагнитными или парамагнитными — обладает данное соединение. Ответ аргументируйте.

5 Сколько миллилитров 0,5 М раствора КОН необходимо добавить к 40 мл 0,1 М раствора H_3PO_4 , чтобы получить раствор с $pH = 7,00$. Показатели констант ступенчатой диссоциации принять равными:

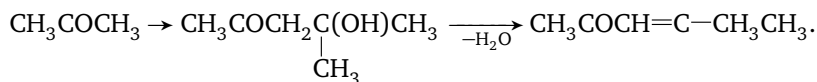
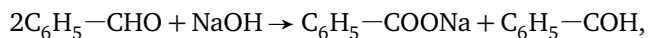
$$pK_1 = 2,12, \quad pK_2 = 7,21, \quad pK_3 = 12,00.$$

Экспериментальный тур

1 (Синтез дибензилиденацетона.) Основная реакция:



Побочная реакция:



Реактивы

1. Бензальдегид.
2. Ацетон.
3. Гидроксид.
4. Этанол.
5. Этилацетат.

Посуда

1. Круглодонная колба ёмкостью 50 мл.
2. Колба Бунзена.
3. Воронка Бюхнера.

Ход синтеза

В колбу ёмкостью 50 мл, содержащую раствор 2 г гидроксида натрия в 20 мл воды и 16 мл этанола, при тщательном перемешивании прилить половину заранее приготовленной смеси бензальдегида и ацетона, поддерживая температуру 20–25°. Через 2–3 минуты начинается выделение осадка. Спустя 15 минут при перемешивании в колбу прилить оставшуюся смесь бензальдегида и ацетона, смыть осадок этих веществ из колбы, в которой они находились, спиртом (2–3 мл). Массу перемешивать, промыть осадок водой и сушить на воздухе. После перекристаллизации из этилацетата получают чистый дибензилиденацетон, *t* пл. Выход 1,8 г (77 % от теоретического).

Дибензилиденацетон — жёлтое кристаллическое вещество, разлагается при перегонке, нерастворим в воде, растворяется в ацетоне и хлороформе.

Оформление синтеза дибензилиденацетона

Расчёт синтеза и свойства исходных веществ:

Название вещества и формула	Молекулярный вес	Константы, <i>t</i> плавл., <i>D</i> ₄ ^{<i>t</i>}	Количество, моль · г · мл	Соотношение молей

Теоретический выход дибензилиденацетона в моль, г.

Константы и выход продуктов реакции:

Название вещества и формула	Константы вещества		Выход вещества		
	установленные в работе t пл.	по справочнику t пл.	грамм	% от теоретического	% по методике от теоретического

Описание хода синтеза

Эта часть составляется как можно подробнее. Здесь приводится описание хода работы, отдельных операций, собственные наблюдения, подробно описывающая результаты перегонок, объяснения полученных результатов.

2 (Разделение и обнаружение ионов методом бумажной хроматографии.) Нужно разделить и обнаружить ионы методом бумажной хроматографии.

В вашем распоряжении имеются:

- 1) исследуемый раствор;
- 2) растворитель: смесь (по объёму) $\text{HCL}_{\text{конц}}$ — 8 %, ацетона — 87 %, вода — 5 %;
- 3) гексацианоферрат (II) калия, 10%-ный раствор-ализарин, аммиак, хроматографическая бумага, хроматографическая камера, стеклянные пипетки и палочка, песочная баня.

Катион	Ni^{2+}	Al^{3+}	Co^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Bi^{3+}	Fe^{3+}
$R = \frac{1}{h}$	0,13	0,15	0,54	0,70	0,77	0,99	0,1	0,1	0,1

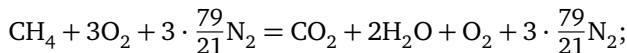
Результаты эксперимента

1. Высота стартовой линии.
2. Диаметр пятна исследуемого раствора.
3. Повторение операции.
4. Глубина погружения хроматографической бумаги в растворителе.
5. Время хроматографирования.
6. Расстояние, пройденное растворителем.
7. Вычисление расстояний, пройденных компонентами.
8. Определение реагентов.
9. Уравнения реакций открытия компонентов.
10. Цвет пятен.

Решения

Теоретический тур

1



T — температура горения.

При температуре горения имеем физическую величину H (энтальпия)

$$Q_{\text{выполненный}} = Q_{\text{поглощённый}}, \quad Q_{\text{выполненный}} = 90\%(-\Delta^c H_{298, \text{CH}_4}^0),$$

$$\Delta^c H_{298, \text{CH}_4}^0 = 191\,761 \text{ Кал (образования тепла),}$$

$$Q_{\text{выполненный}} = 17\,585 \text{ Кал/моль } \text{CH}_4 \text{ в реальных условиях,}$$

$$Q_{\text{поглощённый}} = \int_{298}^T \left(\sum n_i C_{p,i}^0 \right) dT,$$

где n_i — коэффициент i -го продукта, C_i^0 — молярная постоянная i -го продукта;

$$\int_{298}^T \left(\sum n_i C_{p,i}^0 \right) dT = 107(T-298) + \frac{19,6 \cdot 10^{-3}}{2(T^2-298^2)} + 2,78 \cdot 10^5 (T^{-1} - 298^{-1}) = f(T);$$

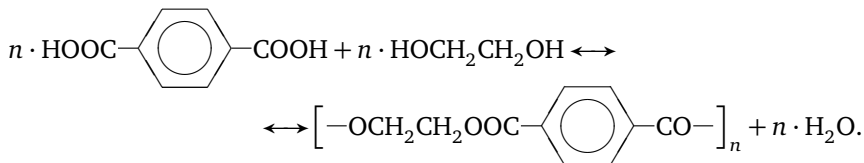
$$f(T) = Q_{\text{выполненный}} \rightarrow 107T + 9,8 \cdot 10^{-3} T^2 + 2,78 \cdot 10^5 T^{-1} - 33\,689 = \\ = 172\,585 \rightarrow T = 1670 \text{ K.}$$

Замечание. Уравнение может быть приведено к виду

$$107T + 9,8 \cdot 10^{-3} T^2 - 33\,689 = 172\,585,$$

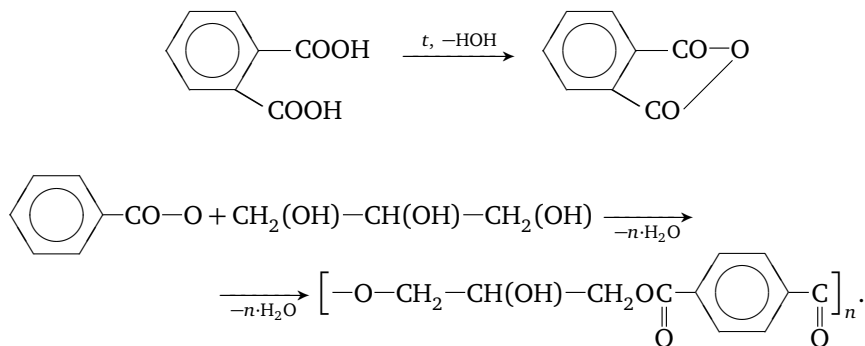
с решением 1672 K.

2 1. Лавсан — это полиэтилентерефталат, получаемый конденсацией терефталевой кислоты с этиленгликолем:

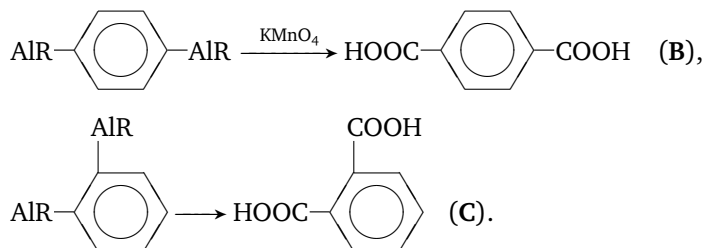


Следовательно, кислота **В** — терефталевая.

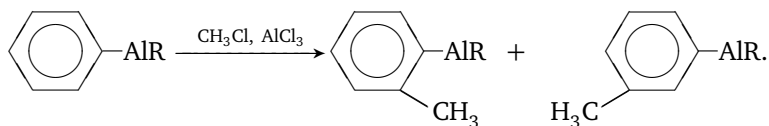
2. Кислота **С** является либо о-, либо -м-изомером. Поскольку при нагревании легко образуется ангидрид, это о-изомер, или фталевая кислота



3. Кислоты **В** и **С** получены при окислении водным раствором KMnO_4 при нагревании, следовательно, до окисления были 2 арена, содержащие в о- и п-положениях углеводородные радикалы:



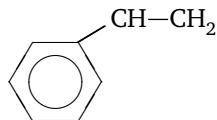
4. Одним из AlR-заместителей является метильная группа, так как было проведено алкилирование метилхлоридом:



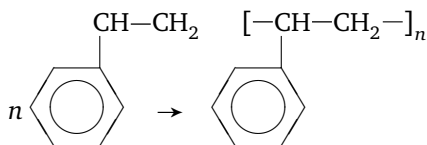
Образуется два изомера, так как AlR-заместитель — ориентант 1 рода.

5. Незвестный радикал AlR имеет неопределенный характер, так как обесцвечивает бромную воду и раствор KMnO_4 .

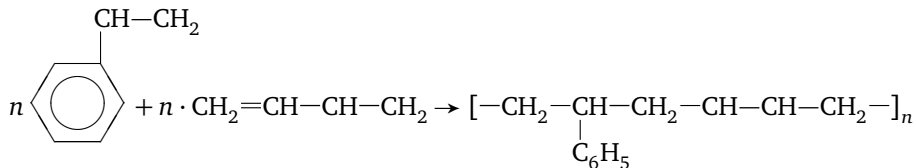
Широко известен арен, имеющий двойную связь в боковой цепи, — стирол с брутто-формулой — C_8H_8 :



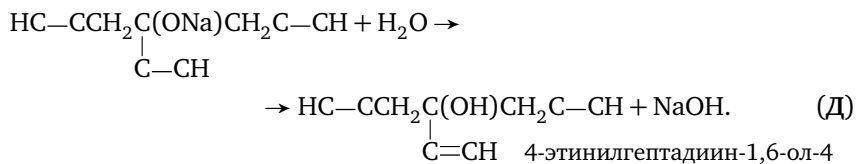
Полимеризация:



Сополимеризация. Следовательно, **A** — стирол.



- 3** 1. Соединение $C_2H_4O_2$ — уксусная кислота (CH_3COOH).
 2. $CH_3COOH + Cl_2 \rightarrow ClCH_2COOH + HCl$. (A)
 3. $ClCH_2COOH + Ca(HCO_3)_2 \rightarrow (ClCH_2COOH)_2Ca + H_2CO_3$. (B)
 4. $(ClCH_2COO)_2Ca \xrightarrow{t} ClCH_2-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-CH_2Cl + CaCO_3$. (B)
 5. $ClCH_2-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-CH_2Cl + 3NaC\equiv CH \rightarrow HC-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-CH_2C(ONa)CH_2C-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-CH + 2NaCl$,

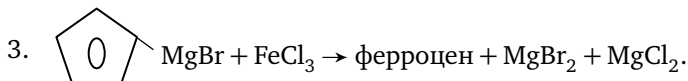


4 1. По данным элементного состава неизвестное органическое соединение имеет состав

$$\text{C} : \text{H} : \text{Fe} = \frac{64,50}{12} : \frac{5,40}{1} : \frac{30,10}{56} = 5,38 : 5,40 : 0,54 = 10 : 10 : 1.$$

Таким образом, получаем $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}$. По данным ИК-спектроскопии наличие только одного типа связей C—H говорит о существовании двух 5-членных цикlopентадиеновых колец, обладающих ароматическим характером, между которыми заключён ион двухзарядного железа, это ферроцен или дициклопентадиенжелезо.

2. Уравнения упомянутых реакций



Ферроцен + $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ сульфопроизводные ферроцена.

Ферроцен + $\text{HO}-\text{NO}_2 \rightarrow$ нитропроизводные ферроцена.

Ферроцен + $\text{ClC}(\text{CH}_3)_3 \rightarrow$ третбутилпроизводные ферроцена.

Ферроцен + $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+\text{Cl}^- \rightarrow$ фенилпроизводные ферроцена.

Ферроцен + $\text{C}_4\text{H}_9\text{LiI} \rightarrow$ литиевые производные ферроцена.

4. Ферроцен обладает диамагнитными свойствами, так как содержит ион Fe^{2+} , имеющий конфигурацию $3d^6 4s^0$, которая соответствует спариванию электронов $3d$ -подуровня.

5 В растворе имеются K^+ , H^+ , HO^- , H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} и

$$[\text{K}^+] + [\text{H}^+] = [\text{HO}^-] + [\text{H}_2\text{PO}_4] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}].$$

Можно написать

$$\text{pH} = 7,00, \quad [\text{H}^+] = [\text{HO}^-], \quad [\text{H}_n\text{PO}_4^{n-3}] = \alpha_n \cdot \text{CH}_3\text{PO}_4,$$

$$\alpha_0 = \frac{K_1 K_2 K_3}{H^3} + K_1 H^2 + K_1 K_2 H + K_1 K_2 K_3;$$

$$\alpha_0 = 3,81 \cdot 10^{-6}, \quad \alpha_1 = 0,381, \quad \alpha_2 = 0,619,$$

$$[\text{K}^+] = \frac{0,5X}{X} + 40 \quad (X — \text{объём раствора KOH});$$

$$\text{C}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 4(X + 40); \quad 0,5X = 4(\alpha_1 + 2\alpha_2 + 3\alpha_3);$$

$$X = 11,05 \text{ мл } 0,5 \text{ М раствора KOH}.$$

Туймаада-1999

Задачи

Теоретический тур

1 Железный лист, общая площадь поверхности которого 1000 см^2 , используется в качестве катода при электролизе соли цинка. Какой толщины достигает слой цинка, выделившегося на катоде за 25 мин, если средняя плотность тока равна $2,5 \text{ А/дм}^2$. Плотность цинка $7,15 \text{ г/см}^3$.

2 Биофармпрепарат «Эпсорин» (экстракт из пантов северного оленя) и препараты, получаемые из некоторых лекарственных растений Якутии, содержат большое количество антиоксидантов — низкомолекулярных органических веществ, содержащих длинную систему сопряжённых π -связей. Свободные радикалы FR, не инактивируемые антиоксидантами, вступают в гомолитические (одноэлектронные), цепные, разветвлённые свободнорадикальные реакции. Это приводит к нарастанию концентрации FR в геометрической прогрессии. Например, Pb из тетраэтилсвинца способен вызывать зарождение двух цепей разветвлённых свободнорадикальных реакций со средним $K_{\text{разветвления}}$ в организме 2 мин^{-1} (каждую минуту количество FR в одной цепи увеличивается в 2 раза). Этот препарат («Эпсорин») способен защищать организм от токсического действия радиации, соединений тяжёлых металлов и других токсических воздействий.

1. Какое количество «Эпсорина» (мл), содержащего 100 мМ антиоксидантов, необходимо принять в профилактических целях для защиты организма человека с массой тела 70 кг (средняя плотность тела $1,07 \text{ г/мл}$) от токсического действия 16,2 мг тетраэтил свинца? (Предполагается, что биологически активные вещества «Эпсорина» с током крови быстро и равномерно распределяются по всем клеткам и жидкостям организма.)

2. Какой объём препарата «Эпсорин» надо будет принять в лечебных целях спустя 10 минут после попадания в организм 162 мкг тетраэтилсвинца для прекращения его токсичного действия?

3. Объясните механизмы реакций с участием антиоксидантов, протекающих в клетках.

3 Цеолиты, месторождения которых в Якутии найдены в 1978 г., представляют собой природные минералы — алюмосиликаты. Химический состав цеолитов сложный, в состав цеолитов одного ряда (имеется несколько рядов) входят 32,16 % Si, 3,52 % Na, 1,22 % H, 53,9 % O и элементы калий и алюминий.

1. Предложите возможную формулу минерала, ответ подтвердите расчётом.

2. Назовите уникальные свойства цеолитов и объясните их на основе структуры минерала.

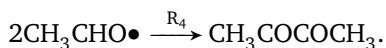
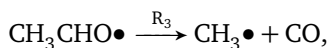
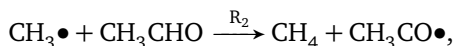
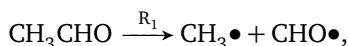
3. Дайте подробные объяснения применениям цеолитов в

- а) животноводстве;
- б) растениеводстве;
- в) лечении некоторых заболеваний человека.

4. Кратко опишите способ получения синтетических цеолитов.

5. В каких целях реально могут быть использованы якутские цеолиты? Дайте ваш вариант промышленного освоения местных цеолитов?

4 Термическое разложение парового ацетальдегида происходит по следующему механизму:



1. Выведите уравнение для скорости образования метана, соответствующее указанному механизму.

2. Выведите уравнение для скорости расходования ацетальдегида, соответствующее указанному механизму.

3. Какой порядок будет иметь реакция в начальный момент времени. Приведите уравнение для скорости распада ацетальдегида в начальный момент времени.

4. Скорость реакции разложения ацетальдегида была измерена в интервале температур 700–840 К:

$T, \text{ K}$	700	730	760	790	810	840
$k, \text{ моль}^{-1} \cdot \text{дм}^3 \cdot \text{с}^{-1}$	0,011	0,035	0,105	0,343	0,789	2,17

Вычислите энергию активации реакции.

5. Выполняются ли правило Вант-Гоффа и уравнение Аррениуса для реакции термического разложения ацетальдегида в указанном температурном интервале? Докажите.

5 Вещество А, в котором массовые доли углерода и водорода составляют соответственно 71,43 % и 9,52 %, является третичным спиртом, даёт качественную реакцию с раствором азотнокислого серебра. Продукт частичного восстановления вещества А литий-алюминийгидридом даёт вещество Б, который при дегидратации образует соединение В, являющееся мономером для синтеза каучука.

1. Установите формулу исходного вещества А.
2. Покажите схему синтеза А.
3. Напишите уравнения реакций:
 - а) избирательного (частичного) восстановления А в Б;
 - б) дегидратации Б с образованием В;
 - в) синтеза каучука из В;
 - г) аминотетирования вещества А формальдегидом и диэтиламиноном с получением Г;
 - д) цианэтирования вещества Г акрилонитрилом с образованием соединения Д.
4. Назовите соединения А, Б, В, Г и Д.

Экспериментальный тур

1 (Качественное и количественное определение Cu^{2+} фотометрическим методом.) В пробирке и мерной колбе находится исследуемый раствор соли меди(II).

1. Используя раствор соли меди(II), находящийся в пробирке, и данные реагенты, подтвердите наличие Cu^{2+} в исследуемом растворе.
2. Измерьте оптические плотности готовых стандартных растворов и постройте градуировочный график.

3. Определите содержание иона меди(II) в исследуемом растворе.

Реагенты: NH_4OH , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, исследуемый раствор, H_2O дист.

Оборудование: КФК-II, кюветы на 2,0 см, бюретка на 25 мл, колбы, пробирки.

Ход работы

1. Напишите уравнения реакций катиона меди(II).

2. Подберите кюветы и светофильтр.

Окраска растворов и соответствующие им светофильтры:

Окраска		Область максимального поглощения светового потока, нм
раствора	соответствующего светофильтра	
жёлтый	синий	440
красный	зелёный	540
синий	жёлтый	590
зелёный	красный	670

Измерьте оптические плотности готовых стандартных растворов и запишите данные в таблицу. (Стандартные растворы приготовлены из эталонного раствора, содержащего 1 мг Cu^{2+} в 1 мл раствора.)

№ стандартного раствора	Объём эталонного раствора, мл	Содержание Cu^{2+} , мг/мл	Оптическая плотность D
1	6		
2	10		
3	20		
4	30		
5	40		
6	50		

Постройте градуировочный график зависимости оптической плотности от концентрации растворов на масштабной бумаге.

3. Подготовьте исследуемый раствор. Измерьте оптическую плотность исследуемого раствора.

По градуировочному графику найдите концентрацию иона меди(II) в растворе и вычислите содержание иона меди во всём объёме раствора (г).

2 (Анализ смеси Na_2CO_3 и NaHCO_3 .) В мерной колбе находится анализируемая смесь двух веществ Na_2CO_3 и NaHCO_3 .

1. Рассчитайте pH раствора в точках эквивалентности.
2. Приведите кривую титрования смеси Na_2CO_3 и NaHCO_3 .
3. Определите содержание компонентов в смеси в растворе.

Решения

Теоретический тур

1 Определяем количество выделившегося на Fe-электроде цинка по уравнению

$$m = \frac{Z \cdot I \cdot t}{F},$$

где Z — эквивалентная масса, г; I — сила тока, А; t — время, с; F — число Фарадея, равное 96 500 Кл. Для этого рассчитываем эквивалентную массу цинка:

$$z = \frac{65,38}{2} = 32,69 \text{ г.}$$

Определяем силу тока по уравнению $I = i \cdot S$, где i — плотность тока, S — площадь поверхности. Имеем $I = 2,5 \cdot 10 = 25$ А. Продолжительность электролиза равна $25 \times 60 = 1500$ с.

Количество выделившегося цинка составит

$$m = \frac{32,69 \cdot 25 \cdot 1500}{96500} = 12,7 \text{ г.}$$

Зная массу и плотность выделившегося цинка, находим его объём:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{12,7}{7,15} = 1,776 \text{ см}^3.$$

Рассчитаем толщину слоя цинка, выделившегося на электроде:

$$\delta = \frac{V}{S} = \frac{1,776}{1000} = 1,776 \cdot 10^{-3} \text{ см.}$$

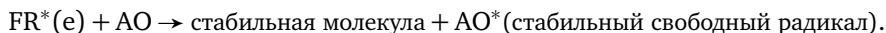
2 1. Зарождение разветвлённых свободнорадикальных цепных реакций легче всего остановить на этапе зарождения, как раз антиоксидантами. Это и осуществляется при введении в организм АО, перед попаданием в него тетраэтилсвинца. Связывание происходит в эквимольных соотношениях.

Имеем $M \text{ Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 = 207 + 29 \cdot 4 = 323$, т. е. 16,2 мг тетраэтилсвинца составляет 50,15 мкмоль. Он является инициатором двух цепей свободнорадикальных реакций. Следовательно, количество инициаторных FR^* будет составлять 100,3 мкмоль. Для их инактивации в самом начале цепей потребуется 100,3 мкмоль АО. Такое количество АО будет содержаться в одном мл 100 мМ раствора АО препарата «Эпсорин».

2. 162 мкг $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ — это 0,5 мкмоль. Количество инициаторных FR^* будет составлять 1,0 мкмоль. Однако, за 10 минут произойдёт процесс развитие цепей разветвлённых свободнорадикальных реакций. Поэтому количество FR^* будет равно $(0,5 \times 2) \times 2^{10} = 1 \times 1024 = 1024$ мкмоль.

Следовательно, антиоксидантов потребуется 1,0243 ммоль, или 10 мл «Эпсорина».

3. Механизм реакций дезактивации свободных радикалов (FR^*) с участием низкомолекулярных антиоксидантов — АО (не ферментов) заключается в том, что длинная система сопряжённых π -связей АО способна связывать один неспаренный свободный радикал и делокализовать его. Тем самым химически активные радикалы FR^* (OH^* , HO_2^* — производные воды; O_2^- — производное молекулы кислорода; радикалы FR^* , образующиеся при гомолитическом разрыве π -связей, например в непредельных жирных кислотах) превращаются в стабильные свободные радикалы AO^* :



Если с FR^* не снимается свободный электрон, то FR^* становится инициатором цепных, гомолитических, разветвлённых свободнорадикальных реакций с участием прежде всего воды цитоплазмы и непредельных жирных кислот мембран клетки. Далее образующиеся уже в больших концентрациях FR^* разрушают и биополимерные молекулы белков, нуклеиновых кислот и вызывают гибель клетки.

3 1. Примерная формула цеолита: $Na_2KAl_3Si_{15}H_{16}O_{44}$.

2. $Na_2OK_2O3Al_2O_330SiO_2 \times 16H_2O$.

Строение: цеолиты обладают трёхмерной каркасной структурой, поэтому параметры их решёток не изменяются. Цеолиты отличаются строго регулярной структурой пор, которые в обычных температурных условиях заполнены молекулами воды. Если из цеолита удалить воду, поры могут быть заполнены другими веществами. Поглощение вещества происходит в адсорбционных полостях, соединяющихся друг с другом входами — окнами. Проникнуть через окна могут только молекулы, критический диаметр которых меньше диаметра входного окна. Благодаря этому свойству цеолиты применяются в качестве «молекулярных сит», «просеивают» молекулы, сортируют их по размерам.

Ионообменные свойства — цеолиты легко обменивают свои ионы на другие; в реакции обмена участвуют ионы K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , находящиеся во внутренних каналах и полостях решётки минерала. Цеолиты широко применяются в ионообменных целях, где требуется удаление нежелательных ионов (веществ).

