

ДЕСЯТЫЙ КЛАСС

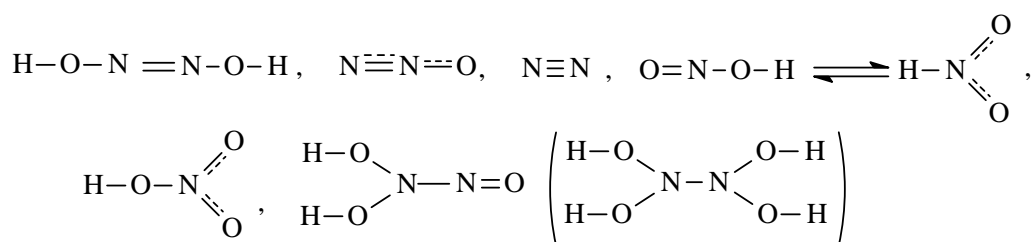
Задача 10 – 1 (автор В. А. Емельянов).

1. Из экспериментов Туна видно, что **A** и **E** – продукты последовательного окисления гидросиламина, причем дальнейшее окисление **E** приводит к образованию азотистой кислоты. Следовательно, речь идет о соединениях азота, степени окисления которого и в **A** и в **E** ниже, чем в азотистой кислоте (+3), но выше, чем в гидросиламине (-1). Самая низкая степень окисления азота в кислоте **A**, нагревание серебряной соли которой в уксусной кислоте приводит к выделению газа **B** с плотностью 1,83 г/л, что соответствует молярной массе $M = \rho RT/P = 1,83 \cdot 0,082 \cdot 293/1 = 44$ г/моль. Газообразное соединение азота с такой молярной массой – N_2O – оксид азота(I). Поскольку про другие азотсодержащие продукты в этой реакции ничего не сказано, то и в **A** наиболее вероятная степень окисления азота +1. Можно было бы заподозрить, что под **A** скрывается азидоводородная кислота, тем более, что плотность азидоводорода HN_3 при этих условиях имеет близкое значение 1,79 г/л. Однако способность **A** давать кислые соли не позволяет выбрать эту гипотезу. Итак, **A** – двухосновная кислота со степенью окисления азота +1, что позволяет приписать ей формулу $H_2N_2O_2$. Тогда для кислоты **E** остается только степень окисления +2 и чтобы сохранить за азотом возможность образования трех ковалентных связей, ее формулу, так же как и для **A**, следует писать удвоенной: $H_2N_2O_3$ ($H_4N_2O_4$).

В реакции 3 получается газ **B** и еще одна кислота **Г**, которая образует две таутомерные формы в растворе. Это уже хорошо всем знакомая азотистая кислота. Поскольку соляная кислота не является окислителем, это значит, что **A** подверглась диспропорционированию и тогда газ **B** – это азот. В таком случае реакция 4 – это тоже диспропорционирование, но уже не до азотистой, а до азотной кислоты (**Д**).

A – $H_2N_2O_2$ – азотноватистая кислота, **Б** – N_2O – оксид азота(I), **В** – N_2 – азот, **Г** – HNO_2 – азотистая кислота, **Д** – HNO_3 – азотная кислота, **E** – $H_2N_2O_3$ ($H_4N_2O_4$) – нитрокислотная кислота.

Структурные формулы этих веществ:



2. Уравнения реакций:

- [1]. $2\text{NaNO}_2 + 4\text{Na(Hg)} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 4\text{NaOH}$;
- [2]. $\text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{CH}_3\text{COOH} = 2\text{CH}_3\text{COOAg} + \text{N}_2\text{O}\uparrow + \text{H}_2\text{O}$;
- [3]. $3\text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 6\text{HCl} = 6\text{AgCl} + 2\text{N}_2\uparrow + 2\text{HNO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$;
- [4]. $5\text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 10\text{HCl} = 10\text{AgCl} + 4\text{N}_2\uparrow + 2\text{HNO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$;
- [5]. $2\text{NH}_2\text{OH} + 4\text{KMnO}_4 + 6\text{KOH} = \text{K}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 4\text{K}_2\text{MnO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$;
- [6]. $\text{K}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{KMnO}_4 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{N}_2\text{O}_3 + 2\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
- [7]. $\text{K}_2\text{N}_2\text{O}_3 + 2\text{KMnO}_4 + 2\text{KOH} = 2\text{KNO}_2 + 2\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
- [8]. $(\text{NH}_3\text{OH})\text{HSO}_4 + \text{NaNO}_2 = \text{N}_2\text{O}\uparrow + \text{NaHSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$;
- [9]. $(\text{NH}_3\text{OH})\text{HSO}_4 + \text{NaNO}_2 = \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + \text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
- [10]. $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}\uparrow$;
- [11]. $5\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 8\text{KMnO}_4 + 14\text{HNO}_3 = 8\text{KNO}_3 + 8\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$;
- [12]. $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 4\text{KMnO}_4 + 6\text{KOH} = 2\text{KNO}_2 + 4\text{K}_2\text{MnO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$;
- [13]. $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_2 = \text{N}_2\uparrow + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ или $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{HNO}_2 = 4\text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$.