Адсорбционные свойства — кристаллы цеолитов способны поглощать различные газообразные и жидкие вещества.

3. В животноводстве:

— цеолитовая мука для домашних животных — сорбент токсических веществ при различных заболеваниях;

— цеолитовая мука увеличивает усвояемость кормов, особенно по жирам.

На поверхности цеолитов образуются активные центры, которые активизируют ферменты, участвующие в переваривании пищи.

В растениеводстве:

— сорбент токсических элементов в почве (радиоактивных);

— перенасыщенные цеолиты, специально насыщенные необходимыми питательными элементами (K^+ , PO_4^{3-} , NH_3 и др.) для обогащения почвы;

— для рассоления почвы.

В лечении некоторых заболеваний человека:

— сорбент токсических веществ, продуктов гниения (как активированный уголь);

— для лучшего усвоения липидов.

4. Синтез. Цеолиты получают кристаллизацией при $80^\circ-100^\circ$ смеси силиката и алюмината натрия. К образовавшемуся кристаллиту добавляют 15–20 % пластичной глины, и смесь формуют в виде гранул диаметром 2–4 мм.

5. В Якутии слабо развита транспортная схема, поэтому промышленное освоение цеолита затруднено, химическая промышленность не развита. Реально цеолиты могут быть использованы: 1) для очистки питьевой воды, природного газа, нефтепродуктов; 2) для очистки дымовых газов (в Якутии действуют крупные ТЭЦ на угле). Все это не требует больших капиталовложений.

4 Записываем дифференциальные уравнения кинетики накопления и расхода для каждого из участников реакции (метан, ацетальдегид, интермедиант):

$$\begin{aligned}\frac{d[CH_4]}{dt} &= k_2[CH_3^0] \cdot [CH_3CHO], \\ \frac{d[CH_3^0]}{dt} &= k_1[CH_3CHO] - k_2[CH_3^0] \cdot [CH_3CHO] + k_3[CH_3CHO^0], \\ \frac{d[CH_3CO^0]}{dt} &= k_2[CH_3^0] \cdot [CH_3CHO] - k_3[CH_3CO^0] - 2k_4[CH_3CO^0]^2, \\ \frac{d[CH_3CHO]}{dt} &= -k_1[CH_3CHO] - k_2[CH_3^0] \cdot [CH_3CHO] \quad \text{или} \\ -\frac{d[CH_3CHO]}{dt} &= k_1[CH_3CHO] + k_2[CH_3^0] \cdot [CH_3CHO].\end{aligned}$$

Применим принцип квазистационарных концентраций Боденштейна для интермедиатов (свободных радикалов):

$$\frac{d[\text{CH}_3^0]}{dt} \approx 0, \quad \frac{d[\text{CH}_3\text{CO}^0]}{dt} \approx 0.$$

1. Получим дифференциальное уравнение, описывающее кинетику накопления метана:

$$V = \frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = k_2[\text{CH}_3^0] \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}],$$

$$\begin{aligned} & k_1[\text{CH}_3\text{CHO}] - k_2[\text{CH}_3^0] \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}] + k_3[\text{CH}_3\text{CO}^0] \approx 0 \\ & + k_2[\text{CH}_3^0] \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}] - k_3[\text{CH}_3\text{CO}^0] - 2k_4[\text{CH}_3\text{CO}^0]^2 \approx 0 \\ & \hline & k_1[\text{CH}_3\text{CHO}] - 2k_4[\text{CH}_3\text{CO}^0]^2 = 0, \end{aligned}$$

$$[\text{CH}_3\text{CO}^0]^2 = \frac{k_1[\text{CH}_3\text{CHO}]}{2k_4},$$

$$[\text{CH}_3\text{CO}^0] = \left(\frac{2k_1[\text{CH}_3\text{CHO}]}{k_4} \right)^{1/2},$$

$$[\text{CH}_3^0] = k_1[\text{CH}_3\text{CHO}] + \frac{k_3[\text{CH}_3\text{CO}^0]}{k_2[\text{CH}_3\text{CHO}]} = \frac{k_1}{k_2} + \frac{k_3}{k_2} \cdot \frac{[\text{CH}_3\text{CO}^0]}{[\text{CH}_3\text{CHO}]},$$

$$[\text{CH}_3^0] = \frac{k_1}{k_2} + \frac{k_3}{k_4[\text{CH}_3\text{CHO}]} \left(\frac{2k_3}{k_4[\text{CH}_3\text{CHO}]} \right)^{1/2},$$

$$[\text{CH}_3^0] = \frac{k_1}{k_2} + \frac{k_3}{k_4^{1,5}[\text{CH}_3\text{CHO}]^{1/2}} \cdot (2k_1)^{1/2},$$

$$V = \frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = k_1[\text{CH}_3\text{CHO}] + \frac{(2k_1)^{1/2}k_2k_3[\text{CH}_3\text{CHO}]^{1/2}}{k_4^{1,5}},$$

$$\frac{(2k_1)^{1/2}k_2k_3}{k_4^{1,5}} = k',$$

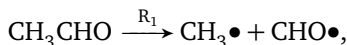
$$V = \frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = k_1[\text{CH}_3\text{CHO}] + k'[\text{CH}_3\text{CHO}]^{1/2}.$$

2. Получим дифференциальное уравнение, описывающее кинетику расходования ацетальдегида:

$$V = -\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = k_1[\text{CH}_3\text{CHO}] + k_2[\text{CH}_3^0] \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}],$$

$$V = -\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = 2k_1[\text{CH}_3\text{CHO}] + k'[\text{CH}_3\text{CHO}]^{1/2}.$$

3. В начальный момент времени происходит только реакция



которая является реакцией первого порядка ($n = 1$)

$$V_{\text{н}} = -\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = k_1[\text{CH}_3\text{CHO}].$$

4. Значение энергии активации при двух температурах рассчитаем по уравнению Аррениуса

$$k_1 = A \exp\left(-\frac{E}{RT_1}\right), \quad k_2 = A \exp\left(-\frac{E}{RT_2}\right),$$

прологарифмируем уравнения, а затем из первого уравнения почленно вычтем второе:

$$\begin{aligned} & \ln k_2 = \ln A - \frac{E}{RT_2} \\ - & \ln k_1 = \ln A - \frac{E}{RT_1} \\ \hline & \ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E}{RT_2} + \frac{E}{RT_1}. \end{aligned}$$

Получим

$$E = R \ln \frac{k_2}{k_1} \left(\frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \right).$$

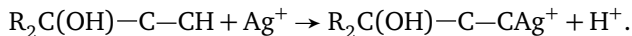
Для указанного температурного интервала среднее значение опытной энергии активации составляет 174 кДж/моль.

5. Для реакции термического разложения ацетальдегида выполняется уравнение Аррениуса. Это можно проверить, построив график зависимости $\ln k$ от $\frac{1}{T}$. Полученная прямая линия свидетельствует о выполнении уравнения Аррениуса. Можно доказать это и аналитическим путём, сравнив значения энергий активации для пяти температурных интервалов. Энергия активации изменяется от 163,92 до 184,78 кДж/моль, т. е. можно считать, что для данной реакции выполняется уравнение Аррениуса.

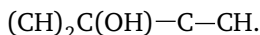
Правило Вант-Гоффа, как известно, выполняется для простых одностадийных реакций. Рассматриваемая реакция термического разложения ацетальдегида сложна по механизму, протекает в несколько стадий. Поэтому правило Вант-Гоффа не выполняется.

5 1. По массовым долям углерода и водорода определяют состав третичного спирта А — $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$.

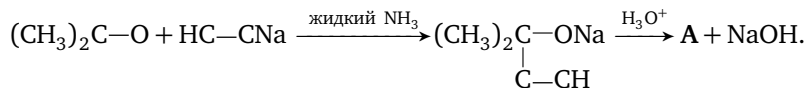
2. Взаимодействие **A** с раствором азотной кислоты говорит о наличии концевго этинильного атома водорода:



Отсюда получим формулу **A**:



3. Синтез **A**:

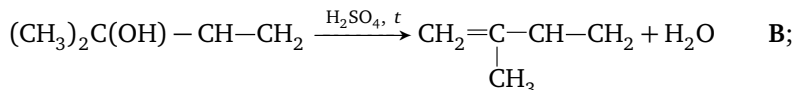


4. Схемы превращений:

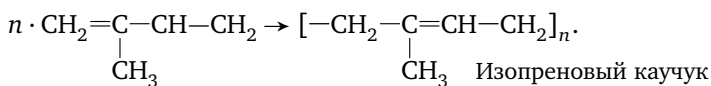
а) частичное гидрирование **A**:



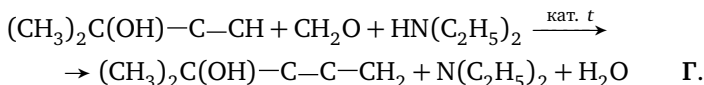
б) дегидратация **Б**:



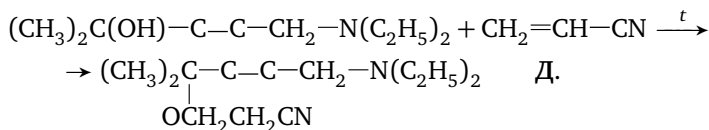
в) полимеризация **В**:



5. Аминометилирование **A** формальдегидом и диэтиламино с получением **Г**:



6. Цианэтилирование **Г** акрилонитрилом с образованием **Д**:



7. Название соединений:

A — диметилэтинилкарбинол или 2-метилбутинил-3-ол-2;

Б — диметилвинилкарбинол или 2-метил-бутен-3-ол-2;

В — изопрен или 2-метилбутадиен-1,3;

Г — 5-диэтиламино-2-метилпентин-3-ол-2;

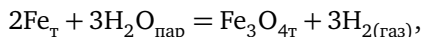
Д — цианэтил 5-диэтиламино-2-метилпентин-3-иловый эфир.

Туймаада-2000

Задачи

Теоретический тур

1 В реакции, протекающей по уравнению



при исходном давлении водяного пара $1,3325 \cdot 10^5$ Па после достижения равновесия при 473 К равновесное парциальное давление образующегося водорода составляет $1,2714 \cdot 10^5$ Па. Определите выход водорода, если в сосуд вместимостью $2 \cdot 10^{-3}$ м³, содержащей металлическое железо, введён водяной пар под давлением $3,0399 \cdot 10^5$ Па при 473 К.

2 Гистоновые белки имеют важное значение в функционировании и поддержании целостности и стабильности молекулярной структуры ДНК. Например, они способствуют формированию нуклеосом (третичной структуры) и взаимодействию с ДНК гормон-рецепторных комплексов.

Из семян пшеницы сорта Приленская-19 был выделен белок гистон НЗ массой 0,4 г. При гидролизе гистона НЗ образовалось 0,05 г свободного лизина ($\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$). Сколько остатков лизина в молекуле гистона НЗ, если число аминокислотных остатков составляет 135?

Объясните, за счёт каких сил взаимодействия гистон НЗ связывается с молекулой ДНК. Предположите, с помощью какого реагента можно разрушить комплекс гистоновых белков с ДНК.

3 Пероксидаза — фермент класса оксидоредуктаз. Состоит из белковой части и простетической группы, которой является гем. Пероксидаза катализирует окисление различных соединений в присутствии пероксида водорода. Субстратами пероксидазного окисления являются фенолы и полифенолы, алифатические и ароматические амины, жирные кислоты и т. д.

В связи с этим иммобилизованную (то есть закреплённую на инертном полимерном носителе) пероксидазу стали использовать для очистки питьевой воды от примесей фенолов и полифенолов. Схема установки приведена на рис. 1. Принцип действия очистной системы заключается в пропускании через колонну воды, содержащей фенолы. Внутри колонны

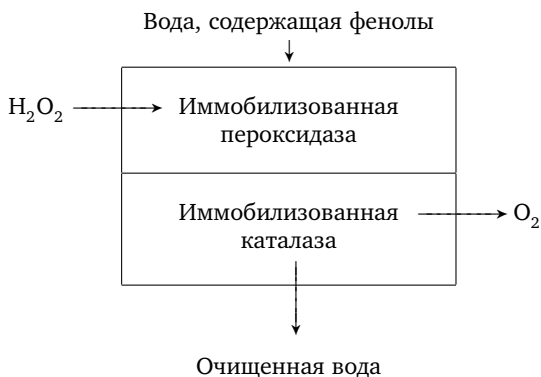


Рис. 1. Схема очистной установки

Таблица 1

Зависимость скорости пероксидазного окисления от концентрации фенола.
Условия кинетического эксперимента: pH = 7,0; 25 °C

$[S]_0 \cdot 10^3, \text{ М}$	$V \cdot 10^6, \text{ М} \cdot \text{с}^{-1}$
0,400	8,00
0,200	6,67
0,133	5,71
0,100	5,00
0,066	4,00

находится катализатор — пероксидаза. Одновременно в очистную колонну подаётся окислитель — пероксид водорода. Внизу колонны находится иммобилизованная каталаза, которая разлагает непрореагировавший пероксид водорода.

1. Рассчитайте максимально допустимую концентрацию фенолов в исходной воде, которая может быть очищена на такой колонке, если время контакта очищаемой воды с катализатором равно 10 секунд, а предельно допустимая концентрация фенолов в очищенной воде должна быть не более моль/л. Для расчётов используйте результаты кинетического эксперимента, приведённые в таблице 1, и уравнение Михаэлиса — Ментен.

2. Приведите схему реакции окисления 1,4-дигидроксибензола пероксидом водорода в присутствии пероксидазы.

4 На рис. 2 приведён ИК-спектр соединения состава $C_8H_6N_2O_2$. Определите, в какие функциональные группы входят атомы азота и кислорода, и по характеристическим частотам выскажите предположение о структуре соединения.

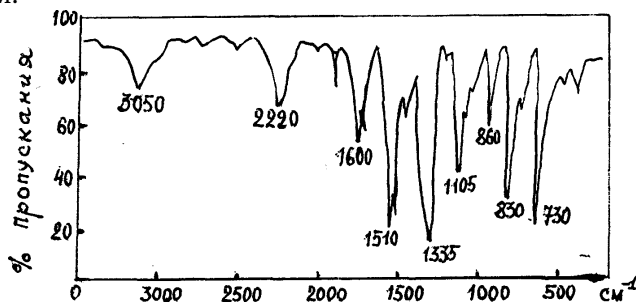


Рис. 2. ИК-спектр соединения $C_8H_6N_2O_2$

Таблица 2

Характеристические групповые частоты органических соединений

Соединение	Типы колебания	Диапазоны частот, cm^{-1}
Алканы	Валентные C—H	2962–2926
Алкены	Валентные C=C	1680–1600
Алкины	Валентные C≡C	2300–2100
Арены	Валентные $C_{ар}-C_{ар}$	–1600, –1580
Спирты	O—H	3650–3580
Фенолы	Свободные валентные O—H Деформационные O—H	3650–3580 1410–1310
Амины первичные	Валентные N—H	3400
Нитрилы	C≡N	2260–2220
Альдегиды	Валентные C=O	1740–1715
Карбоновые кислоты	Валентные C=O	1725–1680
Амиды	Валентные C=O Валентные N—H Деформационные N—H	1700–1630 3350–3140 1600–1590

5 Соединение состава C_6H_{12} подвергли озонолузу с последующим разложением продукта водой и получили соединения А и В. В щелочной среде А

и **В** вступают друг с другом в реакцию конденсации, образуя один продукт **С**, который при нагревании превращается в соединение **Д**. Соединение **Д** с фенилацетиленом вступает в реакцию циклизации в результате синхронного присоединения, образуя продукт **Г**. При гидрировании соединение **Г** превращается в вещество **Е**, которое можно назвать 4-метил-2-этил-6-фенилпираном.

1. Определите соединения **А**, **В**, **С**, **Д** и **Г**.
2. Для соединения **Е** напишите конформационную структуру с наиболее энергетически выгодным расположением заместителей.

Решения

Теоретический тур

- 1** Константа равновесия гетерогенной реакции запишется так:

$$K_p = \frac{P^4(\text{H}_2)}{P^4(\text{H}_2\text{O})} \quad \text{или} \quad K'_p = \frac{P(\text{H}_2)}{P(\text{H}_2\text{O})}, \quad \text{где} \quad K'_p = K_p^{0,25}.$$

Реакция идёт без изменения объёма, поэтому при достижении равновесия

$$P(\text{H}_2\text{O}) = 1,3325 \cdot 10^{-5} - 1,2714 \cdot 10^5 = 0,0608 \cdot 10^5 \text{ Па} = 0,0611 \text{ атм},$$

$$P(\text{H}_2) = 1,2717 \cdot 10^5 \text{ Па} = 1,252 \text{ атм}; \quad K_p = \frac{1,2714}{0,0611} = 20,809.$$

Количество молей образовавшегося водорода определим по уравнению Менделеева — Клапейрона:

$$n(\text{H}_2) = P(\text{H}_2\text{O}) \cdot K'_p = [3,0399 \cdot 10^5 - P(\text{H}_2)] K'_p.$$

$$P(\text{H}_2) = 3,0399 \cdot 10^5 \cdot \frac{K_p}{1 + K'_p} = 3,0399 \cdot 10^5 \cdot \frac{20,809}{21,809} = 2,9005 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

Выход водорода будет равен

$$G(\text{H}_2) = M(\text{H}_2) \cdot n(\text{H}_2) = 2 \cdot n(\text{H}_2) = \frac{2 \cdot 2,9005 \cdot 10^5 \cdot 2 \cdot 10^{-3}}{8,3143 \cdot 473} = 0,295 \cdot 10^{-3} \text{ кг}.$$

Ответ: выход водорода равен $0,295 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$.

2

$$M_{\text{лизин}} = M_{\text{—лизин—}} + 18 = 146 \text{ Дальтон},$$

$$M_{\text{гистон НЗ}} = 110 \cdot n_{\text{ак}} = 110 \cdot 135 = 14\,850 \text{ Дальтон},$$

где $n_{\text{ак}}$ — число аминокислотного остатка;

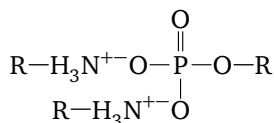
$$V_{\text{гистон НЗ}} = \frac{0,4}{14\,850} = 2,69 \cdot 10^{-5} \text{ моль},$$

$$V_{\text{лизин}} = \frac{0,05}{146} = 3,42 \cdot 10^{-4} \text{ моль},$$

$$n_{\text{лизин}} = \frac{V_{\text{лизин}}}{V_{\text{гистон НЗ}}} = \frac{3,42 \cdot 10^{-4}}{2,69 \cdot 10^{-5}} = 12,7 \approx 13.$$

В состав белка гистона НЗ входит 13 остатков лизина.

Гистон НЗ связывается с молекулой ДНК за счёт ионных сил взаимодействия, возникающих между протонированными аминогруппами остатков лизина и отрицательно заряженными остатками фосфорной кислоты в молекуле ДНК:



Комплекс гистоновых белков можно разрушить, действуя соляной кислотой.

3 1. Вычисление K_m и V_{max} по результатам кинетического эксперимента:

$$V = \frac{V_{\text{max}}[S]_0}{K_{\text{max}} + [S]_0}. \quad (1)$$

Преобразуем уравнение Михаэлиса — Ментен по методу двойных обратных величин и получим уравнение Лайнуивера — Бёрка:

$$\frac{1}{V} = \frac{K_{\text{max}} + [S]_0}{V_{\text{max}}[S]_0}. \quad (2)$$

Имеем $\frac{1}{V} = \frac{K_{\text{max}}}{V_{\text{max}}} \cdot \frac{1}{[S]_0} + \frac{1}{V_{\text{max}}}$. График данной функциональной зависимости является прямой вида $y = ax + b$.

Используя результаты кинетического эксперимента (таблица 1), построим график зависимости $\frac{1}{V} = f\left(\frac{1}{[S]_0}\right)$ (см. рис. 3).

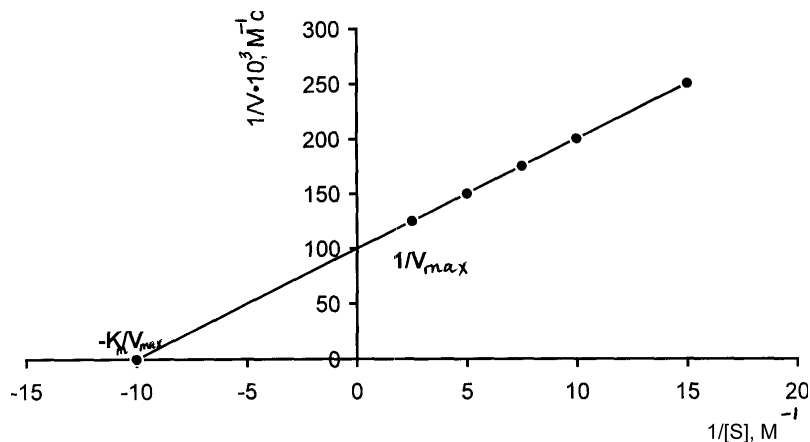


Рис. 3

Из графика получим, что $K_m = 10^{-4} \text{ М}$, $V_{\max} = 10^{-5} \text{ Мс}^{-1}$.

2. Для расчёта максимально допустимой концентрации фенолов в исходной воде воспользуемся дифференциальной формой уравнения Михаэлиса — Ментен:

$$-\frac{d[S]}{dt} = \frac{V_{\max} \cdot [S]}{K_m + [S]} \quad \text{и} \quad -\frac{de}{d[S]} = \frac{K_m + [S]}{V_{\max} \cdot [S]}. \quad (3)$$

Проинтегрируем данное дифференциальное уравнение в пределах.

При $t = 0$ имеем $[S] = [S]_0$.

При $t = t$ имеем $[S] = [S]_0 - [P]$.

Получаем

$$\int_0^T -dt = \int_{[S]_0}^{[S]-[P]} \frac{K_m + [S]}{V_{\max} \cdot [S]} d[S]. \quad (4)$$

После преобразований находим

$$[P] = V_{\max} t - \frac{K_m \ln[S]_0}{[S]_0 - [P]}. \quad (5)$$

Концентрация продукта равна

$$[P] = [S]_0 - \text{ПДК} = [S]_0 - 10^{-6}. \quad (6)$$

Подставим соотношение (6) в формулу (5):

$$[S]_0 - 10^{-6} = 10^{-5} \cdot 10 - \frac{10^{-4} \ln[S]_0}{[S]_0 - [S]_0 + 10^{-6}}. \quad (7)$$

Упростим выражение (7):

$$\begin{aligned} [S]_0 &= 10^{-6} \cdot 10^{-4} - 10^{-4} \cdot 2,3 \ln(10^6 [S]_0), \\ [S]_0 &= 101 \cdot 10^{-6} - 100 \cdot 10^{-6} \cdot 2,3 (6 + \lg(10^6 [S]_0)), \\ [S]_0 &= 101 \cdot 10^{-6} - 1380 \cdot 10^{-6} - 230 \cdot 10^6 \lg[S]_0, \\ [S]_0 &= -1279 \cdot 10^{-6} - 230 \cdot 10^{-6} \lg[S]_0. \end{aligned}$$

После преобразований получим уравнение

$$[S]_0 = -12,8 \cdot 10^{-4} - 2,3 \cdot 10^{-4} \lg[S]_0, \quad (8)$$

которое имеет смысл при $[S]_0 > 0$.

Имеем

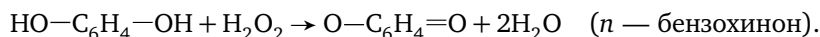
$$-12,8 \cdot 10^{-4} - 2,3 \cdot 10^{-4} \lg[S]_0 > 0, \quad (9)$$

так как $[S]_0 > 0$, или можем решить неравенство (9) относительно $[S]_0$:

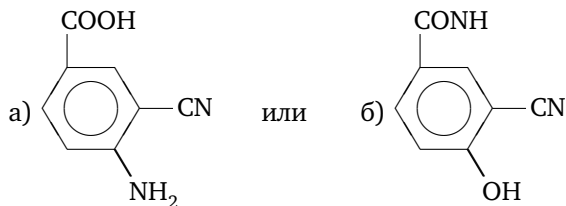
$$\begin{aligned} 2,3 \cdot 10^{-4} \lg[S]_0 + 12,8 \cdot 10^{-4} &< 0, \\ 2,3 \lg[S]_0 + 12,8 &< 0, \\ 2,3 \lg[S]_0 &< -12,8, \\ \lg[S]_0 &< -5,57, \\ [S]_0 &< 10^{-5,57}; \quad [S]_0 < 2,7 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.} \end{aligned} \quad (10)$$

Таким образом, концентрация фенолов в исходной воде должна быть не более $2,7 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

3. 1,4-дигидроксибензол окисляется пероксидом водорода в присутствии пероксидазы по схеме



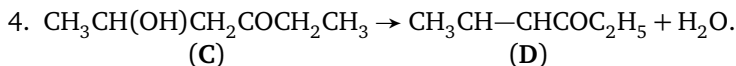
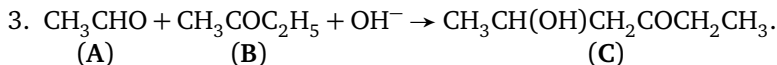
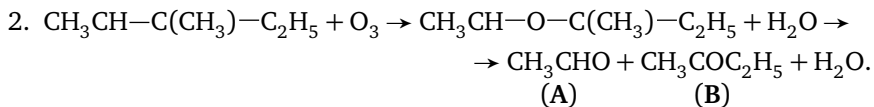
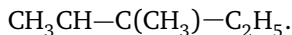
4 1. Соединение $C_8H_6N_2O_2$ может иметь структуры:



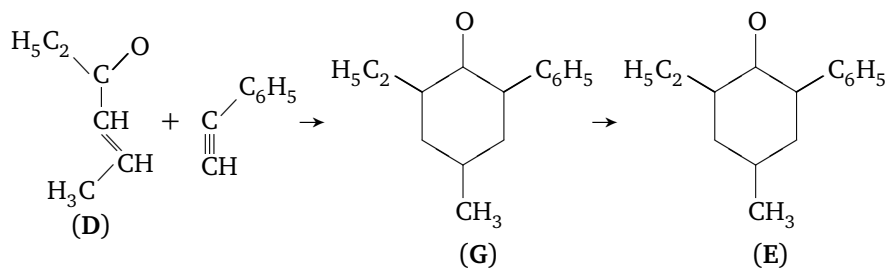
2. Наличие частот валентных колебаний вблизи $2220, 1650, 3050 \text{ см}^{-1}$, а также деформационных колебаний в области $1335, 1600$ и 1500 см^{-1} позволяет сделать заключение о наличии нитрильной $-C\equiv N$, амидной $-CONH_2$ группировок, фенольного гидроксила и бензойного кольца. Полосы поглощения лежат в области первичной аминогруппы. Значит, соединению состава $C_8H_6N_2O_2$ соответствует структура соединения б).

3. Атом азота входит в состав амидной и нитрильной группировок, а атом кислорода — в состав амидной и гидроксогрупп.

5 1. Из структуры соединения Е можно найти структуру вещества состава C_6H_{12} :

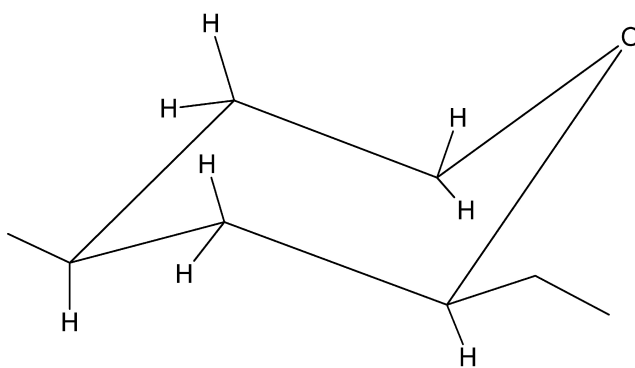


5.



4-метил-2-этил-5-фенилпиран

6.

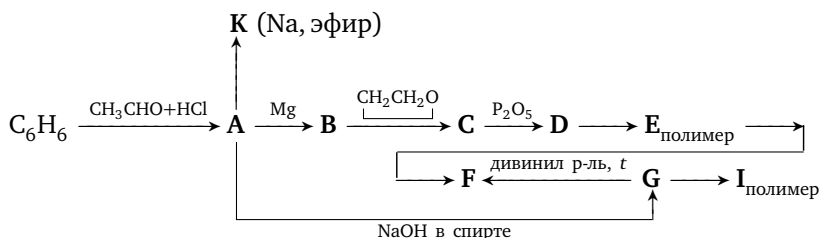


Туймаада-2001

Задачи

Теоретический тур

1



1. Приведите структурные формулы зашифрованных веществ и осуществите указанные превращения.
2. По номенклатуре ИЮПАК назовите соединения А, С, I, К.

2 Калорийность суточного рациона человека примерно составляет 2700 ккал (11 300 кДж). Все свои энергетические затраты человек покрывает за счёт питания. Известно, что показателем энергетических затрат человека может служить скорость потребления им кислорода. Измерения показали, что 1 л израсходованного кислорода соответствует энергии, равной 20,1 кДж. Представьте, что человек питается только глицерином (мы вам этого искренне не желаем). Сколько процентов кислорода и углекислого газа (по объёму) содержится в выдыхаемом этим человеком воздухе?

Теплоты образования составляют соответственно:

жидкой воды — 286 кДж/моль;

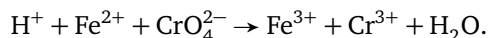
углекислого газа — 394 кДж/моль;

глицерина — 659 кДж/моль.

Считайте, что в спокойном состоянии в своей комнате вы вдыхаете 0,5 литра воздуха, делая 15 таких вдохов в минуту, и в этом воздухе содержится 21 % кислорода.

3 Образец сплава, в состав которого входят серебро, медь, хром, массой 1500 мг растворили, а полученный раствор содержащий ионы Ag^+ , Cu^{2+}

и Cr^{3+} , разбавили точно до объёма 500 мл. Отобрали $\frac{1}{10}$ часть этого раствора и после удаления из него Ag^+ , Cu^{2+} окислили хром. Затем прилили 25 мл 0,1 М раствора соли Fe^{2+} , и произошла реакция по схеме



Для полного окисления оставшихся в реакционной смеси ионов добавили 17,2 мл 0,02 М раствора KMnO_4 .

В другом опыте часть исходного раствора (200 мл) подвергли электролизу. Из-за побочных процессов выход металлов составил 90 %. После пропускания электрического тока силой 2 А в течение 14,50 минут все три металла количественно выделились.

Определите состав сплава (содержание металлов укажите в массовых процентах).

Напишите уравнения проведённых окислительно-восстановительных реакций.

4 При сжигании кислородсодержащего соединения **X** массой 3,33 г были обеспечены условия количественного поглощения всех продуктов реакции 100,0 мл 2 М раствора гидроксида натрия. При этом объём раствора увеличился до 109,2 мл ($1 = 1,1005 \text{ г/см}^3$), а величина pH раствора стала равной 9,43 (влиянием ионной силы на величину pH пренебречь).

1. Установите молекулярную формулу соединения **X**, используя значение pK_2 для угольной кислоты 10,33.

2. Установите структурную формулу соединения **X**, если известно, что оно вращает плоскость поляризации плоскополяризованного света.

3. Напишите формулы R- и S-изомеров соединения **X**.

4. Приведите механизм реакции соединения **X** с бромистоводородной кислотой.

5. Предскажите стереохимический результат этой реакции.

5 Разыскивая металлический лом, подходящий для выделения меди из купороса, юный химик обнаружил куски металлической посуды. Тщательно отмыв один из них от грязи и жира, он измельчил его молотком и набросал полученные осколки в раствор, содержащий 19,96 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Скорость реакции показалась ему слишком медленной, и он добавил к раствору добытой по случаю серной кислоты. Из раствора начал выделяться газ, процесс образования меди значительно ускорился, но в растворе появились противные чёрные хлопья. Добавляя по каплям серную кислоту, он дождался полного прекращения выделения газа, не возобновляющего при добавлении очередной порции, и профильтровал раствор. Высу-

шенный осадок загрязнённой меди, выделение которой можно считать количественным, имел массу 5,26 г.

Приготовив в большой бутылке раствор 12,72 г кальцинированной соды в 100 г воды, он поместил её в охлаждённую смесь из снега и соли. Полученный из купороса осадок юный химик потихоньку растворил без остатка в концентрированной серной кислоте, пропуская выделяющийся газ через раствор в бутылке. Продолжая охлаждать драгоценный сосуд, он долил в бутылку 500 мл 96 % этилового спирта, тщательно перемешал раствор и отфильтровал образовавшийся осадок.

1. Осколки какой посуды нашёл юный химик и как объяснить неудавшуюся попытку получения чистой меди? Почему скорость образования меди возросла в присутствии кислоты?

2. Какие вещества содержатся в осадке из бутылки и какова его масса?

3. Как изменится состав и какова будет масса остатка, если к обработанному раствору соды не добавлять спирт, а просто испарить его досуха на кипящей водяной бане?

4. Какое вещество выделится из насыщенного раствора 6,9 г поташа в воде, если через этот раствор при комнатной температуре пропустить газ, полученный юным химиком при растворении меди? Обоснуйте свой ответ.

6 На серебряном денарии Гая Юлия Цезаря, отчеканенном в 44 г. до н. э., в год его убийства сторонниками республиканских свобод во главе с Марком Юнием Брутом, можно прочесть аббревиатуру из пяти букв латинского алфавита: А.А.А.Е.Е.

1. Что означали эти буквы и какое значение они имели в древнеримском государстве?

2. Какими специфическими свойствами должен обладать металл для выполнения роли всеобщего обменного эквивалента?

3. Назовите металл, который был использован впервые в мире в России (первая половина XIX века) в качестве монетного металла, и опишите его химические свойства.

Экспериментальный тур

На лабораторном столе находятся растворы H_2O_2 , H_2SO_4 , KOH , H_2O . Используя эти растворы и имеющиеся на столе дополнительные реактивы и оборудование:

- 1) установите качественный состав каждого раствора;
- 2) определите количество H_2O_2 (в граммах) в растворе;

3) предложите методики качественного и количественного определений;

4) обоснуйте выбор среды для количественного определения H_2O_2 ;

5) напишите уравнения реакций.

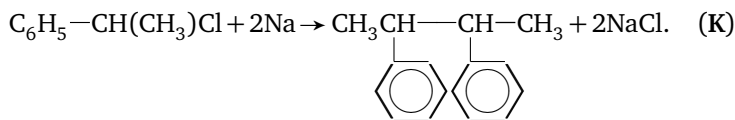
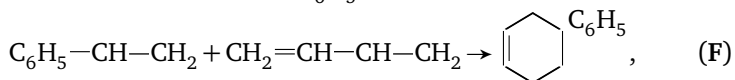
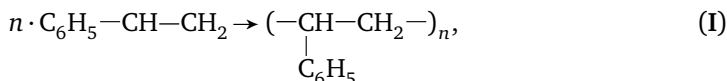
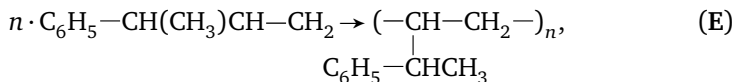
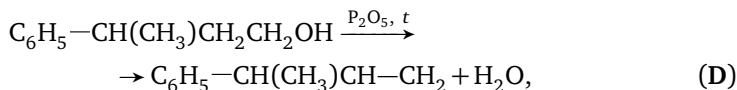
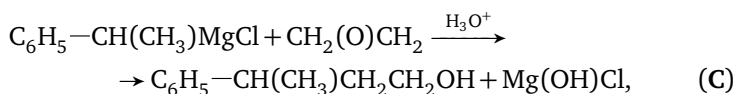
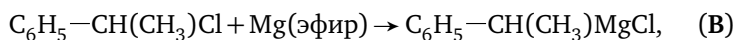
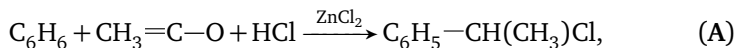
Реагенты: KMnO_4 (0,02 М), H_2O .

Оборудование: бюретка на 25 мл, пипетка Мора на 10 мл, мерная колба на 100 мл, 3 сухие конические колбы или 3 стакана на 100–150 мл, 2 колбы для титрования, воронка.

Решения

Теоретический тур

1



Названия:

A — 1-хлор-1-фенилэтан,

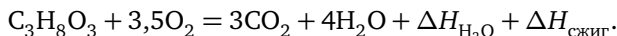
С — 3-фенилбутанол-1,

I — полистирол,

К — 2,3-дифенилбутан.

2 При комнатной температуре (25 °С, 298 К) 1 моль газа занимает 24,5 л. За сутки вы пропускаете через лёгкие $7,5 \text{ л/мин} \cdot 60 \text{ мин} \cdot 24 = 10800 \text{ л}$, или $\frac{10800}{24,5} = 440,8$ моль воздуха. В этом воздухе содержится $441,7 - 0,21 = 92,6$ моль или 2268 л кислорода (здесь и далее объёмы газов приведены при 298 К).

Сжигание глицерина в вашем организме протекает по уравнению



Тепловой эффект реакции легко рассчитать:

$$\Delta H_{\text{сжиг}} = \Delta H_{\text{глиц}} \quad 4\Delta H_{\text{H}_2\text{O}} - 3\Delta H_{\text{CO}_2} = 1667 \text{ кДж}$$

на 1 моль глицерина, или $476,2 \text{ кДж}$ на 1 моль кислорода.

За сутки вы потребляете $\frac{11300}{47,2} = 23,7$ моль 580,2 л кислорода.

При этом вы выдыхаете $23,7 - \frac{3}{3,5} = 20,3$ моль или 497,3 л CO_2 .

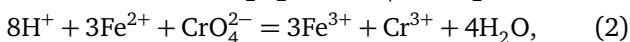
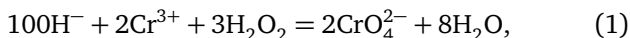
В выдыхаемом воздухе остаётся $2268 - 580,2 = 1687,8$ л кислорода.

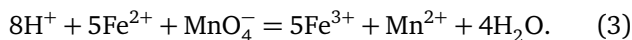
Общий объём выдыхаемого воздуха $10800 - 580,2 + 497,3 = 10717,1 \text{ л}$.

Объёмная доля в нём кислорода составляет $167,8 - \frac{100}{10717,1} = 15,7\%$.

Объёмная доля CO_2 составляет $497,3 \cdot \frac{100}{10717,1} = 4,6\%$.

3 Уравнения окислительно-восстановительных реакций, проведённые в первом эксперименте, записываются так:





По результатам реакции (3) рассчитываем количество прореагировавших ионов Fe^{2+} . По условию опыта в реакцию введено KMnO_4 :

$$n(\text{KMnO}_4) = 0,02 \cdot 17,2 \cdot 10^{-3} = 0,344 \cdot 10^{-3} \text{ моль} = 0,344 \text{ ммоль}.$$

С учётом стехиометрии химического уравнения количество ионов $\text{Fe}^{2+}(n')$, окисленных в реакции (3), составит

$$n'(\text{Fe}^{2+}) = 5 \cdot 0,3444 = 1,72 \text{ ммоль}.$$

Исходя из общего количества ионов $\text{Fe}^{2+}(n)$, введённых в исследуемый раствор, находим количество железа (n''), прореагировавшее в реакции (2):

$$n(\text{Fe}^{2+}) = 0,1 \cdot 25 \cdot 10^{-3} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль} = 2,5 \text{ ммоль};$$

$$n''(\text{Fe}^{2+}) = 2,5 - 1,72 = 0,78 \text{ ммоль}.$$

Согласно уравнению (2) это количество железа отвечает следующему количеству ионов Cr^{3+} в растворе:

$$n(\text{Cr}^{3+}) = \frac{0,78}{3} = 0,26 \text{ ммоль}.$$

Такое же количество хрома содержится в 150 мг (т. е. $\frac{1}{10}$ часть навески) сплава. Следовательно, массовая доля хрома (атомная масса 52 г/моль) в сплаве равна

$$n(\text{Cr}) = n(\text{Cr}) \cdot \frac{A(\text{Cr})}{m(\text{сплава})} = \frac{0,26 \cdot 52 \cdot 100 \%}{150} = 9,013 \%.$$

Содержание меди и серебра в сплаве можно рассчитать по количественным данным электролиза, используя закон Фарадея. Для проведения электролиза взяли 200 мл раствора, т. е. $\frac{2}{5}$ от исходного объёма; на этот объём приходится масса сплава (от исходной навески):

$$m(\text{сплава}) = 1500 \cdot \frac{2}{5} = 600 \text{ мг}.$$

Суммарное количество эквивалентов всех трёх металлов, выделенное при электролизе (с учётом их 90%-го выхода при силе тока $I = 2 \text{ А}$ за $\tau = 14,5 - 60 = 870 \text{ с}$), составит

$$\begin{aligned} n_{\text{экв}} &= (\text{Cr} + \text{Cu} + \text{Ag}) = I \cdot \tau \cdot \frac{0,9}{F} = 2 \cdot 870 \cdot \frac{0,9}{96\,500} = \\ &= 16,23 \cdot 10^{-3} \text{ ммоль} = 16,23 \text{ ммоль}. \end{aligned}$$

(Здесь $F = 96\,500 \text{ Кл/моль}$ — постоянная Фарадея.)

На основании первого опыта известны количество эквивалентов хрома и его масса, которые должны выделиться при электролизе, а именно из 600 мг сплава получится хрома

$$m(\text{Cr}) = w \cdot 600 = 0,09013 \cdot 600 = 54,08 \text{ мг};$$

$$n_{\text{экв}}(\text{Cr}) = Z \cdot n = \frac{3 \cdot 2,6 \cdot 600}{1500} = 3,12 \text{ ммоль}.$$

(Здесь заряд $Z = 3$ — заряд катиона хрома.) Тогда

$$n_{\text{экв}}(\text{Cu} + \text{Ag}) = 16,23 - 3,12 = 13,11 \text{ ммоль}.$$

Обозначим через x (мг) массу выделившейся меди, тогда масса серебра составит $(545,9 - x)$ мг. Используя эти обозначения, запишем выражение для количества эквивалентов этих металлов:

$$n(\text{Cu}) = Z \cdot n = \frac{Z \cdot x}{A(\text{Cu})} = \frac{2x}{64} \text{ ммоль} \quad (Z = 2);$$

$$n_{\text{экв}}(\text{Ag}) = Z \cdot n = \frac{Z(545,9 - x)}{A(\text{Ag})} = \frac{545,9 - x}{108} \text{ ммоль} \quad (Z = 1).$$

Запишем выражение для $[n(\text{Cu}) + n(\text{Ag})] = 13,11$ ммоль:

$$\frac{2x}{64} + 545,9 - \frac{x}{108} = 13,11x = 366,3 \text{ мг}.$$

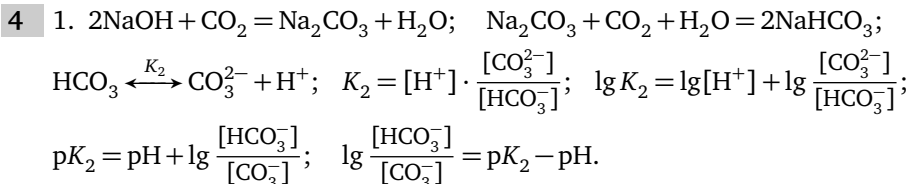
Таким образом, в 600 мг сплава содержится

$$m(\text{Cu}) = 366,3 \text{ мг}; \quad m(\text{Ag}) = 545,9 - 366,3 = 179,6 \text{ мг}.$$

Отсюда находим массовые доли этих металлов в сплаве:

$$w(\text{Cu}) = \frac{366,3}{600} = 0,6105; \quad w(\text{Ag}) = \frac{179,6}{600} = 0,2993.$$

Ответ: сплав содержит 61,05 % Cu, 29,93 % Ag и 9,013 % Cr.



Так как pH раствора $< \text{p}K_2$, но больше, чем pH в 0,2 М NaHCO_3 , можно утверждать, что в растворе присутствует смесь HCO_3^- и CO_3^{2-} .

Имеем

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\text{масса}(\text{H}) = \frac{4,05 \cdot 2}{18} = 0,45 \text{ г};$$

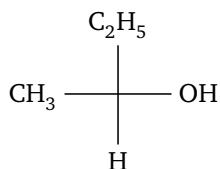
$$\text{масса}(\text{O}) = 3,33 - 2,16 - 0,45 = 0,72 \text{ г};$$

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

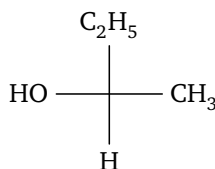
$(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})_x$, $x = 1$, $x > 1$, не имеет смысла.

2. $\text{CH}_3\text{—CH}(\text{OH})\text{—CH}_2\text{CH}_3$ (бутанол-2).

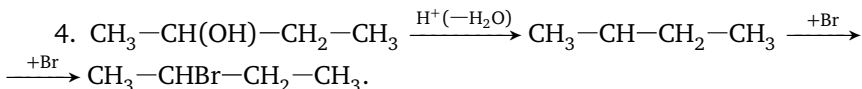
3.



S-изомер

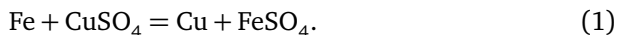


R-изомер



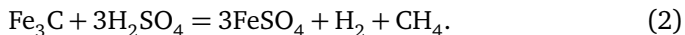
5. Механизм реакции предусматривает образование плоского карбкатиона, следовательно, образуется рацемическая смесь R- и S-изомеров 2-бромбутана, которая не проявляет оптической активности.

5 1. Бьющаяся металлическая посуда за печкой, очевидно, чугун, содержащий железо, взаимодействующее с ионами меди:



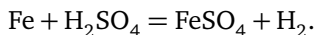
Однако основой чугуна является карбид железа Fe_2C , который химически значительно более инертен. Добавление кислоты вызывает его

растворение:

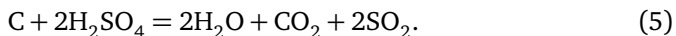
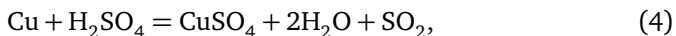


В качестве побочных продуктов могут получаться и другие углеводороды, а часть углерода остаётся в растворе в виде тех самых хлопьев. Впрочем, хлопья могут происходить и из собственной фазы углерода, которая также может присутствовать в чугунах.

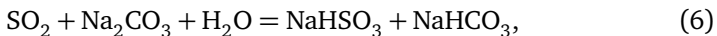
С удалением карбида увеличивается «рабочая» поверхность металлического железа, что приводит к увеличению скорости реакции (1). Возможно также и частичное восстановление меди водородом, образующимся по реакциям (2) и (3):



2. С разбавленной серной кислотой углерод не реагирует, а с концентрированной идут следующие реакции:



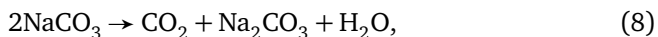
19,96 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — это $\frac{19,96}{249,5} = 0,08$ моль, которые при восстановлении дали $0,08 - 63,5 = 5,08$ г меди. Оставшиеся $5,26 - 5,08 = 0,18$ г — это 0,015 моль углерода. В ходе реакций (4) и (5) получилось $0,08 + 0,015 - 2 = 0,11$ моль сернистого и 0,015 моль углекислого газа. Карбоната натрия в растворе $\frac{12,72}{106} = 0,12$ моль, т. е. небольшой избыток по отношению к SO_2 . В таком случае реакция останавливается на стадии образования кислых солей, поскольку сернистая кислота по второй ступени на порядок слабее, чем угольная по первой:

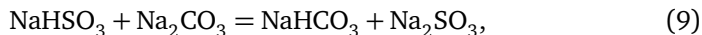


По реакции (6) израсходовано 0,11 моль карбоната и получилось по 0,11 моль гидросульфита (11,44 г) и гидрокарбоната (9,24 г) натрия. Оставшийся карбонат (0,01 моль) по реакции (7) (избыток CO_2) даёт ещё 0,02 моль NaHCO_3 (1,68 г).

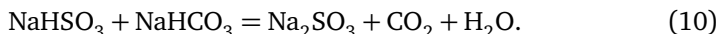
При добавлении этилового спирта, в котором образовавшиеся соли практически растворимы, выделится осадок массой 22,36 г.

3. При нагревании на кипящей бане гидрокарбонат разлагается, а вот уже по второй ступени угольная кислота на три порядка слабее сернистой, поэтому идут следующие реакции:



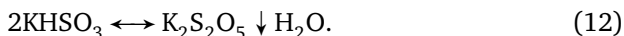


или суммарно



В итоге в остатке останется 0,11 моль сульфита натрия (13,86 г) и 0,01 моль карбоната, который при $t = 100^\circ\text{C}$ получается в виде моногидрата $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1,24 г). Таким образом, при жёстком испарении масса остатка составит 15,1 г.

4. Количество K_2CO_3 в растворе $\frac{6,9}{138} = 0,05$ моль. При взаимодействии с 0,11 моль SO_2 в растворе образуется гидросульфит (биосульфит)-ион, который находится в динамическом равновесии с диосульфит-ионом:



Поскольку дисульфит (метабисульфит) калия имеет значительно меньшую растворимость, чем любой из компонентов этой системы, он и выпадает в осадок из таких растворов уже при соотношении $\text{SO}_2/\text{K}^+ > 0,6$.