Система оценивания.

Всего 10 баллов

Задача 10 – 2. (Автор А.В. Мажуга).

Для начала следует посмотреть количество (сравнить мольные соотношения) различных веществ, упомянутых в задаче. Можно заметить, что мольные количества металлического натрия и соли Мора значительно меньше, чем для всех остальных веществ; учитывая это, можно с уверенностью полагать, что на основе этих веществ образуется описанный в задаче катализатор.

В самом начале условия задачи упоминается, что в колбу емкостью 250 мл сконденсировали 200 мл некоторого вещества, учитывая также тот факт, что при добавлении к нему металлического натрия образуется синий раствор, а также помня, что полупродукт сушат до исчезновения некоего запаха, вполне логично предположить, что в колбу сконденсировали 200 мл аммиака.

При растворении металлического натрия в жидком аммиаке образуется устойчивый синий (а в случае высокой концентрации натрия - бронзовый) раствор, который лишь медленно превращается в амид (в случае чистых реагентов это может занять больше месяца). Однако даже незначительное количество переходных металлов катализирует эту реакцию (в данном случае в этой роли выступает Fe^0). В нашем случае количественно образуется амид

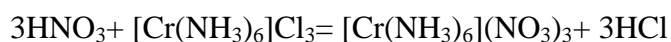
натрия, что и вызывает постепенное обесцвечивание синего раствора (он и является катализатором, упомянутым в самом начале задачи).

Даже незначительное количество амида натрия, растворенного в жидком аммиаке создает сверхосновную среду (на несколько порядков более основную, чем даже насыщенный раствор щелочи в воде), благодаря этому удастся предотвратить образование нежелательного продукта. Итак, 12,5 г некоторого вещества постепенно добавляют к жидкому аммиаку, и упоминается, что при высушивании продукт является комплексом, выход которого близок к количественному. Легко подсчитать молекулярную массу исходного соединения ($12,5/0,079 = 158,229$) и продукта реакции ($20/0,079 = 253,164$, если предполагать, что из одного моля исходного вещества образуется один моль продукта. Логично предположить, что увеличение молекулярной массы вызвано комплексообразованием (т. е. мы полагаем, что первоначально было взято 12,5 г некоторой соли, а потом получен ее аммиачный комплекс). Рассчитаем количество молекул аммиака, присоединившихся к 1 эквиваленту исходного соединения: $(253,164 - 158,229)/17 = 5,58$. При учете индивидуальности полученного в этой реакции продукта следует предполагать, что дробное значение координированных молекул аммиака вызвано не совсем точными числами, приведенными в условии задачи, а так же округлениями атомных масс элементов при проведении подсчетов, следовательно, в данном случае могло присоединиться либо 5, либо 6 молекул аммиака. Обратим внимание на неточность и в вычисленных молекулярных массах, причиной этого могут служить как вышеизложенные причины, так и наличие химического элемента с атомной массой, значительно отличающейся от целой, наиболее вероятно, может являться хлор. В условии задачи упомянуто, что соединение **Y** имеет фиолетовый цвет, а комплекс **A** – желтый, это может натолкнуть на мысль о присутствии в соединении **Y** переходного металла. Металлы 3 переходного ряда не подходят по молекулярной массе (масса соединения **Y** не должно превышать 158,229), следовательно, остаются металлы второго и первого переходных рядов. В тексте задачи при описании очистки комплекса **B** было упомянуто, что раствор подкисляют соляной кислотой; делается это, очевидно, для подавления гидролиза. В общем случае, если надо подавить гидролиз катиона какой-то соли, содержащей некий анион, стараются использовать кислоту, содержащую этот же самый анион (т. е. если предотвращают гидролиз нитратов, используют азотную кислоту, для сульфатов – серную, для хлоридов – соляную). На основании сказанного можно предположить, что соединение **B** – хлорид переходного металла. Далее нетрудно установить и сам металл: если металл одновалентный, то: $158,229 - 35,45 = 122,779$ (такого металла нет), если двухвалентный, то: $158,229 - 35,45 \cdot 2 = 87,329$ (с учетом некоторой погрешности вычислений может подойти стронций, однако его хлорид не окрашен), в случае трехвалентного металла имеем: $158,229 - 35,45 \cdot 3 = 51,879$ (что соответствует хрому). Полу-

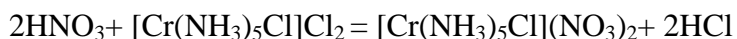
чаем, что в качестве исходного вещества было взято 12,5 г трихлорида хрома. Хорошо известно и про склонность Cr^{3+} образовывать устойчивые октаэдрические комплексы.