6 1. Первые три начальные буквы означают латинские названия металлов: золото (ауро), серебра (аргенто) и меди (аере), а две последние буквы связаны с наименованием главных операций процесса изготовления монет: отливкой заготовок (фландо) и самой чеканкой (фериундо). Этой надписью древнеримское государство подчёркивало своё исключительное право на чеканку металлических денег и первостепенное значение для монетного дела этих трёх металлов.

2. В те далёкие времена среди многочисленных специфических свойств, необходимых металлу для выполнения роли всеобщего обменного эквивалента, важное место занимала способность металла длительное время сохранять неизменными свой внешний вид, форму, массу, что на языке химии определяется как высокая химическая, термическая, противокоррозионная износостойкость.

1,5 балла

3. В первой половине прошлого века, после открытия на Уральских заводах самородных россыпей платины, Россия дала миру пример использования в качестве монетного металла платины. Платина чрезвычайно устойчива против коррозии, она не растворяется в кислотах, а растворяется только в «царской водке» и в концентрированных горячих азотной

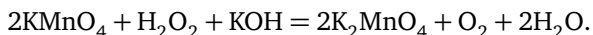
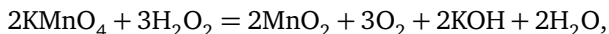
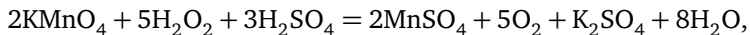
и серной кислотах. С кислородом платина не взаимодействует. При нагревании соединяется с фтором и хлором.

Экспериментальный тур

Чтобы избежать потерь при количественном определении H_2O_2 , необходимо каждое из веществ поочерёдно количественно перенести в мерную колбу, довести до метки дистиллированной водой, перемешать и перелить в сухую коническую колбу или стакан. В дальнейшем эти растворы будут использованы как для количественного, так и для качественного анализа.

Методика (схема) качественного анализа

H_2O_2 определяют по обесцвечиванию раствора KMnO_4 . Присутствие остальных веществ определяют поочерёдным их добавлением к раствору H_2O_2 в качестве «среды» для титрования. По эффекту реакции определяется каждое вещество. Для анализа берут по 1–2 мл каждого из растворов, при этом протекают следующие реакции:



В качестве среды при количественном определении H_2O_2 используют H_2SO_4 , так как при титровании образуется бесцветный MnSO_4 , что не мешает установлению точки эквивалентности.

Методика количественного определения H_2O_2

10 мл раствора H_2O_2 перенесите в колбу для титрования, добавьте 10 мл раствора H_2SO_4 и титруйте при перемешивании раствором KMnSO_4 до появления бледно-розовой окраски, устойчивой в течение 1–2 минут. Титрование повторить 2–3 раза.

Расчёт навески:

$$m(\text{H}_2\text{O}_2) = 5C_{(\text{KMnO}_4)} \cdot V_{(\text{KMnO}_4)} \cdot \frac{34}{1000} \cdot 2,$$

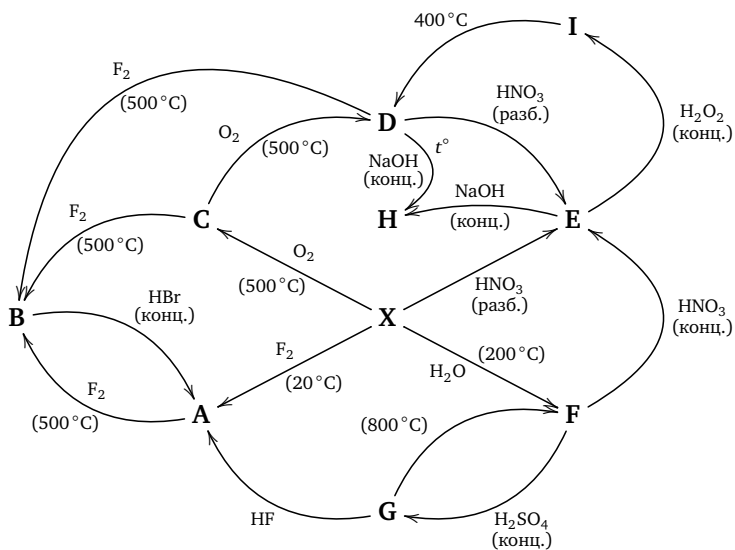
где $C_{(\text{KMnO}_4)}$ — молярная концентрация, $V_{(\text{KMnO}_4)}$ — объём раствора KMnO_4 , затраченного на титрование; 34 — молярная масса H_2O_2 .

Туймаада-2002

Задачи

Теоретический тур

1 Ниже приведена схема превращений химического элемента **X** и его соединений **A–I**.



Цвета и температуры плавления элемента X и соединений А–І приведены в таблице:

Вещество	Цвет	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$
X	серебристо-белый	немного > 1100
A	зелёный	1036
B	белый	64
C	тёмно-зелёный	разлаг. > 900
D	жёлто-оранжевый	разлаг. > 450
E	жёлтый	59,5
F	коричневый	2850
G	белый	разлаг. > 750
H	жёлтый	?
I	светло-жёлтый	разлаг. > 250

Определите элемент X и его соединения А–І. Напишите уравнения всех реакций.

2 В книге Б. Конарева «Любознательным о химии» можно прочитать об истории открытия двух соединений:

«В 1814 г. на улицах Лондона появилось газовое освещение. Светильный газ хранили под давлением в специальных железных баллонах, которые держали в подвалах. В зимнее время, особенно в сильные холода, газ не давал яркого света. Владельцы газового завода обратились за помощью к знаменитому физику и химику Майклу Фарадею. Тот установил, что при охлаждении часть светильного газа собирается на дне баллонов в виде прозрачной жидкости. В ней Фарадей нашёл новый углеводород и дал ему название „карбюрированный водород“. 16 июня 1825 г. учёный докладывал о своём открытии Лондонскому королевскому обществу. Как оказалось, вещество имело формулу...».

Ответьте на следующие вопросы:

1. Какова формула «карбюрированного водорода» и каково его современное название, если по данным Фарадея массовая доля углерода в нём 92,3 %, а пары в 39 раз тяжелее водорода?
2. Какова формула другого открытого Фарадеем углеводорода, содержащего 85,7 % углерода и с плотностью по азоту 2?
3. Рассчитайте, при каких объёмных соотношениях смеси паров этих углеводородов с воздухом будут наиболее взрывчатыми.

4. Оцените приблизительный линейный размер молекулы «карбюрированного водорода», если современное значение плотности этого вещества примерно $0,9 \text{ см}/\text{г}^3$.

5. Знаменитый физик А. Столетов так отзывался о Фарадее: «Никогда со времён Галилея свет не видел стольких поразительных и разнообразных открытий, вышедших из одной головы, и едва ли скоро увидит другого Фарадея...» А что вы знаете об открытиях Фарадея, в частности — в химии? Какие новые термины он ввёл в науку? Приведите пример (один).

3 В результате электролиза раствора масляной кислоты в бесцветной жидкости **X** на аноде выделилась смесь бесцветных газов **A** и **B**. Газ **A** содержит 27,27 % углерода, газ **B** — 19,15 % углерода. На катоде при этом выделяется бесцветный лёгкий горючий газ **C**. Отношение объёмов **A** : **B** : **C** = 1 : 1 : 8. Протеканием побочных электрохимических реакций можно пренебречь. Определите газы **A**, **B**, **C** и жидкость **X**. Какие побочные продукты могли бы образоваться в ходе процесса?

4 Смесь (**M**) двух солей **A** и **B** нагревается до 1000 К. Полученная смесь (**M1**) содержит две соли **A1** и **B1**. Катион соли **A1** поглощает в фиолетовой области видимого спектра и очень инертен по отношению к обычным реактивам.

Анион соли **A1** реагирует с ароматическими первичными аминами в кислой среде с образованием важных компонентов в производстве красителей. Соль **B1** содержит катион, который не даёт осадков с HCl , $\text{H}_2\text{S}(\text{H}^+)$, NH_4S ($\text{pH} = 9$) и CO_3^{2-} . Он может быть выделен с помощью HO^- с образованием белого студенистого осадка, нерастворимого в избытке щёлочи. Кроме того, соль **B1** содержит фосфор и кислород в молярном соотношении $\text{P} : \text{O} = 1 : 3,5$. Молярная масса соли **B1** равна $222 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$. Известно также, что соль **B** содержит азот и водород и при нагревании смесь **M** теряет 18,92 % массы.

1. Определите соли **A**, **B**, **A1**, **B1**, напишите уравнения указанных реакций.

2. Вычислите состав смеси **M**.

5 Органическое вещество **A**, не реагирующее с металлическим натрием, широко применяется в синтетической органической химии. Для полного сгорания навески вещества **A** массой 54,6 г потребовалось 66,67 л O_2 ; при этом образовалось 50,0 л газа **B** и 37,8 г H_2O (все измерения проводились при температуре 210°C и давлении 770 мм. рт. ст.). Определите вещество **A**; укажите области его применения.

6 Для некоторого вещества C_p^0 имеет следующие значения (в кал/моль·К):

$$(C_p^0)^5 = 5 \cdot 10^{-5} \cdot T^3 \quad (\text{для } 0 \leq T \leq 50 \text{ К}),$$

$$(C_p^0)^5 = 6 \quad (\text{для } 50 \leq T \leq 200 \text{ К}),$$

$$(C_p^0)^L = 7 \quad (\text{для } 200 \leq T \leq 500 \text{ К}).$$

Точка плавления вещества равна $T_m = 200 \text{ К}$, и энтальпия плавления равна $\Delta H_m = 400 \text{ кал/моль}$.

1. Определите (на основании третьего закона термодинамики) абсолютную энтропию вещества при 400 К.

2. Определите изменения энтальпии плавления, изменения энтропии плавления и изменения свободной энтальпии при 150 К. Происходит ли процесс плавления при данной температуре спонтанно или нет?

Экспериментальный тур

На лабораторном столе находятся BaCl_2 , AgNO_3 , $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, H_2SO_4 и исследуемый раствор. Используя эти растворы и имеющиеся на столе дополнительные реактивы и оборудование:

- установите анион в исследуемом растворе;
- определите количество аниона;
- обоснуйте, почему титрование проводят в слабощелочной среде;
- напишите уравнения реакций.

Реагенты: ЭДТА, соляная кислота, навеска $\text{BaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$, аммонийный буфер, эриохромовый чёрный Т, дистиллированная вода.

Оборудование: предметное стекло, микроскоп, пипетка Мора на 20 мл, бюретка на 25 мл, воронка, мерная колба на 100 мл, колбы для титрования, стаканы, цилиндр.

Решения

Теоретический тур

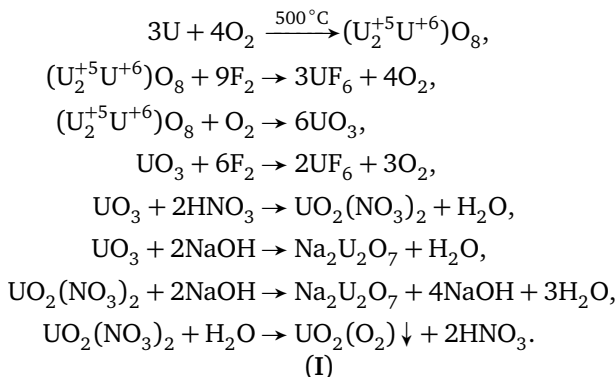
1 Высокая температура плавления и серебристо-белая окраска элемента X позволяют заключить, что X — это металл.

Анализируя окраску соединения A–I, можно выделить три наиболее вероятных металла: ванадий, хром и уран. Однако ванадий устойчив к действию воды, а при окислении кислородом образуется оксид V_2O_5 оранжевого или коричнево-красного цвета, что не соответствует окраске соединения C. Хром окисляется кислородом до зелёного Cr_2O_3 , а далее до чёрного CrO_2 , что не соответствует окраске соединения D. Таким образом, элемент X — уран.

Известно, что химически более устойчивы соединения урана в степени +4 и +6 (хотя нередко встречаются и другие). Тогда вероятнее всего, что соединение **A** — тетрафторид урана UF_4 , а соединение **B** — гексафторид урана UF_6 :

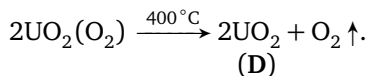


Уран окисляется кислородом до смешанного оксида $(\text{U}_2^{+5}\text{U}^{+6})\text{O}_8$ (соединение **C**):

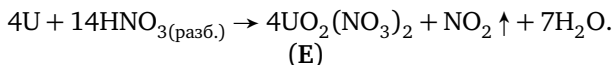


(На самом деле образуются гидраты $\text{UO}_2(\text{O}_2) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n = 5-6$.)

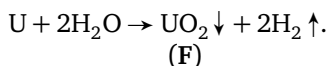
При нагревании пероксид разлагается:



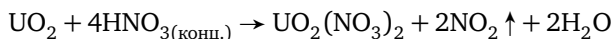
Нитрат уранила также может быть получен из урана при действии разбавленной азотной кислоты:



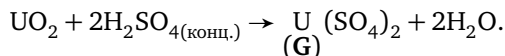
С парами воды при 200°C уран образует диоксид UO_2 (соединение **F**):



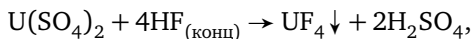
Диоксид урана растворяется в концентрированной азотной кислоте:



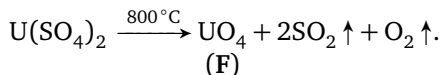
и в концентрированной серной кислоте, образуя диосульфат урана (соединение **G**):



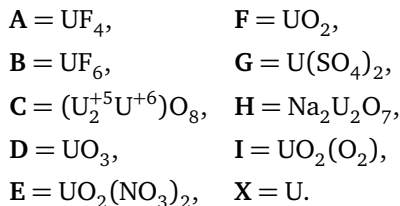
$U(SO_4)_2$ с концентрированной плавиковой кислотой образует тетрафторид урана (соединение А):



а при высокой температуре разлагается до диоксида урана:



Итак,



- 2** 1. $C : H = \frac{92,3}{12} : \frac{7,7}{1} = 7,7 : 7,7 = 1 : 1$ или CH ;
 $M = 39 \cdot 2 = 78$ г/моль; C_6H_6 — бензол.
 2. $C : H = \frac{85,7}{12} : \frac{14,3}{1} = 7,14 : 14,3 = 1 : 2$ или CH_2 ;
 $M = 28 \cdot 2 = 56$ г/моль; C_4H_8 — бутилен.
 3. $C_6H_6 + 7,5O_2 = 6CO_2 + 3H_2O$,
 $V(C_6H_6) : V(O_2) = 1 : 7,5$ или $V(C_6H_6) : V(\text{возд.}) = 1 : 37,5$;
 $C_4H_5 + 6O_2 = 4CO_2 + 4H_2O$, $V(C_4H_5) : V(\text{возд.}) = 1 : (6 \cdot 5) = 1 : 30$.
 4. Объём, который занимает 1 моль бензола: $V_{\text{моль}} = \frac{78}{0,9} = 87 \text{ см}^3/\text{моль}$,
 или $\frac{87}{6 \cdot 10^{23}} \text{ см}^3/\text{молек}$. Приблизительный линейный размер молекулы «кар-

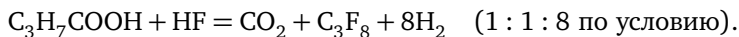
бюрированного водорода» $\ell \approx \sqrt[3]{\frac{87}{6 \cdot 10^{23}}} = 5,2 \cdot 10^{-8} \text{ см}$.

5. Открытие бензола и бутилена, получение жидких галогенводородов, хлора, сероводорода, аммиака, изучение состава природного каучука, получение этилсерной кислоты, изготовление специального свинцового и оптического стекла. Новые термины: электролиз, электролит, электрод, катод, анод, катион, анион, диэлектрик.

- 3** $C_3H_7COO^- - e = C_3H_7 \bullet + CO_2$ (анод); $2H^+ + 2e = H_2$ (катод).

Очевидно, что газ А — CO_2 (проверяем по содержанию углерода!), газ С — H_2 . В газе В, очевидно, содержится углеродная цепочка C_3 (нет других продуктов!). Тогда молярная масса газа В равна $36 \cdot \frac{100}{19,15} = 188$ у. е.,

из них на заместители приходится $188 - 36 = 152$ у. ед. — это соответствует 8 атомам фтора. Тогда газ **В** — октафторпропан C_3F_8 . В этом случае растворителем, очевидно, является HF , поскольку нет других продуктов, кроме газов **А–С**: при этом 4 моль водорода берутся из кислоты и 4 моль из растворителя. Тогда уравнение процесса при электролизе выглядит так:



Возможные побочные продукты — гептафтормасляная кислота C_3H_7COOH , фторангидрид гептафтормасляной кислоты C_3H_7COF и др.

4 Катион соли **A1** поглощает в фиолетовой области спектра, что означает, что мы должны увидеть *жёлтую линию (дополнительный цвет) в его атомных спектрах поглощения*.

Это в сочетании с другой информацией приводит нас к катиону Na^+ .

Анион соли **A1**, безусловно, нитрит NO_2^- , поскольку указано образование диазопроизводных с аминами, что является важной реакцией в химии красителей.

Катион в **B1** следует выбрать из K^+ , Na^+ , NH^+ или Mg^{2+} , но только Mg^{2+} образует осадок с гидроксил-анионами.

Анион соли **B1** состоит из P и O. Запишем формулу в виде $Mg_XP_YO_Z$, тогда

$$\mu = 222 = 24X + 31Y + 16Z$$

и

$$\frac{Y}{Z} = \frac{1}{3,5} \Rightarrow 24X + 31Y + 16 \cdot 3,5Y = 222,$$

откуда $Y = \frac{222 - 24X}{87}$. Рассмотрим следующие возможности:

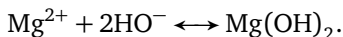
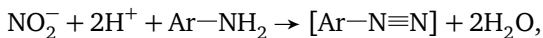
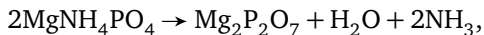
X	Y
1	2,27
2	2
3	1,44

Итак, получаем формулу $Mg_2P_2O_7$ для соли **B1** и $NaNO_2$ для соли **A1**.

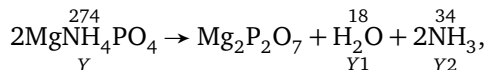
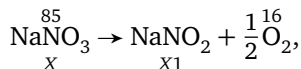
Соль **A1** ($NaNO_2$), очевидно, образуется при нагревании из нитрата натрия ($NaNO_3$), который является солью **А**. Поскольку соль **В** содержит азот и водород, а также образует пиррофосфат магния (**B1**) при нагревании, очевидно, она является фосфатом магния-аммония: $MgNH_4PO_4$.

1. Уравнения реакций:





2. Вычисляем состав смеси двух солей:



$$X + Y = 100, \quad X1 + Y1 + Y2 = 18,92,$$

$$\text{NaNO}_3 — 37\%,$$

$$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 — 63\%.$$

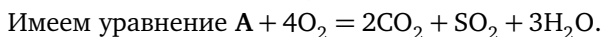
5 Пересчитаем объёмы кислорода и газа **В** к нормальным условиям, например, по формуле $\frac{PV}{T} = \frac{P_0 V_0}{T_0}$. Получаем, что объём кислорода составляет 62,72 л, что соответствует $\frac{62,72}{22,4} = 2,8$ моль, или $2,8 \times 32 = 89,6$ г.

Для газа **В** объём равен 47,04 л, что соответствует $\frac{47,04}{22,4} = 2,1$ моль. При этом масса газа **В** по закону сохранения массы составляет $54,6 + 89,6 - 37,8 = 106,4$ г, тогда его молярная масса равна $\frac{106,4}{2,1} = 50,67$ г/моль.

Получаем, что газ **В** — углекислый газ (вещество **А** органическое!) плюс какая-то примесь тяжелее его (молярная масса **В** больше 44 г/моль). Из газов, образующихся при сгорании органических веществ, таким является только сернистый газ SO_2 ($M = 64$).

Рассчитаем содержание CO_2 и SO_2 в смеси **В**. Допустим, объёмная доля CO_2 равна x , а SO_2 — $1 - x$. Тогда $44x + 64(1 - x) = 50,67$.

Отсюда $x = 0,667 = \frac{2}{3}$. Имеем смесь CO_2 и SO_2 в мольном соотношении 2 : 1. Итого у нас 2,8 моля O_2 , 1,4 моля CO_2 , 0,7 моля SO_2 и $\frac{37,8}{18} = 2,1$ моля H_2O . Таким образом, отношение коэффициентов в уравнении сгорания **А** составляет соответственно 4 : 2 : 1 : 3.



Отсюда вытекает брутто-формула вещества **А**: $\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$.

Поскольку **А** не реагирует с Na , в его структуре нет $-\text{OH}-$ и $-\text{SH}-$ групп. Тогда возможны два изомера **А**: тиопероксид CH_3OSCH_3 и диметилсульфоксид $(\text{CH}_3)_2\text{S} = \text{O}$. Очевидно, что решением является второе вещество; известно, что тиопероксиды неустойчивы и легко перегруппировываются как раз в сульфоксиды.

Диметилсульфоксид (ДМСО) применяется в органическом синтезе в качестве полярного апротонного (не диссоциирующего с образованием протонов) растворителя.

6 1. На основании третьего закона термодинамики

$$S_{400}^0 = \int_0^{50} \frac{(C_p^0)}{T} dt + \int_{50}^{200} \frac{(C_p^0)}{T} dt + \frac{\Delta H}{T} + \int_{200}^{400} \frac{(C)}{T} dt.$$

Получаем $S_{400}^0 = 17,257 \text{ Кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

2. Используем закон Кирхгофа:

$$(\Delta H)_{150} = (\Delta H)_{200} + \int_{200}^{150} \Delta C_p^0 dT.$$

Тогда

$$\Delta H_{\text{м}}^{150} = 400 + 1 \cdot (150 - 200) = 350 \text{ Кал} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Подобным образом

$$\Delta S_{\text{м}}^{150} = 1,713 \frac{\text{Кал}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Изменение свободной энергии Гиббса составляет

$$\Delta G_{\text{м}(150)} = \Delta H_{\text{м}(150)} - 150 \cdot \Delta S_{\text{м}(150)},$$

откуда

$$G_{\text{м}(150)} = 350 - 257 = 93 \text{ Кал/моль},$$

то есть $G_{\text{м}(150)}$ положительно. Знак $G_{\text{м}(150)}$ показывает, что процесс плавления при данной температуре не является спонтанным.

Экспериментальный тур

Обнаружение и определение аниона вытеснительным титрованием

I. Обнаружение аниона.

II. Определение аниона вытеснительным титрованием.

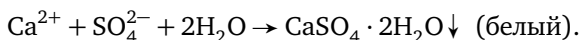
I. Обнаружение сульфат-иона (SO_4^{2-}). Сульфат-ион SO_4^{2-} является анионом серной кислоты. В анионе SO_4^{2-} сера находится в высшей степени окисления и может участвовать в реакциях в роли окислителя. Малорастворимыми в воде являются только соли BaSO_4 , SrSO_4 , PbSO_4 , Hg_2SO_4 . Осадки CaSO_4 и AgSO_4 образуются из достаточно концентрированных растворов.

1. Реакция с хлоридом бария BaCl_2 .

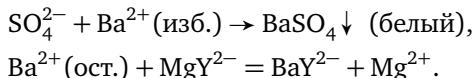
Реакция обнаружения сульфат-иона осаждением солями бария в кислой среде является наиболее надёжной. Одну-две капли раствора подкисляют 2 М раствором HCl до кислой реакции среды и добавляют раствор BaCl_2 . Образуется белый осадок BaSO_4 , нерастворимый в HCl :

**2. Реакция с ацетатом кальция $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.**

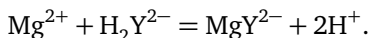
К капле раствора добавляют по капле 2 М раствор CH_3COOH и раствор $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Перемешивают, каплю смеси переносят на предметное стекло и наблюдают под микроскопом образование игл, снежинок кристаллов гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:



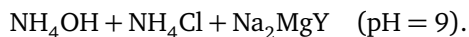
II. Определение сульфат-ионов (SO_4^{2-}). Метод основан на осаждении сульфат-ионов (SO_4^{2-}) избытком ионов Ba^{2+} и последующем определении остаточного количества ионов Ba^{2+} методом замещения (вытеснительного титрования). При этом используются реакции



Комплексонат бария BaY^{2+} более устойчив, чем комплексонат магния MgY^{2-} , и реакция замещения протекает практически нацело. Выделившиеся ионы Mg^{2+} (в количестве, эквивалентном ионам $\text{Ba}^{2+}(\text{ост.})$) оттитровывают раствором трилона Б в слабощелочной среде (аммонийный буфер) с индикатором эриохромом чёрным Т без отделения осадка BaSO_4 :

**Реагенты**

1. Трилон Б — раствор, $\text{C}(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) = 0,01$ моль/л.
2. Соляная кислота — раствор, $\text{C}(\text{HCl}) = 2$ моль/л.
3. Аммонийный буфер, содержащий комплексонат магния:



4. Хлористый барий $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (твёрдый).
5. Эриохром чёрный Т (твёрдый — смесь).

Ход анализа

Стандартный раствор хлорида бария с $\text{C}(\text{BaCl}_2) = 0,01$ моль/л готовят в мерной колбе ёмкостью 100 мл. Для этого рассчитанную и взвешенную на аналитических весах навеску кристаллического препарата $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,

количественно переносят через воронку в мерную колбу ёмкостью 100 мл, растворяют в дистиллированной воде, разбавляют до метки и перемешивают. Концентрацию раствора BaCl_2 рассчитывают.

Анализируемый раствор сульфат-ионов в мерной колбе ёмкостью 100 мл разбавляют до метки дистиллированной водой и перемешивают. Калиброванной пипеткой ёмкостью 20 мл отбирают три пробы анализируемого раствора сульфата в конические колбы для титрования ёмкостью 250 мл. К каждой пробе добавляют по 1 мл кислоты $C(\text{HCl}) = 2$ моль/л и 50 мл дистиллированной воды, нагревают раствор почти до кипения и осаждают сульфат-ион в виде BaSO_4 медленным добавлением стандартного раствора BaCl_2 из калиброванной пипетки на 20 мл. Раствор с осадком BaSO_4 нагревают в течение 5 минут, затем охлаждают. После охлаждения прибавляют пипеткой 5 мл аммонийного буферного раствора, содержащего комплексонат магния MgY^{2-} для определения сульфат-ионов, несколько кристалликов эриохрома чёрного Т до появления вишнёво-красной окраски раствора и титруют стандартным раствором трилона Б до чисто синей окраски (без фиолетового оттенка). Аналогично анализируют ещё две пробы и находят средний объём $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ из трёх титрований, сходящихся в пределах $\pm 0,20$ мл.

Вычисления

$$C\left(\frac{1}{zX}\right) = \frac{m \cdot 1000}{M_3 \cdot V}, \quad C\left(\frac{1}{zX}\right)V(X) = C\left(\frac{1}{zY}\right)V(Y),$$

$$C\left(\frac{1}{zX}\right) = C\left(\frac{1}{zY}\right) \cdot \frac{V(Y)}{V(X)}, \quad T_{A/B} = \frac{C\left(\frac{1}{zA}\right) \cdot M_3(B)}{1000}.$$

Содержание сульфата в пересчёте на SO_3 в граммах рассчитывают по формуле

$$m(\text{SO}_3) = C(\text{BaCl}_2) \cdot V(\text{BaCl}_2) - C(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \cdot V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \cdot \frac{M(\text{SO}_3)}{1000} \cdot \frac{V_K}{V_{\Pi}}.$$

Туймаада-2003

Задачи

Теоретический тур

1 Газообразное вещество **A**, имеющее плотность по воздуху 0,965 и содержащее 85,71 % углерода, при пропускании над активированным углём при 600 °С превращается в соединение **B** с температурой кипения 79,1 °С, которое не обесцвечивает раствор перманганата и бромную воду, но вступает в реакции со смесью концентрированных азотной и серной кислот, а также с 1-хлорбутаном в присутствии хлорида алюминия.

1. Определите формулы веществ **A** и **B**.
2. Напишите уравнения получения веществ **A** и **B**.
3. Напишите все уравнения реакций вещества **B** и покажите механизм протекания реакций.
4. Известен ли вам более простой способ получения вещества **B**?
5. Где может применяться вещество **B**?

2 Для понимания свойств элементов V A группы (15 гр. по ИЮПАК) важно рассмотреть прочность ковалентных гомоядерных связей между атомами элементов.

Таблица 1

Энергия химических связей Э—Э (кДж/моль)

Э—Э	N—N	P—P	As—As	Sb—Sb
<i>E</i>	160	200	146	121

1. Охарактеризуйте их свойства исходя из данных таблиц 1 и 2.
2. Какие связи могут возникать при взаимодействии *p*-орбиталей?
3. У какого элемента кратные связи будут наиболее прочными?
4. Какие связи он склонен образовывать? Ответ подтвердите расчётами.
5. Какие связи характерны для фосфора? Ответ подтвердите расчётами.

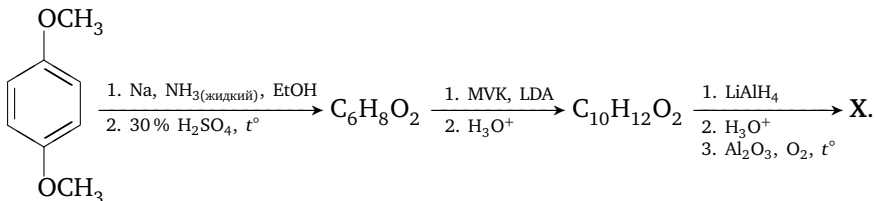
изомеризацию двойной связи в **X** и реакции **X** с ацетоном, NaHSO_4 способствует дегидратации, пролин катализирует реакцию Дильса — Альдера).

1. Определите **A–F**, **X**, **Y**.
2. Напишите уравнения всех реакций.
3. Рассчитайте, сколько человек, пострадавших от биологической атаки террористов, можно вылечить синтезированным **Y**, если на оздоровление одного условно инфицированного требуется 15 г **Y**.

Задачи по выбору (3 из 5)

4 Меланж кислотный, получаемый смешиванием концентрированных серной и азотной кислот, содержит примерно 89 % HNO_3 и 7,5 % H_2SO_4 . Порцию меланжа массой 10,23 г осторожно смешивают с 100 мл воды, а в полученный раствор медленно при перемешивании добавляют порошок карбоната бария в присутствии метилоранжа до изменения окраски с розовой на оранжевую. Образовавшийся осадок отделяют, а раствор охлаждают до 0°C . Какая масса $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ выделится при этом из раствора, если растворимость при 1000°C составляет 340 г/л H_2O , а при 0°C 50 г/л H_2O ?

5 Бесцветное кристаллическое вещество **X** содержит 93,75 % углерода по массе и может быть синтезировано в лабораторных условиях по следующей схеме:



1. Определите брутто-формулу соединения **X**.
2. Установите структурные формулы соединения **X** и всех промежуточных веществ, напишите уравнения всех реакций.
3. Как получают соединение **X** в промышленности?
4. Укажите области применения **X**.

Примечание. MVK — винилметилкетон, LDA — диизопропиламид лития.

6 Металлоорганическое соединение **A**, содержащее металл **X**, а также 29,71 % углерода и 6,23 % водорода, во многих странах добавляется в бензин для улучшения его потребительских свойств. Следствием его применения является опасность для здоровья человека, употребляющего в пищу

продукты земледелия, выращенные вблизи автомобильных дорог. Поэтому в большинстве развитых стран производство и употребление **A** запрещено. Вместо **A** было разработано, в частности, менее токсичное металлоорганическое соединение **B**, содержащее металл **Y**, а также 47,08 % углерода, 2,45 % водорода и 23,52 % кислорода. Определите металлы **X** и **Y**, а также соединения **A** и **B**.

7 При пропускании при высокой температуре алкилгалогенида **A** над сплавом кремния и меди образуется дымящая на воздухе жидкость **B** с резким запахом, содержащая 54,94 % хлора. При гидролизе **B** даёт высокомолекулярное вещество. В зависимости от условий гидролиза **C** может иметь различную степень полимеризации, вязкость и термостабильность, что позволяет широко использовать её в технике как теплоноситель, работающий при температурах до 400 °С. При действии на **B** реактива Гриньяра **D** образуется легколетучая жидкость **E**, широко используемая в спектроскопии ядерного магнитного резонанса. Требуется найти вещества **A–E** и написать уравнения реакций.

8 Якутия по достигнутому объёму золотодобычи, имеющейся минерально-сырьевой базе и прогнозным ресурсам золота относится к одному из важнейших золотonosных регионов России. Из её недр за весь период золотодобычи извлечено и сдано в казну государства около 1500 т золота.

Современные технологии добычи позволяют использовать даже сравнительно бедные золотом месторождения, благодаря которым вновь открыты законсервированные ранее бедные золотом рудники.

К ним относятся «кучное выщелачивание» с использованием цианида натрия.

На территории Якутии известны два уникальных месторождения золота с высоким содержанием редкого металла (до 20–30 %), в то время как в мировой добыче преобладают руды с содержанием этого металла 5 % (Китай). В расплаве металла растворяются почти все металлы, поэтому раньше его применяли для очистки золота от примесей серебра и меди. В настоящее время металл начали добывать, «попутно» извлекая золото.

1. Опишите технологию извлечения золота данным способом.
2. Приведите уравнения реакций, происходящих при этом.
3. Назовите один из самых крупных недостатков этого способа извлечения золота.
4. Назовите редкий металл. Что вы знаете о нём?

Экспериментальный тур

В восьми пронумерованных пробирках находятся водные растворы HCl , NaOH , H_2SO_4 , Na_2O_3 , NH_4Cl , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, BaCl_2 и AgNO_3 . Используя индикаторную бумагу и проводя любые реакции между растворами, находящимися в пробирках, установите, какое вещество содержится в каждой из них. Свой ответ подкрепите уравнениями соответствующих химических реакций.

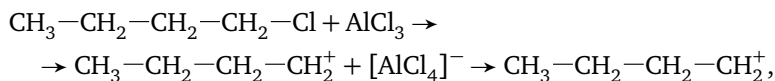
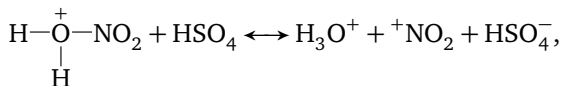
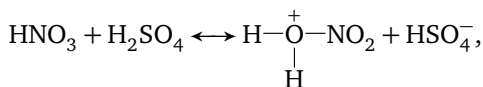
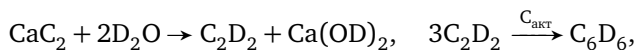
Используя раствор с известной концентрацией эквивалента, определите молярные концентрации эквивалента выданных кислот и щёлочи.

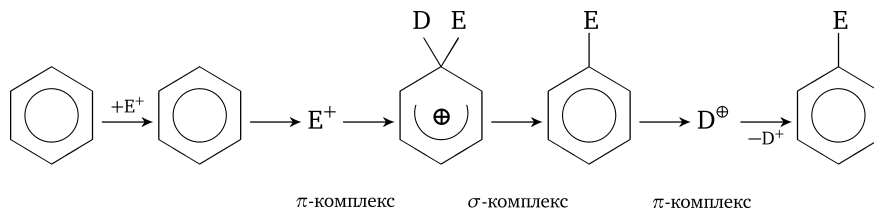
Опишите кратко ход работы.

Решения

Теоретический тур

1 Плотность по воздуху 0,965 указывает на относительную молекулярную массу 28. Этой массе и элементному составу, казалось бы, отвечает этилен. Свойства вещества **В** очень похожи на соответствующие свойства бензола. Однако над активированным углём в бензол превращается не этилен, а ацетилен. Противоречие снимается, если допустить, что газ **А** не этилен, а дейтероацетилен $\text{DC}\equiv\text{CD}$, который превращается над углём в гексадейтеробензол C_6D_6 (вещество **В**). Поскольку природное содержание дейтерия относительно мало, **В** нельзя получить более простым путём, как это имеет место в случае «лёгкого» бензола C_6H_6 . Сначала получают дидейтероацетилен, который затем тримеризуют над активированным углём:





Гексадейтеробензол является удобным растворителем для приготовления образцов для регистрации спектров ЯМР. Кроме того, его можно использовать для синтеза различных органических соединений, меченных дейтерием.

2 1. В ряду P—As—Sb прочность одинарных σ -связей убывает (таблица 1) в связи с ростом радиуса атомов и уменьшением перекрывания атомных p -орбиталей. Меньшая прочность связей N—N по сравнению с энергией связи P—P обусловлена малым размером атомов азота и сильным межэлектронным отталкиванием (таблица 1).

2. При взаимодействии атомных p -орбиталей возникают не только σ -, но и π -связи.

3. Прочность π -связей в ряду N—P—As уменьшается, поскольку размер атомных орбиталей растёт, а их перекрывание уменьшается. Таким образом, наиболее прочными кратные связи оказываются у азота (таблица 2).

4. Энергия двойной ($\sigma + \pi$) и тройной ($\sigma + \pi + \pi$) связи у азота больше, чем удвоенная и утроенная энергии одинарной связи:

$$E_{\text{N}=\text{N}} = 418 > 2 \cdot 160 = 320 \quad \text{и} \quad E_{\text{N}\equiv\text{N}} = 942 > 3 \cdot 160 = 480,$$

т. е. азот в различных химических соединениях склонен образовывать не одинарные, а двойные и тройные связи.

5. Для фосфора образование двух и трёх одинарных σ -связей энергетически выгоднее, чем одной двойной ($\sigma + \pi$) и тройной ($\sigma + \pi + \pi$):

$$E_{\text{P}=\text{P}} = 310 < 2 \cdot 200 = 400 \quad \text{и} \quad E_{\text{P}\equiv\text{P}} = 480 < 3 \cdot 200 = 600.$$

Таким образом, для фосфора характерно образование одинарных связей в различных соединениях с линейной и циклической структурой. Из-за свойств 4 и 5 у фосфора отсутствуют соединения с кратной связью, которые характерны для азота: $\text{N}\equiv\text{N}$, $\text{N}=\text{O}$.

6. Свойства азота отличаются от свойств его более тяжёлых аналогов, так как у него малый радиус и высокая электроотрицательность. Приведём примеры отличий.

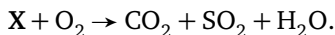
Во-первых, NH_3 менее летуч и более растворим в воде, чем фосфин, поскольку азот в NH_3 образует сильные водородные связи. Жидкий азот,

как и вода, сильно ионизирующий растворитель. Водородная связь между молекулами PH_3 практически не проявляется.

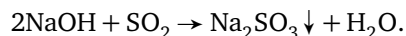
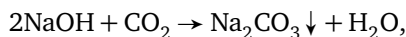
Во-вторых, соли аммония в водных растворах достаточно устойчивы, хотя и подвергаются гидролизу: $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+$. Соли же фосфония легко разлагаются водой: $\text{PH}_4\text{J} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PH}_3 \uparrow + \text{HJ}$.

3 Определение X

Из схемы синтеза Y можно предположить, что соединение X состоит из C, H, S и, возможно, O. Значит, $\text{X} = (\text{C}_m\text{H}_n\text{S}_o\text{O}_k \text{ или } \text{C}_m\text{H}_n\text{S}_o)$:



Жидкость C — это, очевидно, H_2O , а смесь газов A и B — это CO_2 и SO_2 . При пропускании смеси газов через известковую воду углекислый газ и оксид серы(IV) реагируют с гидроксидом кальция в одинаковом соотношении:



Остаётся смесь газов A и B с сохранением соотношения 4 : 1 с плотностью по водороду 24;

$$M_r(0,2\text{A} + 0,8\text{B}) = \frac{0,8 \cdot 44 + 0,2 \cdot 64}{2} = 24,$$

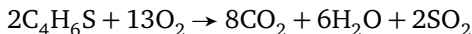
$$\nu(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} \frac{1,08 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 0,06 \text{ моль},$$

$$\nu(\text{CO}_2) = \frac{2,24}{22,4} \cdot 0,8 = 0,08 \text{ моль},$$

$$\nu(\text{SO}_2) = \frac{2,24}{22,4} \cdot 0,2 = 0,02,$$

$$\nu(\text{CO}_2 + \text{SO}_2) = \frac{2,24}{22,4 \text{ л/моль}} = 0,1 \text{ моль}.$$

Возможная простейшая формула $\text{X} = \text{C}_4\text{H}_8\text{S}$, но по расчётам согласно уравнению

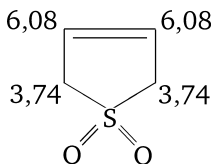


получаем, что $m(\text{X}) = 1,72 \text{ г}$, а $\nu(\text{X}) = 0,02 \text{ моль}$.

Следовательно, X содержит O массой $(2,36 \text{ г} - 1,72 \text{ г}) = 0,64 \text{ г}$, а простейшая формула $\text{X} = \text{C}_4\text{H}_6\text{SO}_2$.

Из схемы синтеза Y ясно, что количество атомов углерода в X равно 4 и простейшая формула $\text{C}_4\text{H}_6\text{SO}_2$ является истинной.

Из примечания к схеме синтеза **Y** следует, что **X** содержит двойную связь. Учитывая данные спектра ЯМР ^1H , можно предположить единственную структурную формулу:

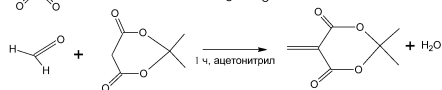
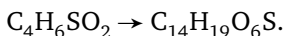
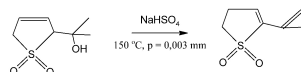
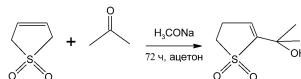


Protocol of the H-1 NMR Prediction:

Node	Shift	Base+Inc.	Comment (ppm rel. to TMS)
CH	6.08	6.08	3-sulfolen
CH	6.08	6.08	3-sulfolen
CH2	3.74	3.74	3-sulfolen
CH2	3.74	3.74	3-sulfolen

Интенсивность сигнала 2 протонов у CH относится к интенсивности сигнала 4 протонов у CH_2 как 1 : 2.

Решение схемы синтеза **Y**:

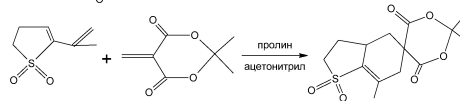


Из 1 моль **X** синтезируется 1 моль **Y**:

$$\nu\text{X} = \nu\text{Y} = \frac{236 \text{ г}}{118 \text{ г/моль}} = 2 \text{ моль},$$

$$m_{\text{теор}}(\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{S}) = 2 \text{ моль} \cdot 314 \text{ г/моль} = 628 \text{ г},$$

$$m_{\text{практ}}(\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{S}) = 628 \cdot 0,5 = 314 \text{ г}.$$



Количество человек составляет $\frac{314 \text{ г}}{15 \text{ г/чел}} \approx 21 \text{ чел.}$

4 1. Вычисляем количество веществ HNO_3 и H_2SO_4 в порции меланжа:

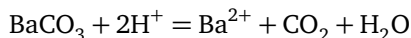
$$n(\text{HNO}_3) = \frac{10,23 \cdot 0,89}{M(\text{HNO}_3)} = \frac{9,1047}{63} = 0,1445 \text{ моль},$$

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{10,23 \cdot 0,075}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{0,76725}{98} = 0,0078 \text{ моль}.$$

2. С полученным раствором прореагирует

$$\frac{0,1445}{2} + 0,0078 = 0,07225 + 0,0078 = 0,08 \text{ моль } \text{BaCO}_3.$$

3. По реакции



выделится $0,08 \cdot 44 = 3,522 \text{ г } \text{CO}_2$.

4. Масса прореагировавшего BaCO_3 составит

$$0,08 \cdot M(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2) = 0,08 \cdot 197 = 15,76 \text{ г.}$$

5. Масса образовавшего BaSO_4 :

$$m(\text{BaSO}_4) = n(\text{H}_2\text{SO}_4)M(\text{BaSO}_4) = 0,0078 \cdot 233 = 1,82 \text{ г.}$$

6. Масса образовавшегося $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$:

$$m(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2) = \frac{0,1445 \cdot M(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2)}{2} = 0,07225 \cdot 261 = 18,86 \text{ г.}$$

7. Тогда

$$\begin{aligned} m(\text{раствора}) &= m(\text{BaCO}_3) + m_1(\text{раствора}) - m(\text{BaSO}_4) - m(\text{CO}_2) = \\ &= 10,23 + 100 + 15,76 - 3,523 - 1,82 = 120,65 \text{ г.} \end{aligned}$$

8. Пусть при охлаждении до 0°C выделится $x \text{ Ba}(\text{NO}_3)_2$, и пусть $y \text{ г}$ — масса раствора при 0°C . Вычисляем массовую долю $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ в растворе при 0°C :

$$\omega_0 = \frac{5}{105} = 0,0476 (0^\circ\text{C}).$$

9. Составим систему уравнений

$$x + y = 120,65 \quad (\text{исходная масса раствора}),$$

$$x + 0,0476y = 18,86 \quad (\text{масса образовавшегося } \text{Ba}(\text{NO}_3)_2).$$

Решаем систему уравнений:

$$x + y - x - 0,0476y = 120,65 - 18,86,$$

$$0,9524y = 101,79,$$

$$y = 106,88 \text{ г,}$$

$$x = 120,65 - y = 120,65 - 106,88 = 13,77 \text{ г.}$$

Ответ: выделилось $13,77\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

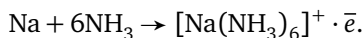
5 1. Анализ синтетической схемы приводит к заключению, что, вероятнее всего, соединение **X** содержит не больше двенадцати атомов углерода

в молекуле. Кроме углерода в молекуле есть атомы водорода и, возможно, кислорода. Представим брутто-формулу соединения **X** в виде $C_aH_bO_c$ и запишем выражение для массовой доли углерода:

$$0,9375 = \frac{12a}{12a + b + 16c} \quad \text{или} \quad 0,8a = b + 16a = c.$$

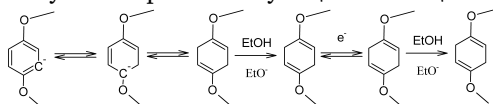
При наличии хотя бы одного атома кислорода в молекуле правая часть последнего уравнения всегда будет больше левой, следовательно, кислорода в молекуле нет. Тогда уравнение примет вид $0,8a = b$. Только при $a = 10$ получается целое число атомов водорода, равное 8. Таким образом, брутто-формула соединения **X** — $C_{10}H_8$.

2. Натрий, растворённый в жидком аммиаке, образует комплекс, в котором внешнюю сферу дает сольватированный электрон:

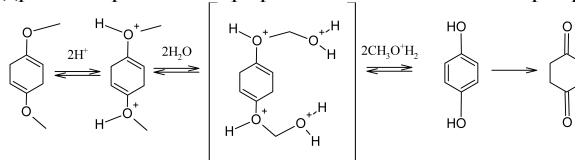


Этот электрон в дальнейшем выступает в роли атакующей частицы.

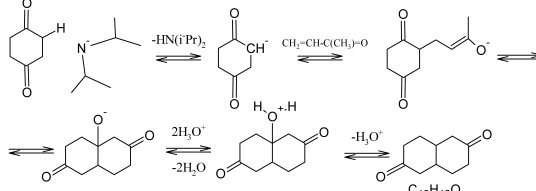
Восстановление по Берну:



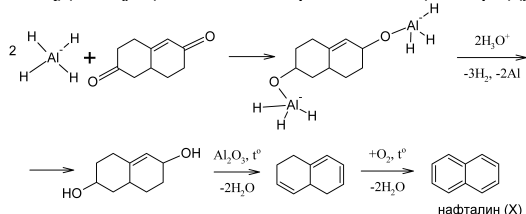
Кислотный гидролиз простого эфира и кето-енольная перегруппировка:



Конденсация с винилметилкетонem в основной среде (аннелирование по Роббинсону):



Восстановление алюмогидридом лития, дегидратация и окислительное дегидрирование (движущая сила — ароматизация продукта):



Итак, соединение **X** — нафталин.

3. В промышленности нафталин обычно получают кристаллизацией из нафталиновой фракции каменноугольной смолы или из нефти и продуктов её переработки.

4. Нафталин применяется как инсектицид, а также при производстве азокрасителей, нафтолов, декалина, тетралина, фталевого ангидрида, поверхностно-активных веществ и т. д.

Примечание. Написание механизмов реакций приветствуется, но не является обязательным. Важно правильно определить структурную формулу соединения и написать уравнения всех реакций.

6 Найдём формулу **A**. Допустим, формула имеет вид $C_8H_{20}X$. Тогда при решении соответствующего уравнения атомная масса металла **X** составит 207,3, что соответствует свинцу. Формуле $C_8H_{20}Pb$ соответствует структура $(C_2H_5)_4Pb$ — тетраэтилсвинец (ТЭС); его добавляют в бензин для увеличения октанового числа. ТЭС чрезвычайно ядовит; при сгорании в двигателях он превращается в токсичные оксиды свинца, которые попадают в сельскохозяйственные растения, выращиваемые у обочин автомагистралей, в их плоды, и с пищей — в организм человека, в котором накапливаются и со временем приводят к тяжёлым отравлениям.

Аналогично попытаемся найти формулу соединения **B**. Из состава **B** следует, что количества атомов C, H, O и Y относятся как 8 : 5 : 3 : 1, если принять атомную массу металла Y равной 54,94. Эта величина соответствует марганцу. Из брутто-формулы $C_8H_5O_3Mn$ следует структура $(C_5H_5)Mn(CO)_3$ — цикlopentadiенилмарганецтрикарбонил, который применяется как хороший антидетонатор.

Ответ:

A — тетраэтилсвинец,

B — цикlopentadiенилмарганецтрикарбонил,

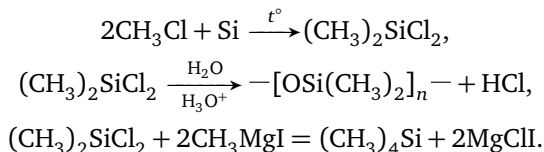
X — свинец,

Y — марганец.

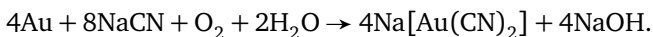
7 При пропускании алкилхлорида над сплавом кремния и меди происходит внедрение атома кремния по связи C—Cl и должен образоваться дихлорид R_2SiCl_2 . Исходя из массовой доли хлора найдём молекулярную массу вещества **B**:

$$M(B) = \frac{35,45 \cdot 2 \cdot 100}{54,94} = 129,06.$$

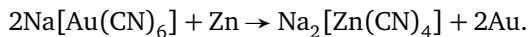
Если вычесть из этой величины массу, приходящуюся на хлор и кремний, останется 30 единиц массы, что составляет как раз массу двух металлических групп. Итак, исходный алкилгалогенид **A** — хлорметан CH_3Cl , **B** — диметилдихлорсилан $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$. При гидролизе **B** образуется полидиметилсилоксан **C**, обладающий высокой термостойкостью и широко применяющийся в технике. При действии на **B** реактива Гриньяра CH_3MgI (**D**) получается тетраметилсилан $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ (**E**), служащий стандартом в спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C и ^{29}Si :



8



Из раствора комплексного соединения золото выделяют цинком:



Технология извлечения золота

Сначала «кучным способом» растворяют золото в растворе цианида калия: сперва делается траншея (яма), затем траншея выкладывается водонепроницаемым материалом (полиэтиленом), далее в эту траншею загружают золотую руду и обрабатывают раствором цианида: после полного растворения золота весь золотой раствор собирают в ёмкость.

Дальше из раствора осаждают золото цинком, для отделения цинка осаждённое золото обрабатывают серной кислотой, промывают и высушивают.

Дальнейшая очистка золота от примесей (серебра) производится обработкой его горячей серной концентрированной кислотой или путём электролиза.

Сурьма — редкий металл. У сурьмы есть замечательная особенность: расплавленная сурьма растворяет почти все металлы. Это свойство сурьмы раньше применяли для очистки золота от примесей серебра и меди. Основное количество сурьмы расходуется для производства разнообразных сплавов. Самым популярным из них является типографический, сплав свинца с сурьмой и оловом (гарт), из которого изготавливается шрифт. Твёрдые и коррозионностойкие сплавы свинца с сурьмой применяют в химическом машиностроении, для изготовления труб, оболочек кабелей.

Экспериментальный тур**Качественный анализ**

1	2	3	4	5	6	7	8
AgNO_3	Na_2CO_3	BaCl_2	H_2SO_4	NaOH	HCl	NH_4Cl	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

Количественный анализ

1. Стандартный раствор карбоната натрия с $C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,1$ моль/л, готовят в мерной колбе ёмкостью 100 мл. Для этого рассчитанную и взвешанную на аналитических весах навеску кристаллического препарата Na_2CO_3 количественно переносят через воронку в мерную колбу ёмкостью 100 мл, растворяют в дистиллированной воде, разбавляют до метки и перемешивают. Концентрацию раствора Na_2CO_3 рассчитывают.

2. 20 мл анализируемого раствора соляной кислоты HCl переносят в мерную колбу ёмкостью 100 мл, разбавляют до метки дистиллированной водой и перемешивают.

3. Установление молярной концентрации эквивалента анализируемого раствора соляной кислоты HCl . Пипеткой ёмкостью 20 мл отбирают три пробы приготовленного раствора Na_2CO_3 в конические колбы для титрования ёмкостью 250 мл, добавляют 1–2 капли метилового-оранжевого и титруют разбавленным раствором соляной кислоты HCl . Рассчитывают молярную концентрацию эквивалента раствора соляной кислоты HCl .

4. Также проводят разбавление и установление молярной концентрации эквивалента анализируемого раствора серной кислоты H_2SO_4 .

5. Установление молярной концентрации эквивалента анализируемого раствора гидроксида натрия NaOH . 20 мл анализируемого раствора NaOH переносят в мерную колбу ёмкостью 100 мл, разбавляют до метки дистиллированной водой и перемешивают.

6. Установление молярной концентрации эквивалента анализируемого раствора гидроксида натрия NaOH . Пипеткой ёмкостью 20 мл отбирают три пробы разбавленного раствора NaOH в конические колбы для титрования ёмкостью 250 мл, добавляют 1–2 капли метилового-оранжевого и титруют разбавленным раствором соляной кислоты HCl или серной кислоты H_2SO_4 :

$$C\left(\frac{1}{zX}\right) = \frac{m \cdot 1000}{M_s \cdot V}, \quad m = \frac{C\left(\frac{1}{zX}\right) \cdot M_s \cdot V}{1000}, \quad C\left(\frac{1}{zX}\right) \cdot V(X) = C\left(\frac{1}{zY}\right) \cdot V(Y),$$

$$C\left(\frac{1}{zX}\right) = \frac{C\left(\frac{1}{zY}\right) \cdot V(Y)}{V(X)}, \quad T_{A/B} = \frac{C\left(\frac{1}{zA}\right) \cdot M_s(B)}{1000}.$$

Туймаада-2004

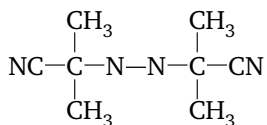
Задачи

Теоретический тур

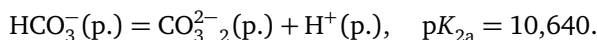
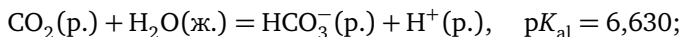
1 При медленном нагревании в атмосфере инертного газа промышленного важной жидкости **X** ($t_{\text{кип}} = 77^\circ\text{C}$) с плотностью паров по воздуху 1,83 в присутствии небольшого количества **AIBN** (см. примечание) наблюдается постепенное загустевание реакционной массы. При температуре выше 130°C сгусток начинает темнеть. Реакционную массу выдерживают некоторое время при 400°C , затем охлаждают. Твёрдый продукт **Y** имеет циклическое строение, чёрную окраску и металлический блеск, а при условии количественного выхода его масса может быть в 1,039 раза меньше массы исходной жидкости **X**. Одно из коммерческих названий продукта **Y** — «Новый орлон».

1. Установите состав и структуру жидкости **X**.
2. Что происходит с **X** при медленном нагревании? Напишите уравнения возможных реакций. Для чего в реакционную массу добавляют **AIBN**?
3. Установите возможную структуру продукта **Y**. При расчётах присутствием **AIBN** и возможностью частичного испарения жидкости **X** можно пренебречь.
4. Перечислите наиболее важные, на ваш взгляд, физико-химические свойства, которыми должен обладать продукт **Y** в соответствии с его структурой.

Примечание. $\text{AIBN}_{2,2'}$ — азобисизобутиронитрил:



2 Диоксид углерода 2CO_2 — кислотный оксид, которому соответствует двухосновная кислота. Найдём константы pK_3 кислотной диссоциации при 0° :



Изменением объёма вследствие растворения газа в жидкости при проведении расчётов можно пренебречь. Расчёты проведите для температуры 0 °С.

1. Суммарная концентрация всех форм углерода в воде, насыщеннй углекислым газом при его парциальном давлении 1,00 бар, равна 0,0752 М. Рассчитайте объём (в литрах) диоксида углерода, который может раствориться в 1 л воды при указанных условиях.

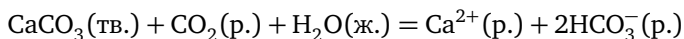
2. Рассчитайте равновесную концентрацию ионов водорода и равновесную концентрацию молекул CO_2 в воде, насыщеннй углекислым газом при его парциальном давлении 1,00 бар.

3. Рассчитайте равновесную концентрацию ионов водорода в 0,0100 М водном растворе гидрокарбоната натрия, насыщенном углекислым газом при его парциальном давлении 1,00 бар.

4. Рассчитайте равновесную концентрацию ионов водорода в 0,0100 М водном растворе карбоната натрия, насыщенном углекислым газом при его парциальном давлении 1,00 бар. Диссоциацией воды следует пренебречь.

5. Растворимость карбоната кальция в воде при 0 °С составляет 0,0012 г на 100 мл воды. Рассчитайте концентрацию ионов кальция (в моль/л) в насыщенном водном растворе карбоната кальция.

Подземные воды, имеющие высокую жёсткость, образуются при контакте воды с известняковыми породами. Процесс взаимодействия карбоната кальция с диоксидом углерода, растворённым в воде, описывается следующим уравнением:



Константа равновесия этого процесса равна $10^{-4,25}$ при 0 °С.

6. Рассчитайте концентрацию ионов кальция в растворе, находящемся в равновесии с карбонатом кальция в атмосфере с парциальным давлением углекислого газа 1,00 бар.

7. Раствор гидроксида кальция концентрацией 0,0150 М насыщен углекислым газом при парциальном давлении 1,00 бар. Рассчитайте концентрацию ионов кальция в растворе с учётом равновесия, упомянутого в п. 6.

8. Раствор гидроксида кальция из п. 7 разбавили вдвое водой. Затем его насытили углекислым газом при парциальном давлении 1,00 бар. Рассчитайте равновесную концентрацию ионов кальция в полученном растворе.

9. Рассчитайте произведение растворимости карбоната кальция по имеющимся в задаче данным.

3 Связь в молекуле H_2O_2 достаточно прочная (207 кДж/моль), поэтому H_2O_2 распадается либо при высокой температуре, либо в присутствии катализаторов. Таким катализатором могут служить иодид-ионы в нейтральном растворе. Ниже приведены экспериментальные данные по начальной скорости выделения кислорода при сливании разных объёмов воды и растворов 3%-го H_2O_2 и 0,1 М KI:

№ оп.	H_2O_2 , мл	KI, мл	H_2O_2 , мл	V, Мл/мин
1	50	100	150	8,8
2	100	100	100	17
3	200	100	0	35
4	100	50	150	8,5
5	100	200	0	33

1. Найдите порядок реакции по H_2O_2 и по катализатору.
2. Запишите в общем виде стехиометрическое и кинетическое уравнения, т. е. зависимость скорости реакции от концентрации исходных веществ.
3. Найдите концентрацию H_2O_2 (в моль/л) в начале 4 опыта и её изменение за 4 минуты (считать плотность смеси 1 г/мл, $p = 1$ атм., $t = 20^\circ\text{C}$).
4. С учётом кинетического уравнения запишите механизм двухстадийной реакции с промежуточным образованием ионов и укажите лимитирующую (медленную) стадию.
5. Предполагая, что скорость распада пероксида водорода подчиняется уравнению Аррениуса, рассчитайте относительные скорости реакции в присутствии различных катализаторов, приведённых в таблице:

Кинетические параметры разложения H_2O_2
в присутствии различных катализаторов

Катализатор	E_a , кДж/моль	Относительная скорость при 220°C
Поверхность реакционного сосуда	≈ 73	1
I^-	≈ 56	?
$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	≈ 42	?
Фермент каталаза	$\approx 1,7$	?

6. В середине XIX века английские химики А. Гаркерт и У. Эссон провели очень точные измерения кинетики реакции H_2O_2 с HI в интервале от 0 до 50 °C (через 5 °C). Так, если скорость при 0 °C принять за 1, то при 25 °C она равна 8,27, а при 50 °C равна 49,3. Из подобных измерений, не зная точного значения нуля, они смогли рассчитать его «кинетическое» значение и интерпретировать как температуру, при которой прекращается любая реакция (хотя уравнение Аррениуса было неизвестно). Рассчитайте по этим данным значения абсолютного нуля, используя уравнение Аррениуса.

4 Чёрно-серые кристаллы вещества **A** при нагревании на воздухе до температуры 700 °C превращаются в белые кристаллы вещества **B**, содержащего 68,94 % кислорода. При кипячении смеси **B** и флюорита с концентрированной серной кислотой выделяется бесцветный удушливый газ **C**, который при взаимодействии с холодной водой образует две кислоты **D** и **E**. Кислота **D** слабая и плохо растворима в воде, особенно холодной. Кислота **E** сильная, хорошо растворима в воде и при нейтрализации раствором NaOH образует раствор, в спектре ЯМР ^{19}F которого наблюдаются два мультиплета, как показано на рис. 1.

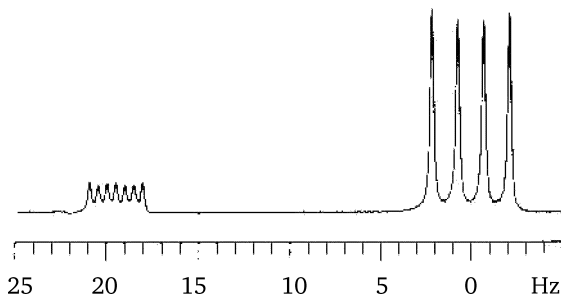


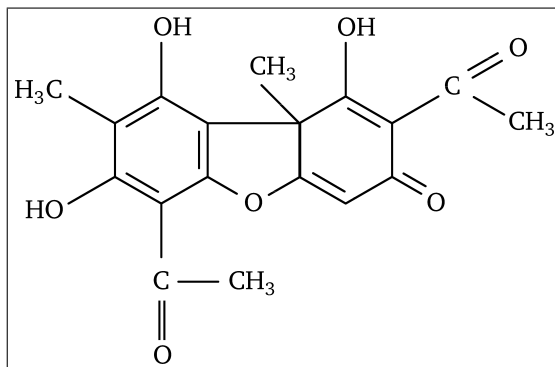
Рис. 1

1. Напишите структуры веществ **A–E** и уравнения реакций, о которых идёт речь в задаче.
2. Объясните вид спектра ЯМР ^{19}F раствора натриевой соли кислоты **E**.

5 Усниновая кислота — это природный антибиотик, выделяемый из широко распространённого в Якутии лишайника — уснеи (*Usnea*). В медицине усниновую кислоту применяют в виде уснината натрия для лечения

ран и ожогов.

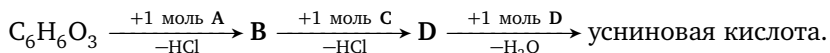
Усниновая кислота



1. Укажите, сколько стереоизомеров может существовать у усниновой кислоты.

2. Одинаковы ли температуры плавления у всех стереоизомеров усниновой кислоты.

На рисунке приведена схема синтеза усниновой кислоты:



3. Нарисуйте структурные формулы реагентов А, В, С, Д. Укажите условия протекания реакций.

4. Назовите вещество Д по номенклатуре ИЮПАК.

5. Укажите основные реакционные центры в молекуле усниновой кислоты. Для каждого реакционного центра приведите по одной схеме реакции.

6. Для получения более эффективных лекарственных средств были синтезированы некоторые аналоги усниновой кислоты. Среди них дитартрат 5,7-О-бис(диэтиламиноэтил) усниновой кислоты, который обладает противоопухолевым действием. Нарисуйте его структурную формулу.

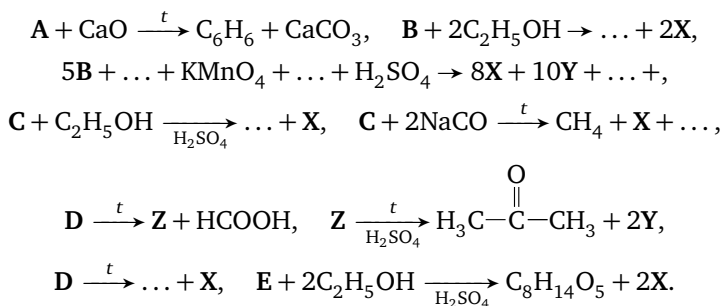
7. В 1930-е годы 2,4-динитрофенол применяли как лекарство для лечения ожирения. Это основывалось на способности 2,4-динитрофенола необратимо встраиваться в мембраны митохондрий и разобщать процесс окислительного фосфорилирования. При этом повышается продукция тепла за счёт окисления жиров, но синтез АТФ не происходит. Может ли такими свойствами обладать усниновая кислота? Аргументируйте свой ответ.

8. Усниновая кислота обладает мутагенным действием, поэтому её применяют только наружно. Объясните этот факт.

6 Ягоды брусники обыкновенной, *vaccinium vitis-idea* (лат.), содержат сахар, витамин С, органические кислоты **A**, **B**, **C**, **D**, **E** (**A–E**) и др., придающие ей характерный кисло-сладкий вкус. Кислота **A** придаёт бруснике антисептические свойства и обуславливает возможность длительного хранения ягод в свежем виде.

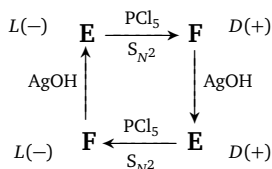
При сжигании кислот **A–E** образуются только вещества **X** и **Y**. Некоторые реакции кислот приведены на схеме 1.

Схема 1



Из кислот **A–E** только **E** содержит хиральный атом углерода. В 1896 году П. Вальден, используя PCl_5 и AgOH , впервые показал возможность взаимопревращений энантиомеров на примере превращения формы **E** *L*(–) в **E** *D*(+) и обратно (схема 2).

Схема 2



1. Определите **A–F**, **X**, **Y**, **Z**. Нарисуйте структурные формулы.
2. Расшифруйте уравнения реакций на схемах 1 и 2.
3. Перечислите кислоты **A–E** в порядке ослабления кислотности (сравните диссоциацию по первой степени). Ответ поясните.

Экспериментальный тур

В семи пробирках даны растворы HCl , H_2SO_4 , AgNO_3 , BaCl_2 , ZnSO_4 , ZnCl_2 , NaOH . Используя только выданные растворы, определите, какие вещества находятся в пробирках 1–7. В какой из пробирок содержится

раствор хлорида цинка, приготовленный растворением образца металлического цинка в 25 мл 1 н. соляной кислоты.

Установите концентрацию выданного раствора NaOH и используйте его для титрования избытка соляной кислоты. Определите массу растворённого образца цинка.

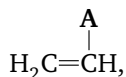
Решения

Теоретический тур

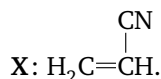
1 1. Очевидно, что в задаче идёт речь о процессе полимеризации. Об этом свидетельствует постепенное загустевание реакционной массы, а **AIBN** — это классический инициатор реакций радикальной полимеризации непредельных мономеров.

Молекулярная масса жидкости **X** равна $1,83 \cdot 29 = 53$.

Если предположить, что **X** — это мономер винилового ряда, т. е. имеет структуру:

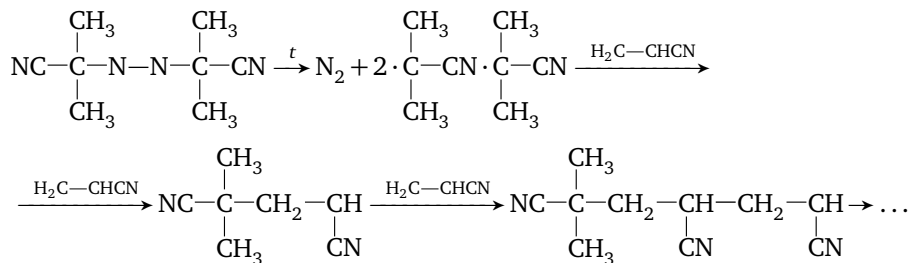


то молекулярная масса остатка **A** равна $53 - 27 = 26$. Это может быть нитрильная группа — CN, т. е. жидкость **X** — акрилонитрил, что вполне соответствует условию задачи. ($T_{\text{кип}}$, промышленная важность). Тогда

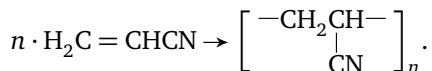


Другие предложения о типе мономера не приводят к удовлетворительным результатам.

2–3. При небольшом нагревании (до $60^\circ\text{--}70^\circ\text{C}$) **AIBN** распадается с образованием радикалов, которые инициируют процесс полимеризации:



Поскольку количество **AIBN** в реакционной смеси пренебрежимо мало по сравнению с акрилонитрилом, уравнение полимеризации с образованием полиакрилонитрила можно записать так:

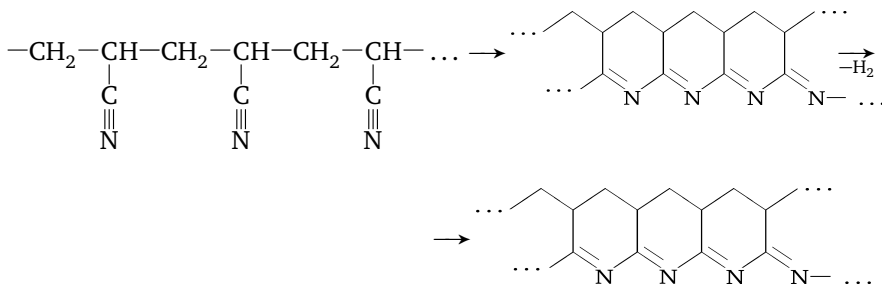


Однако цвет полиакрилонитрила вовсе не чёрный, да и молекулярная масса продукта **Y** меньше молекулярной массы акрилонитрила на

$$53 - \left(\frac{53}{1,039} \right) = 2,$$

что может соответствовать выделению одной молекулы водорода в расчёте на одну молекулу акрилонитрила.

Можно предложить, что при высокой температуре идёт процесс внутри-молекулярного нуклеофильного присоединения по нитрильной группе с образованием конденсированных шестичленных гетероциклов, дегидрирование которых приводит к образованию продукта **Y**:



Движущая сила этого процесса — ароматизация продукта.

4. Полимер **Y** содержит единую систему сопряжения, что приводит к тому, что π -электроны могут свободно перемещаться вдоль всей молекулы. Поэтому продукт **Y** должен обладать электрической проводимостью. Кроме того, система конденсированных ароматических колец является термодинамически достаточно стабильной, что приводит к повышенной термической и химической стойкости полимера.

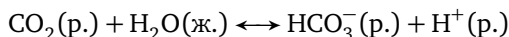
Волокно из полиакрилонитрила, производимое фирмой «Du Pont», имеет торговое название «Орлон». Полимер, полученный путём термической модификации полиакрилонитрила (продукт **Y**), называется «Новый орлон».

2 1. Поскольку $c(\text{CO}_2) = 0,0752 \text{ М}$, а $n(\text{CO}_2) = 0,0752 \text{ моль}$, уравнение идеального газа $pV = nRT$ можно записать так:

$$1,00 \text{ бар} \cdot V = 0,0752 \text{ моль} \cdot 0,08314 \text{ л} \cdot \text{бар} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 273,15 \text{ К},$$

тогда $V(\text{CO}_2) = 1,71$ л.

2. Из уравнения реакции



следует, что

$$[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] = x \quad \text{и} \quad [\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] = 0,0752 \text{ M},$$

$$K_2 = 10^{-6,63} \text{ M} = [\text{H}^+] \cdot \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} = \frac{x^2}{0,0752 \text{ M} - x},$$

$$[\text{H}^+] = 0,000133 \text{ M} \quad \text{и} \quad [\text{CO}_2] = 0,0751 \text{ M}.$$

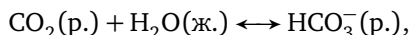
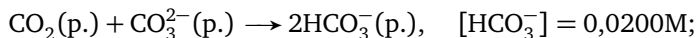
3. Если концентрация раствора гидрокарбоната натрия 0,0100 M, то

$$[\text{CO}_2] = 0,0751 \text{ M} \quad \text{и} \quad [\text{HCO}_3^-] = 0,0100 \text{ M},$$

$$K_2 = 10^{-6,63} = [\text{H}^+] \cdot \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} = \frac{x \cdot 0,0100}{0,0751},$$

$$x = [\text{H}^+] = 1,76 \cdot 10^{-6} \text{ M}.$$

4. Из уравнения реакций для 0,0100 M раствора карбоната натрия получаем



$$K_2 = 10^{-6,63} = [\text{H}^+] \cdot \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} = \frac{x \cdot 0,0200}{0,0751},$$

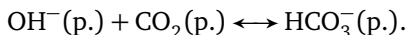
$$x = [\text{H}^+] = 8,8 \cdot 10^{-7} \text{ M}.$$

5. Исходя из растворимости CaCO_3 в 100 мл воды рассчитаем $[\text{Ca}^{2+}]$:
 $\frac{m}{M} = \frac{0,0012 \text{ г}}{100,0872 \text{ г/моль}} = 0,000012 \text{ моль } \text{CaCO}_3 \text{ в } 100 \text{ мл воды, или } [\text{Ca}^{2+}] = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}.$

$$6. \text{ Имеем } K = [\text{Ca}^{2+}] \cdot \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} = 10^{-4,25} \text{ M}, \quad [\text{Ca}^{2+}] = 1,02 \cdot 10^{-2} \text{ M}.$$

7. По условию $c(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 0,015 \text{ M}.$

Уравнение реакции:



Все гидроксид-ионы поглощены ($K = 10^{7,37}$). Из п. 6 видим, что максимально возможная концентрация ионов кальция меньше, т. е. CaCO_3 выпадает в осадок, $[\text{Ca}^{2+}] = 1,02 \cdot 10^{-2} \text{ M}.$

8. После разбавления $c(\text{Ca}(\text{CO}_3)_2) = 0,0075 \text{ M}.$ Из п. 6 видим, что максимально возможная концентрация ионов кальция составляет $[\text{Ca}^{2+}] = 1,02 \cdot 10^{-2} \text{ M},$ т. е. выпадения осадка не наблюдается, $[\text{Ca}^{2+}] = 0,75 \cdot 10^{-2} \text{ M}.$

9. Имеем

$$K = [\text{Ca}^{2+}] \cdot \frac{[\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{CO}_2]} = \frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{CO}_2]} \cdot \frac{[\text{CO}_3^{2-}]^2 \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CO}_3^-]} \cdot [\text{H}^+] = \frac{\text{ПР} \cdot K_{a1}}{K_{a2}},$$

$$\text{ПР} = 10^{-8,26}.$$

3 1. Общий объём всех смесей — 300 мл. Сравнение строк, в которых $[\text{H}_2\text{O}_2] = \text{const}$ и $[\text{KI}] = \text{const}$, показывает, что реакция имеет первый порядок по каждому из этих веществ.

2. Стехиометрическое уравнение: $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + 0,5\text{O}_2$; кинетическое уравнение: $v = k[\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{I}^-]$.

3. Вначале $c = 1\% = 10 \text{ г/л} = 0,294 \text{ моль/л}$. При полном разложении H_2O_2 выделится $\frac{0,294 \cdot 0,3}{2} = 0,0441 \text{ моль } \text{O}_2$ (около 1 литра) за 4 мин. Реакция пройдёт на очень малую глубину, и скорость выделения будет практически линейной, поэтому за 4 минуты выделится 34 мл O_2 . Количество вещества кислорода $\frac{0,034}{0,082} \cdot 293 = 1,42 \cdot 10^{-3}$. Следовательно, изменение $[\text{H}_2\text{O}_2]$ за это время составит $2 \cdot 1,42 \cdot 10^{-3} = 2,84 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$.

4. Имеем $[\text{H}_2\text{O}_2] + \text{I}^- = \text{H}_2\text{O} + \text{OI}^-$ (медленная, лимитирующая стадия) $\text{OI}^- + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{I}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ (быстро).

5. В присутствии иодид-ионов относительная скорость — $1,1 \cdot 10^{-3}$, ионов железа — $3,4 \cdot 10^5$, в присутствии каталазы — $1,1 \cdot 10^{12}$.

6. Запишем уравнение Аррениуса в виде

$$v = A \cdot \exp\left(-\frac{B}{T}\right), \quad \text{или} \quad \ln v = A - \frac{B}{x+t},$$

где A, B — постоянные, t — температура в $^\circ\text{C}$, x — значение абсолютного нуля. По данным Гаркурта и Эссона получаем три уравнения:

$$1) \quad A - \frac{B}{x} = \ln I = 0;$$

$$2) \quad A - \frac{B}{x+26} = \ln 8,27 = 1,1126;$$

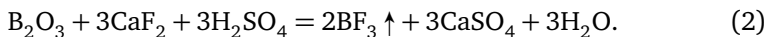
$$3) \quad A - \frac{B}{x+50} = \ln 49,3 = 3,898.$$

7. Подставляя $A = \frac{B}{x}$ во второе и третье уравнение и решая их относительно x , получаем $x = 272,6$, что хорошо согласуется с современным значением.

4 Из данных анализа находим, что простое вещество A — это бор, его окисление при 700°C приводит к $\text{B}_2\text{O}_3 = B$:



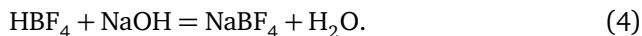
При кипячении с флюоритом CaF_2 в присутствии концентрированной серной кислоты может образоваться только один газ — трифторид бора (C):



Далее проводим гидролиз трифторида бора:

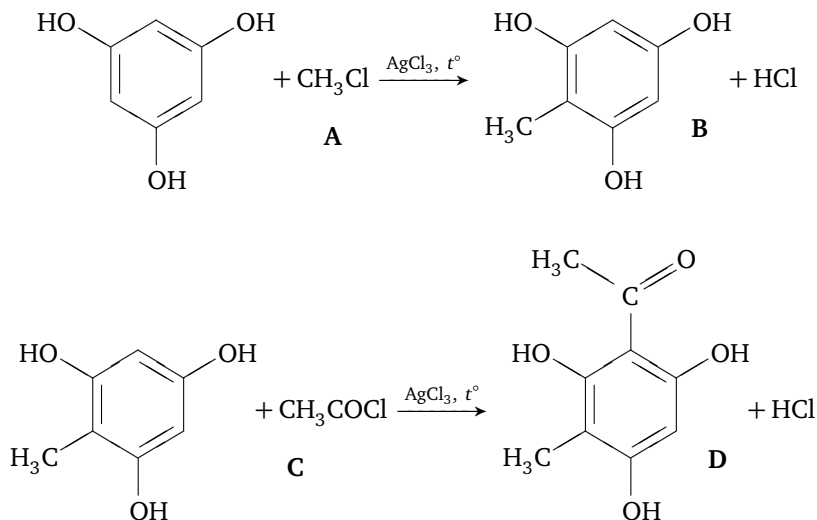


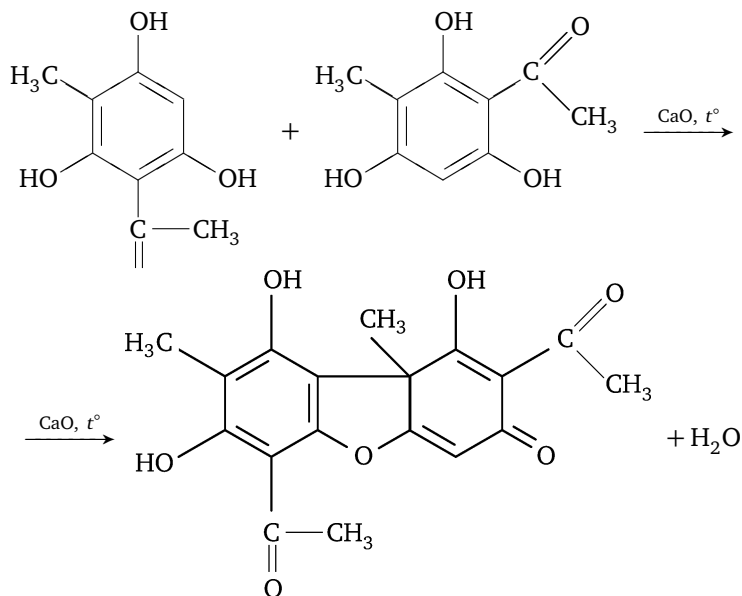
При нейтрализации HBF_4 получаем раствор соли NaBF_4 :



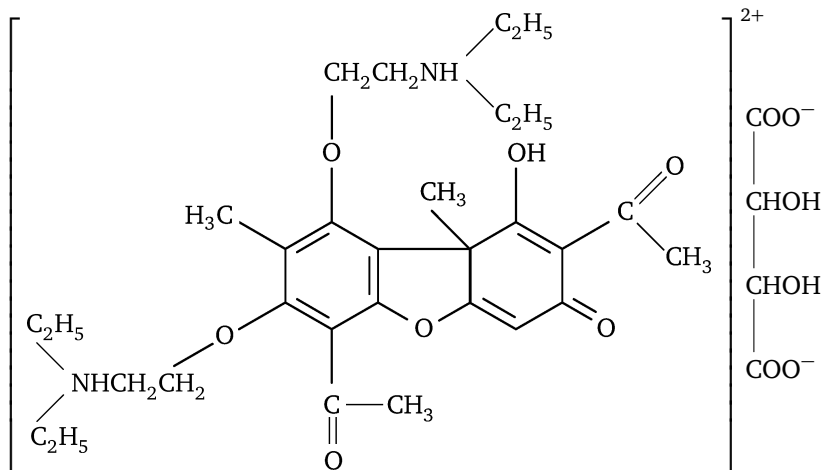
Бор является смесью изотопов ^{11}B (80 %) и ^{10}B (20 %), поэтому в спектре ЯМР ^{19}F растворов, содержащих ионы BF_4^- , наблюдается два пика — один от анионов $^{11}\text{B}^{19}\text{F}_4^-$, а другой — от анионов $^{10}\text{B}^{19}\text{F}_4^-$. Это явление вызвано изотопным эффектом.

- 5**
1. Два стереоизомера.
 2. Температуры плавления не отличаются.
 3. Схемы реакций синтеза:





4. Вещество **D** — это метил-(2,4,6-тригидрокси-3-метилфенил)кетон.
5. Реакционные центры в молекуле усниновой кислоты: гидроксогруппы, кетогруппа, соединённая с циклом, ацильные группы.
6. Дитартрат 5,7-О-бис(диэтиламиноэтил)усниновой кислоты:



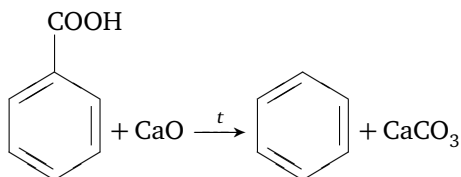
7. Усниновая кислота, как и пара-нитрофенол, тоже способна встраиваться в митохондриальную мембрану и разобщать процесс окислительного фосфорилирования.

Это объясняется бифильностью молекулы усниновой кислоты и способностью переносить протоны через митохондриальную мембрану.

8. Молекула усниновой кислоты содержит ароматическое ядро, имеющее плоское строение, что позволяет ей встраиваться между плоскостями азотистых оснований молекулы ДНК.

6 Так как кислоты сгорают с образованием только двух соединений **X** и **Y**, делаем вывод, что **X**, **Y** — это CO_2 и H_2O , а кислоты содержат в своём составе только **C**, **H** и **O**.

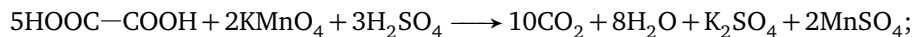
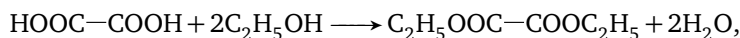
Из уравнения декарбоксилирования следует, что формула вещества **A**: $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, то есть **A** — бензойная кислота, обладающая антисептическими свойствами:



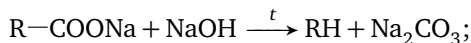
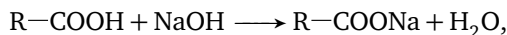
Кислота **B** реагирует с двумя эквивалентами спирта с образованием двух эквивалентов **X**. Значит, **B** — это двухосновная кислота, **X** — это H_2O , а **Y** соответственно CO_2 . Из уравнения окисления рассчитываем, что молекула **B** содержит два атома углерода;

$$5(\text{B}) - 10(\text{C}), \quad x = 1 \cdot \frac{10}{5} = 2,$$

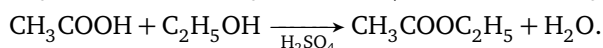
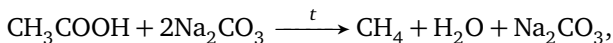
$$1(\text{И}) - x(\text{C}), \quad \text{B} \text{ — щавелевая кислота};$$



C — одноосновная кислота. При нагревании со щёлочью происходит декарбоксилирование кислоты с образованием метана и воды:



$\text{R} = \text{CH}_3$, следовательно, **C** — уксусная кислота;

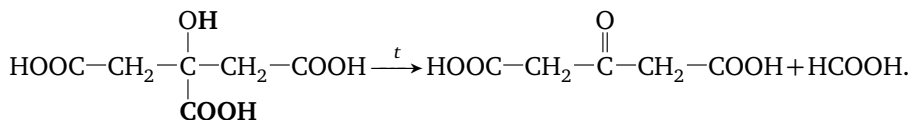


Для выведения формулы **D** последовательно разберём уравнения реакций.

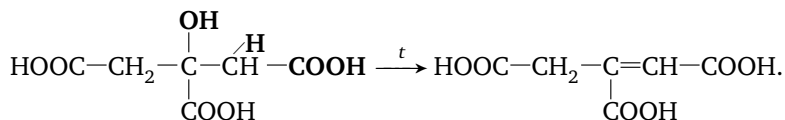
Вещество **Z** декарбоксилируется с образованием ацетона, следовательно, **Z** — ацетондикарбоновая кислота:



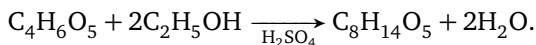
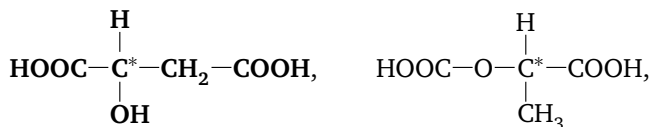
Вещество **D** отщепляет при нагревании муравьиную кислоту, это характерно для α -гидроксикислот, значит, **D** — лимонная кислота:



Одновременно она является и β -оксикислотой, следовательно, при нагревании происходит также и дегидрирование лимонной кислоты:



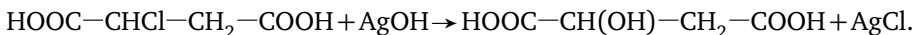
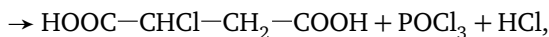
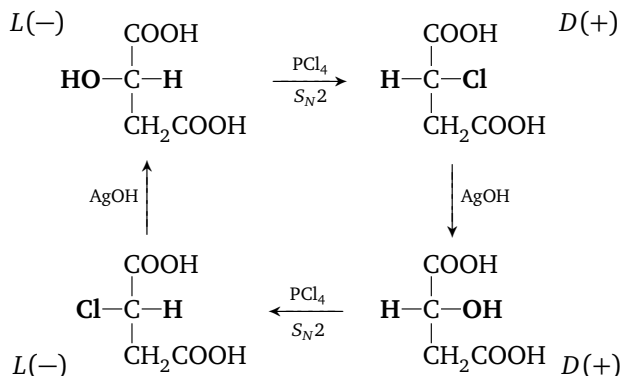
Из уравнения этерификации рассчитываем формулу двухосновной кислоты **E**: $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$. Можно предположить две структурные формулы с хиральным атомом углерода:



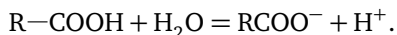
Очевидно, что только для первой из них возможно взаимопревращение энантиомеров по схеме, предложенной П. Вальденом. Значит, **E** — яблочная кислота.

Действие пентахлорида фосфора на *L*-яблочную кислоту **E** протекает с обращением конфигурации асимметрического центра по механизму S_N2 и приводит к образованию *D*-хлорянтарной кислоты **F**. Последняя при обработке AgOH превращается в *D*-яблочную кислоту без обращения конфигурации (в конечном итоге). Аналогично происходит обращение

D-яблочной кислоты в *L*-яблочную кислоту:

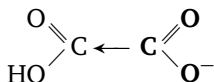


Электроноакцепторные заместители в молекуле карбоновой кислоты, оттягивающие электроны от карбоксилатного центра и тем самым стабилизирующие карбоксилат-ион, увеличивают кислотность карбоновой кислоты. Электронодонорные заместители оказывают противоположное влияние:

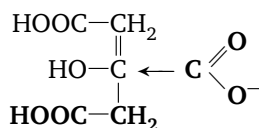
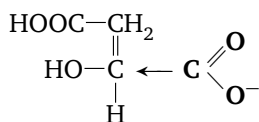


Для сравнения кислотности следует сравнить заместители R.

Самым электроноакцепторным заместителем будет $-\text{COOH}$ в щавелевой кислоте. Действительно, реакция этерификации (схема 1 из условия) проходит без кислотного катализа, так как она сама катализирует реакцию:

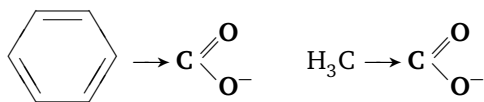


Далее сравниваем заместители в яблочной и лимонной кислотах:



Оба заместителя — достаточно сильные электроноакцепторные группы, но в лимонной кислоте есть «дополнительно» $-\text{CH}_2-\text{COOH}$ -группа. Поэтому лимонная кислота несколько сильнее яблочной кислоты.

Остаются две относительно слабые кислоты. Ph-группа несколько менее электродонорная, чем CH_3- , поэтому бензойная кислота чуть сильнее уксусной.



По ослаблению кислотности кислоты располагаются так: щавелевая (B), лимонная (D), яблочная (E), бензойная (A), уксусная кислоты (C).

Туймаада-2005

Задачи

Теоретический тур

1 Известно, что Карл Шееле (1774 г.), действуя кислотой на пиролюзит, выделил некоторый газ, оказавшийся простым веществом, содержащим элемент А. Этот газ (хотя и другим способом) в том же самом году получил и Дж. Присли.

1. Что за простое вещество выделил К. Шееле?
2. В соответствии с каким уравнением взаимодействуют друг с другом цезиевое и водородное соединение элемента А?
3. Какая кислота использовалась в опытах К. Шееле? Запишите уравнение реакции этой кислоты с пиролюзитом.
4. На банках с пиролюзитом часто пишут «перекись марганца». Насколько это соответствует действительности? Приведите примеры двух оксидов и двух пероксидов с таким же составом.

2 Важнейшим аналитическим свойством гидроксидов является рН максимального осаждения, который равен значению водородного показателя, соответствующего наименьшему общему содержанию катиона металла в растворе.

1. Почему для некоторых катионов можно установить значение рН максимального осаждения, а для других катионов такой величины не существует?
2. Докажите, что рН максимального осаждения равен значению рН, при котором доля молекулярной (неионизированной) формы нахождения катиона металла в растворе максимальна.
3. Общие константы образования гидрокомплексов цинка составляют $K_1 = 1,1 \cdot 10^6$, $K_2 = 1,26 \cdot 10^{11}$, $K_3 = 3,98 \cdot 10^{13}$, $K_4 = 6,31 \cdot 10^{14}$.
Рассчитайте рН максимального осаждения гидроксида цинка по этим данным и пользуйтесь приближённой простой формулой для гидроксида состава $M(OH)_n$:

$$[OH]^- = \sqrt{\frac{K_{n-1}}{K_{n+1}}}.$$

4. Выделите указанную приближённую простую формулу для оценки значения pH максимального осаждения.

5. Рассчитайте растворимость $Zn(OH)_n$ в точке максимального осаждения и установите, можно ли достичь полного осаждения $Zn(OH)_n$. Осаждение принято считать полным, если общее содержание катиона металла над осадком не превышает 10^{-6} моль/л. Произведение растворимости $Zn(OH)_n$ равно $1,4 \cdot 10^{-17}$,

6. Рассчитайте собственную растворимость $Zn(OH)_n$ в точке полного осаждения. Под собственной растворимостью понимают содержание молекулярной формы $Zn(OH)_n$ над осадком.

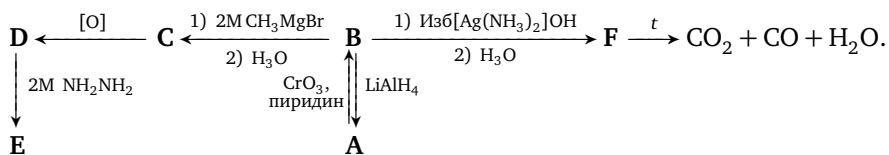
3 При полном сжигании 3,5 г вещества образуется 1,08 г воды, 3,189 л оксида углерода(IV), 0,245 л азота (объёмы газов измерены при нормальном давлении и температуре $25^\circ C$) и 1,382 г карбоната калия.

1. Определите молекулярную формулу вещества, считая, что его истинная формула совпадает с простейшей.

2. Изобразите возможные изомеры соединения и назовите их.

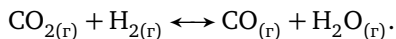
3. Напишите реакции получения любого из этих изомеров, в которых в качестве реактивов используются только неорганические вещества.

4 Расшифруйте предложенную ниже схему, учитывая, что соединение **A** — известное всем автомобилистам вещество, которое при осторожном окислении превращается в соединение **B**:



Напишите структурные формулы всех зашифрованных соединений **A–F** и назовите их по номенклатуре ИЮПАК.

5 Требуется изучить термодинамические характеристики реакции образования водяного газа:



1. Рассчитайте стандартную энергию Гиббса ΔG° реакции при 1000 К, если известны энтальпия реакции $\Delta H_{1000}^0 = 35\,040$ Дж/моль и изменение энтропии $\Delta S_{1000}^0 = 32,11$ Дж/(моль · К).

2. Рассчитайте для этой реакции при 1000 К значения константы равновесия, выраженные через парциальные давления (K_p), мольную

долю (K_x) и молярные концентрации (K_c). Какие реагенты преобладают в реакционной смеси?

3. Определите соотношения веществ в газовой смеси, содержащей 35 % (об.) H_2 , 45 % CO и 20 % H_2O , которую нагрели до 1000 К, после установления в ней равновесия.

4. Рассчитайте энтальпию реакции ΔH_{1400}^0 , если известны энтальпия реакции ΔH_{1000}^0 (см. выше) и молярные теплоёмкости газов C_p в [Дж/(моль·К)] для интервала температур 1000–1400 °С:

$$C_p^0(CO_2) = 42,31 + 10,09 \cdot 10^{-3} T,$$

$$C_p^0(H_2) = 27,40 + 3,20 \cdot 10^{-3} T,$$

$$C_p^0(CO) = 28,34 + 4,14 \cdot 10^{-3} T,$$

$$C_p^0(H_2O) = 30,09 + 10,67 \cdot 10^{-3} T.$$

Напомним, что

$$\int_a^b (C_1 + C_2 x) dx = C_1(b - a) + \frac{1}{2} C_2 (b^2 - a^2).$$

Какой вывод вы можете сделать относительно смещения равновесия в рассматриваемой смеси при повышении температуры?

6 Установлено, что характерный синий цвет знаменитого делфтского фарфора обусловлен поглощением красного и зелёного света ионами Co^{2+} , содержащимися в тонком слое глазури на фарфоровых изделиях. Глазурь готовят, смешивая соль кобальта со стеклообразующими компонентами. При нагревании образуется тонкий стеклообразный слой, содержащий ионы Co^{2+} . Ионы Co^{2+} имеют частично заполненную 3d-орбиталь. Окраска ионов переходных металлов 4-го периода возникает благодаря электронным переходам между 3d-орбиталями, расщеплёнными кристаллическим полем.

1. Какова полная электронная конфигурация Co^{2+} ?

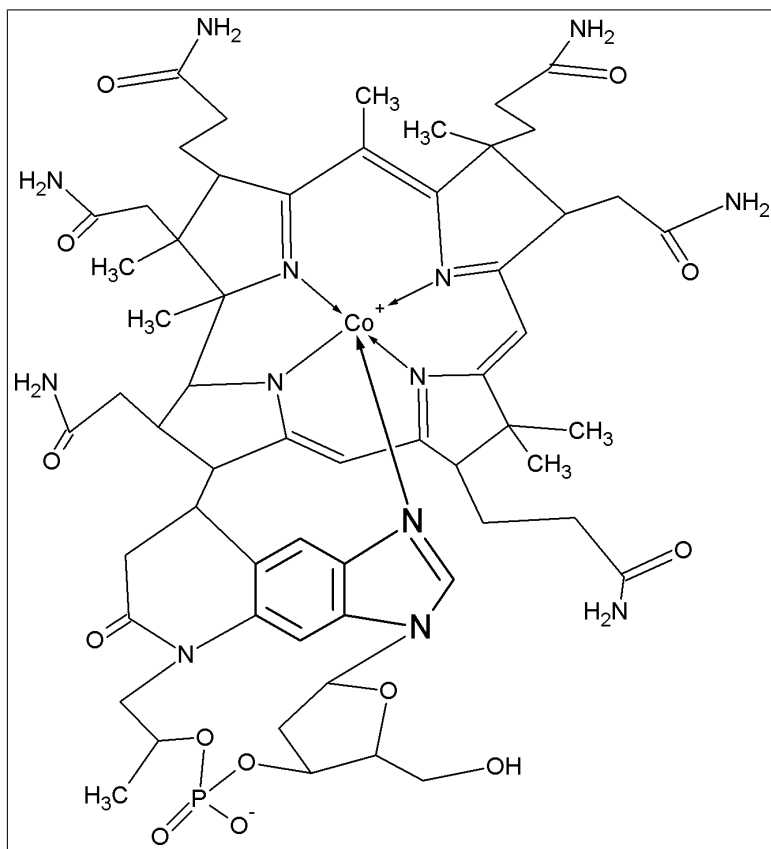
2. Изобразите форму пяти 3d-орбиталей. На рисунке укажите оси x , y и z .

Переходы между 3d-орбиталями не очень интенсивны. Молярный коэффициент поглощения для в зелёной и красной области составляет около $20 \text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Для получения интенсивной синей окраски необходимо поглощение примерно 90 % красного и зелёного света.

3. Рассчитайте концентрацию Co^{2+} в глазури, если толщина её слоя 1 мм, используя закон Бугера — Ламберта — Бэра.

В человеческом теле ионы кобальта присутствуют в следовых количествах, в основном в составе витамина B^{12} . Всего в теле человека весом 70 кг содержится примерно 3 мг кобальта. В 1964 г. Дороти Кроуфут-Ходж-

кин получила Нобелевскую премию за расшифровку структуры этого витамина. Его структура приведена ниже. Кобальт может иметь разные степени окисления, обычно +2 или +3, однако в витамине B¹² возможен и Co⁺.



4. Расположите три иона кобальта в порядке возрастания их ионного радиуса.

5. Для какой степени окисления Co (+1, +2, +3) можно ожидать появления сигнала в спектре ЭПР? Во всех трёх случаях конфигурация высокоспиновая.

6. Рассчитайте, сколько ионов кобальта содержится в теле человека массой 70 кг.

7. Чему равно координационное число кобальта в комплексе-витамина B¹²?

Экспериментальный тур

В двух пронумерованных склянках находится 50 мл растворов неорганических веществ (или их смесь).

1. Используя простейшие реакции, установите качественный состав выданных вам для анализа растворов.

2. Определите количественный состав выданных растворов (в граммах).

3. Предложите методики качественного и количественного определений.

4. Напишите уравнения реакций.

Реагенты: HCl, AgNO₃, CuSO₄, BaSO₄, Na₂CO₃ и другие.

Индикаторы: метиловый оранжевый, универсальная индикаторная бумага.

Оборудование: пипетка Мора на 10 мл, мерная колба, бюретка, колбы для титрования (2–3 шт.), воронка, пробирки, спиртовка, нихромовая нить и другие.

Методика определения

1. Проведите качественное определение.

2. Приготовьте стандартный раствор карбоната натрия и установите концентрацию раствора соляной кислоты.

3. В колбу для титрования следует поместить 10 мл исследуемого раствора, добавить 2–3 капли фенолфталеина и титровать раствором соляной кислоты до исчезновения окраски. К полученному раствору добавьте 3–4 капли метилового-оранжевого и продолжайте титрование до изменения окраски.

4. Аналогично поступите со вторым раствором.

5. Вычислите количественный состав растворов.

Решения

Теоретический тур

1 1. Кислород O₂.

2. Из закона эквивалентов следует, что

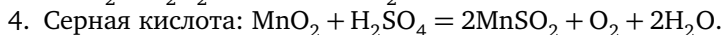
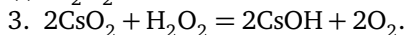
$$\frac{m(C_s)}{\mathcal{E}(C_s)} = \frac{m(A)}{\mathcal{E}(A)}, \quad \mathcal{E}(A) = \frac{133 \cdot 19,39}{80,61} = 32 \text{ (г/моль);}$$

$$\frac{m(H)}{\mathcal{E}(H)} = \frac{m(A)}{\mathcal{E}(A)}, \quad \mathcal{E}(A) = \frac{1 \cdot 94,12}{5,88} = 16 \text{ (г/моль.)}$$

Эквивалентные массы 32 и 16 г/моль могут, конечно же, отвечать элементу сере, например в соединениях C_2S_2 и H_2S . Однако это противоречит указанию на газообразность простого вещества.

А может ли кислород, для которого обычно эквивалентная масса равна 8 г/моль, проявлять другие эквивалентные массы? Оказывается, может.

Первое соединение — надпероксид цезия CsO_2 , второе — пероксид водорода H_2O_2 .



5. Оксиды: MnO_2 , NiO_2 , TcO_2 , ReO_2 . В оксидах — кислород (–2). Пероксиды: CaO_2 , BaO_2 , MgO_2 . В пероксидах — кислород (–1).

2 1. Значение рН максимального осаждения применяют для катионов M^{n+} , образующих малорастворимые гидроксиды $M(OH)_n$ и гидрокомплексы $M(OH)_m$ (где $m > n$), хорошо растворимые в воде.

Для хорошо растворимых гидроксидов (например, КОН) о максимальном осаждении не говорят в виду отсутствия осаждения. Для нерастворимых гидроксидов (типа $Mg(OH)_2$) не образующих гидрокомплексов, максимальное осаждение имеет место всегда при наибольших достижимых значениях рН (свыше 14).

2. Общая концентрация ионов металла:

$$C_0 = [M^{n+}] + [M(OH)^{n-1}] + \dots + [M(OH)_n] + \dots + [M(OH)_m^{(m-n)}],$$

$$C_0 = [M^{n+}] + K_1[M^{n+}][OH^-] + \dots + K_n[M^{n+}][OH^-]^n + \dots + K_m[M^{n+}][OH^-]^m.$$

Обозначим $y = [OH^-]$, получаем

$$\frac{C_0}{[M^{n+}]} = 1 + K_1y + \dots + K_ny^n + \dots + K_my^m.$$

Выражение для ПР имеет вид: $ПР = [M^{n+}][OH^-]^n = \alpha_0 C_0 y^n$, где α_0 — доля «свободных» катионов (т. е. только гидратированных), C_0 — общая концентрация ионов металла,

$$\alpha_0 = \frac{1}{1 + K_1y + \dots + K_ny^n + \dots + K_my^m}.$$

Итак,

$$ПР = \frac{1}{1 + K_1y + \dots + K_ny^n + \dots + K_my^m} C_0 y^n.$$

Иначе,

$$ПР \cdot K_n = \frac{K_n y^n}{1 + K_1y + \dots + K_ny^n + \dots + K_my^m} C_0 = \text{inv}(y, C_0).$$

Следовательно, $\alpha_n C_0 = \text{inv}(y, C_0)$, а значит, минимальное значение $C_0(y)$ наблюдается при максимальном значении $\alpha_n(y)$ доли катионов, образующих форму $M(\text{OH})_n$, что и требовалось доказать.

3. Определим pH максимального осаждения для гидроксида цинка из формулы

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_1}{K_2}} = \sqrt{\frac{1,1 \cdot 10^6}{3,98 \cdot 10^{13}}} = 1,66 \cdot 10^{-4}.$$

Отсюда находим

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{1,66 \cdot 10^{-4}} = 6,0 \cdot 10^{-11}; \quad \text{pH} = 10,22.$$

4. Максимальное значение $\alpha_n(y)$ достигается при минимальном значении $\alpha_n^{-1}(y)$, которое для нашего случая имеет вид

$$\frac{1}{\alpha_n(y)} = \frac{K_4}{K_2} y^2 + \frac{K_3}{K_2} y + 1 + \frac{K_1}{K_2} \cdot \frac{1}{y} + \frac{1}{K_2} \cdot \frac{1}{y^2}.$$

Необходимое условие экстремума (минимума):

$$\frac{1}{y} \left(\frac{1}{\alpha_n(y)} \right) = \frac{K_4 2y}{K_2} + \frac{K_3}{K_2} - \frac{K_1}{K_2 \cdot y^2} - \frac{2}{K_2 \cdot y^3} = 0.$$

Для выполнения простых итераций приведём уравнение к виду

$$y = \frac{K_3}{K_1} y^3 + \frac{2K_4}{K_1} y^4 - \frac{2}{K_1}.$$

В этом уравнении основной вклад в сумму вносит первое слагаемое, а значит, $y = \frac{K_3}{K_1} y^3$.

Отсюда для $\text{Zn}(\text{OH})_2$ находим

$$y = [\text{OH}^-] = \left(\frac{K_1}{K_2} \right)^{1/2}.$$

В общем виде

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{n-1}}{K_{n+1}}},$$

что и требовалось доказать.

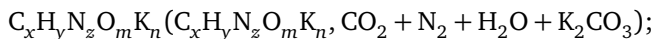
5. Имеем $C_0 = \frac{\text{ПР}}{y^2 \alpha_n} = \frac{1,4 \cdot 10^{-17}}{(1,66 \cdot 10^{-4})^2} = 2,00 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Поскольку $C_0 > 10^{-6}$ моль/л, осаждение осадка нельзя считать полным.

6. Собственная растворимость:

$$S_0 = [\text{Zn}(\text{OH})_2] = \alpha_2 C_0 = \frac{3472}{3990} \cdot 2,00 \cdot 10^{-6} = 1,74 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

3 Исходя из продуктов горения находим брутто-формулу соединения:



$$n(CO_2) = \frac{PV}{RT} = \frac{101 \cdot 3,189}{8,314 \cdot 298} = 0,13 \text{ моль} = n(C),$$

$$m(C) = 0,13 \cdot 12 = 1,56 \text{ г}, \quad n(K_2CO_3) = \frac{1,38}{138} = 0,01 = n(C),$$

$$m(C) = 0,01 \cdot 12 = 0,12 \text{ г}, \quad n(K) = 0,02 \text{ моль}, \quad m(K) = 0,78 \text{ г}.$$

Найдём количество углерода: $0,13 + 0,01 + 0,14$ моль, или $1,68$ г;

$$n(N_2) = \frac{PV}{RT} = \frac{101 \cdot 0,245}{8,314 \cdot 298} = 0,01 \text{ моль}$$

$$n(N) = 0,02 \text{ моль}, \quad m(N) = 0,02 \cdot 14 = 0,28 \text{ г},$$

$$n(H_2O) = \frac{1,08}{18} = 0,06 \text{ моль}, \quad n(H) = 0,12 \text{ моль}, \quad m(H) = 0,12 \text{ г},$$

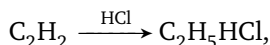
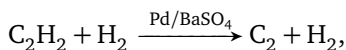
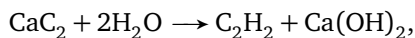
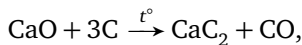
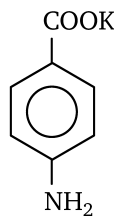
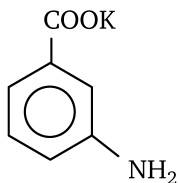
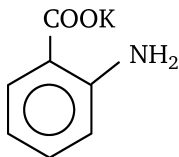
$$n(O) = \frac{3,5 - 1,68 - 0,12 - 0,28 - 0,78}{16} = 0,04 \text{ моль}.$$

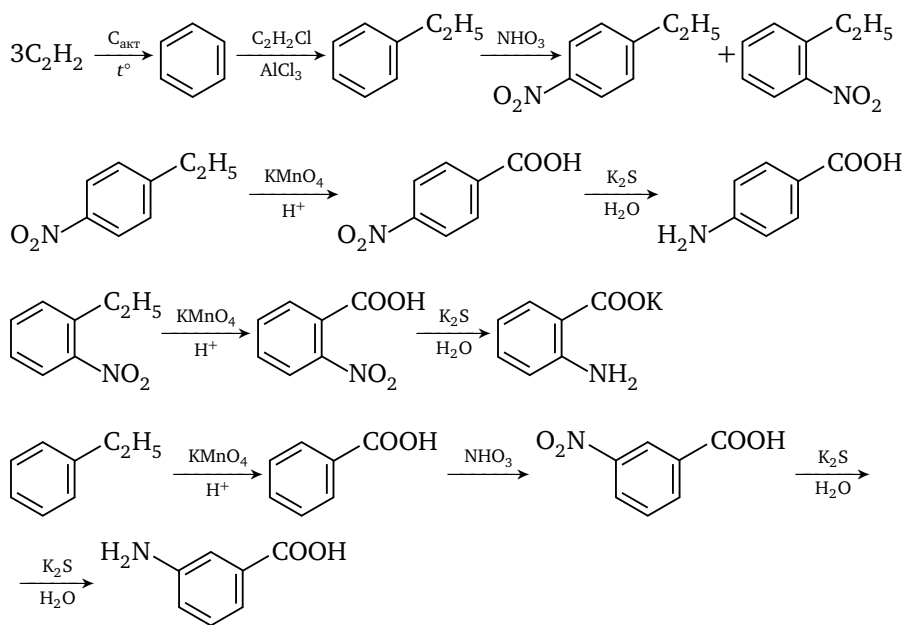
Итак,

$$x : y : z : m : k = 0,14 : 0,12 : 0,02 : 0,04 : 0,02 = 7 : 6 : 1 : 2 : 1,$$

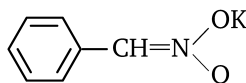
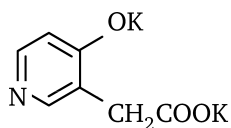
т. е. брутто формула соединения: $C_7H_6NO_2K$.

Судя по малому содержанию водорода это ароматическое соединение. Наиболее вероятный вариант: $KOOC-C_6H_4-NH_2$. Возможные изомеры:





Существуют и другие, более экзотические варианты решения, например:



Синтез подобных веществ — намного более трудная задача, чем синтез аминокислот.

4 Судя по продуктам термического разложения **F** — щавелевая (этандиовая) кислота. Так как превращение веществ **B** и **F** — реакция «серебряного зеркала», **B** может быть либо этандиалем (гликсалем), либо гликсалевой (оксоэтановой) кислотой:

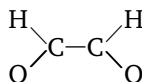
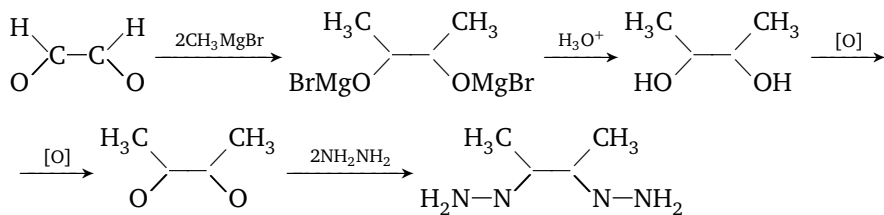


Схема синтеза:



То, что **В** реагирует с 2 молями CH_3MgBr , указывает, что **В** является глиоксалем. Тогда **А** — этиленгликоль, является антифризом; **В** — глиоксаль; **С** — бутандиол-2,3; **Д** — бутандион-2,3; **Е** — дигидразон бутандиона-2,3.

- 5 1. Имеем $G = H^0 - T\Delta S^0 = 35040 - 1000 \cdot 32,11 = 2930$ Дж/моль.
 2. По значению ΔG^0 вычислим константу равновесия реакции K_p :

$$G^0 = -RT \ln K_p = -2,3RT \lg K_p,$$

$$\lg K_p = -\frac{G^0}{RT} = -\frac{2930}{2,3 \cdot 8,314 \cdot 1000} = -0,1532, \quad K_p = 0,703.$$

Поскольку $K_p < 1$, в реакционной смеси преобладают реагенты $\text{CO}_2 + \text{H}_2$.

В данной реакции не происходит изменения числа моль вещества, значит, положения равновесия не зависят от концентрации и давления и $K_x = K_p = K_c$ (объемная и мольная доли для идеального газа идентичны).

3. Исходная газовая смесь имеет состав (в мольных долях):

$$X_0(\text{CO}) = 0,45; \quad X_2(\text{H}_2) = 0,35; \quad X_2(\text{H}_2\text{O}) = 0,20; \quad X_2(\text{CO}_2) = 0.$$

Обозначим мольную долю в состоянии CO_2 равновесия через X , и тогда равновесные мольные доли всех реагентов будут составлять

$$\begin{aligned}
 X(\text{CO}) &= X_0(\text{CO}) - X; & X(\text{CO}_2) &= X; \\
 X(\text{H}_2\text{O}) &= X_0(\text{H}_2\text{O}) - X; & X(\text{H}_2) &= X_0(\text{H}_2) + X.
 \end{aligned}$$

Отсюда находим

$$K_p = K_x = \frac{X(\text{CO}) \cdot X(\text{H}_2\text{O})}{X(\text{CO}_2) \cdot X(\text{H}_2)} = \frac{(0,45 - X)(0,20 - X)}{(0,35 + X) \cdot X} = 0,703,$$

$$0,45 \cdot 0,20 - 0,20 \cdot X - 0,45 \cdot X + X^2 = 0,703 \cdot 0,305X + 0,703X^2,$$

$$0,297X^2 + 0,896X + 0,09 = 0 \quad (ax^2 + bx + c = 0),$$

$$X = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} = \frac{0,89 \pm \sqrt{(0,896)^2 - 4 \cdot 0,297 \cdot 0,09}}{2 \cdot 0,297},$$

$$X_1 = 0,896 + \frac{0,8343}{0,594} = 2,92 \text{ — не имеет смысла, так как } X_1 > 1,$$

$$X_2 = \frac{0,896 - 0,834}{0,594} = 0,104.$$

Таким образом, равновесная газовая смесь имеет состав

$$X(\text{CO}) = 0,45 - 0,104 = 0,346,$$

$$X(\text{H}_2\text{O}) = 0,20 - 0,104 = 0,096,$$

$$X(\text{CO}_2) = 0,104,$$

$$X(\text{H}_2) = 0,35 + 0,104 = 0,454.$$

4. Энтальпию реакции при 1400 К рассчитываем по уравнению Кирхгофа

$$\Delta H_{1400}^0 = \Delta H_{1000} + \int_{1000}^{1400} \Delta C_p^0 dT.$$

Изменение теплоёмкости системы в результате реакции равно

$$\begin{aligned} \Delta C_p^0 &= \Delta C_p^0(\text{CO}) + \Delta C_p^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta C_p^0(\text{CO}_2) - \Delta C_p^0(\text{H}_2) = \\ &= 28,34 + 4,14 \cdot 10^{-3} \cdot T + 30,09 + 10,67 \cdot 10^{-3} \cdot T - 42,31 - \\ &- 10,09 \cdot 10^{-3} \cdot T - 27,40 - 3,20 \cdot 10^{-3} \cdot T = -11,28 + 1,52 \cdot 10^{-3} \cdot T. \end{aligned}$$

Тогда

$$\begin{aligned} \Delta H_{1400}^0 &= 35040 + \int_{1000}^{1400} (-11,28 + 1,52 \cdot 10^{-3} \cdot T) dT = \\ &= 35040 - 11,28 \cdot T \int_{1000}^{1400} dT + 1,52 \cdot 10^{-3} \int_{1000}^{1400} T dT = \\ &= 35040 - 11,28 \cdot (1400 - 1000) + 1,52 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{1}{2} \cdot [(1400)^2 - (1000)^2] = \\ &= 35040 - 11,28 \cdot 400 + 0,76 \cdot 10^{-3} \cdot 96 \cdot 10^4 = \\ &= 35040 - 4512 + 729,6 = 31257,6 \text{ (Дж/моль)}, \end{aligned}$$

$$\Delta H_{1400}^0 = 31257,6 \text{ Дж/моль}.$$

В соответствии с уравнением изобары реакции Вант-Гоффа имеем

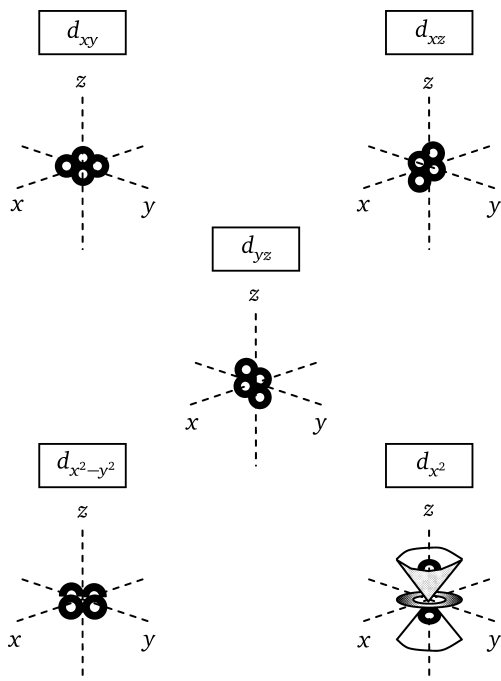
$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{H}{RT^2}.$$

Константа равновесия K_p растёт с повышением температуры при положительных значениях энтальпии реакции ($\Delta H > 0$, эндотермический

процесс). Следовательно, при повышении температуры равновесие смещается в сторону образования продуктов реакции CO и H_2O .

6 1. Электронная конфигурация CO^{2+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7$.

2.



3. Поглощение 90 % света соответствует $\frac{I_0}{I} = 10$. Из закона Бугера — Ламберта — Бэра получаем

$$\lg\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot I \cdot c; \quad c = \frac{\lg(I_0/I)}{\varepsilon \cdot I} = \frac{\lg 10}{20 \cdot 0,1} = 0,5 \text{ М.}$$

4. Чем меньше заряд иона, тем больше радиус, поэтому правильный порядок: $r(\text{Co}^{3+}) < r(\text{Co}^{2+}) < r(\text{Co}^+)$.

5. Все три иона, отвечающие степеням окисления +1, +2 и +3 (электронные конфигурации d^8 , d^7 и d^6 соответственно), в случае высокоспиновой конфигурации имеют неспаренные d -электроны (соответственно 2, 3 и 4 электрона). Значит, для всех этих степеней окисления следует ожидать появления сигнала в спектре ЭПР.

6. В теле человека массой 70 кг содержится $m_{\text{Co}} = 3$ мг ионов кобальта, или

$$\nu_{\text{Co}} = \frac{0,003 \text{ г}}{58,93 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 5,1 \cdot 10^{-5} \text{ моль}.$$

Число ионов Co:

$$N_{\text{Co}} = \nu_{\text{Co}} \cdot N_A = 5,1 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 3,07 \cdot 10^{19} \text{ ионов}.$$

7. Из структурной формулы витамина B₁₂ следует, что координационное число кобальта в этом комплексе 6.

Экспериментальный тур

1. Проведите качественное определение.
2. Приготовьте стандартный раствор карбоната натрия и установите концентрацию раствора соляной кислоты.
3. В колбу для титрования следует поместить 10 мл исследуемого раствора, добавить 2–3 капли фенолфталеина и титровать раствором соляной кислоты до исчезновения окраски. К полученному раствору добавьте 3–4 капли метилового оранжевого и продолжайте титрование до изменения окраски. Объём кислоты, пошедший на титрование с фенолфталеином, обозначим A , а на дотитрование с метиловым оранжевым — B .

Соотношение между объёмами титранта	Состав раствора
$A > B$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$
$A < B$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$

4. Количественный состав растворов (массы растворённых веществ) вычисляют по следующим формулам.

Раствор 1 ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$):

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{0,1 \cdot 2a \cdot \frac{1}{2} M(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot 50}{V \cdot 1000},$$

$$m(\text{NaOH}) = \frac{0,1 \cdot (a - b) \cdot M(\text{NaOH}) \cdot 50}{V \cdot 1000}.$$

Раствор 2 ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$):

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{0,1 \cdot 2a \cdot \frac{1}{2} M(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot 50}{V \cdot 1000},$$

$$m(\text{NaHCO}_3) = \frac{0,1 \cdot (b - a) \cdot M(\text{NaHCO}_3) \cdot 50}{V \cdot 1000}.$$

Содержание

Предисловие	3
Туймаада-1994	5
Задачи	5
Решения	7
Туймаада-1995	11
Задачи	11
Решения	13
Туймаада-1996	19
Задачи	19
Решения	22
Туймаада-1997	26
Задачи	26
Решения	28
Туймаада-1998	33
Задачи	33
Решения	37
Туймаада-1999	41
Задачи	41
Решения	45
Туймаада-2000	52
Задачи	52
Решения	55

Туймаада-2001	61
Задачи	61
Решения	64
Туймаада-2002	72
Задачи	72
Решения	75
Туймаада-2003	83
Задачи	83
Решения	87
Туймаада-2004	96
Задачи	96
Решения	102
Туймаада-2005	112
Задачи	112
Решения	116

Задания по химии

(Часть I)
1994 - 2005

Учебно-методическое пособие

Соколова Марина Дмитриевна,
Спиридонов Александр Михайлович,
Иванова Зинаида Степановна,

Игнатьева Лидия Афанасьевна

Редактор:
Охлопкова Айталипа Алексеевна

Подписано в печать 9.01.2017. Формат 60х84 1/16. Гарнитура Charter.
Печать трафаретная. Усл. п.л. 8 Тираж 250 экз.

Изд-во ГАУ ДО РС(Я) «Малая академия наук РС(Я)»
Отпечатано в типографии ИРО и ПК имени С.Н. Донского-II,
677000, г. Якутск, пр. Ленина, 3. Тел: 42-46-01