Итак, при взаимодействии CrCl_3 с жидким NH_3 могут образоваться три различных продукта, а именно: $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ (результат присоединения шести молекул аммиака к исходному хлориду), $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (результат присоединения пяти молекул) и $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (результат присоединения четырех молекул). Вышеприведенным расчетам удовлетворяют лишь две первые комплексные соли.

Теперь внимательно рассмотрим процесс очистки продукта. Здесь стоит отметить подкисление водного раствора соляной кислотой при проведении перекристаллизации, что делается, в основном, для подавления гидролиза комплекса (добавление соляной кислоты в процессе перекристаллизации, также может навести на мысль о том, что в качестве исходного вещества используется хлорид). Обработка избытком концентрированной азотной кислоты после перекристаллизации, служит, очевидно, для замены аниона, т. е. могут протекать следующие реакции:



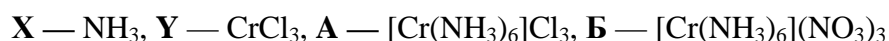
или



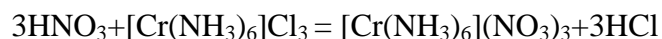
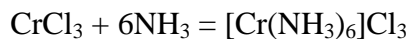
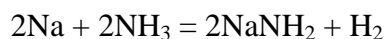
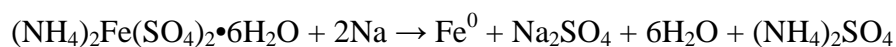
Из приведенных в задаче численных данных легко убедиться, что в методике описывается первая из этих реакций :

$$0,079 \cdot 0,75 \cdot (52 + 6 \cdot 17 + 3 \cdot (14 + 3 \cdot 16)) = 20,145 \text{ (г) продукта.}$$

1.



2.



3. В качестве катализатора используется NaNH_2 . На роль нежелательного продукта реакции (**В**) могут подходить $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$ и $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{NO}_3$, в действительности соединением **В** является $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$.

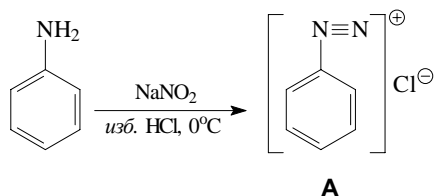
4. Нитрат гексаамминохром (III), Лютеохромтринитрат.

Система оценивания.

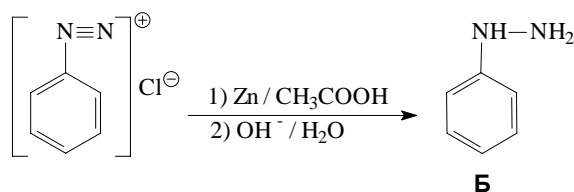
Всего 10 баллов

Задача 10 – 3. (автор М. А. Ильин).

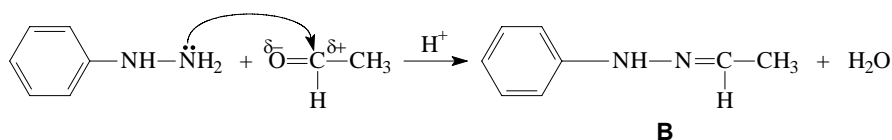
При взаимодействии анилина с азотистой кислотой ($\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$) в присутствии избытка соляной кислоты при 0°C протекает реакция диазотирования и образуется хлорид фенилдиазония (А):



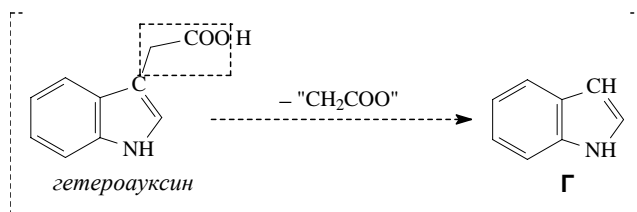
Продукт **Б** ($\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$) образуется в результате восстановления хлорида фенилдиазония цинком в присутствии уксусной кислоты, причем восстанавливается связь $\text{N}\equiv\text{N}$ (восстановление ароматического кольца в этих условиях маловероятно). В результате после обработки реакционной массы раствором щелочи образуется фенилгидразин:



При реакции фенилгидразина с ацетальдегидом в кислой среде образуется фенилгидразон уксусного альдегида (**В**):



Полученный фенилгидразон **В** под действием ортофосфорной кислоты превращается в предшественник гетероауксина **Г**. Заметим, что брутто-формулы вещества **Г** ($\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$) и гетероауксина ($\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_2$) различаются на группу $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$ – фрагмент " CH_2COO ", который содержится в одном из реагентов – монохлорацетате калия. Можно предположить, что **Г** – гетероциклическое соединение, структурная формула которого очень близка к структурной формуле гетероауксина, но не содержит фрагмент " CH_2COO " в боковой цепи:



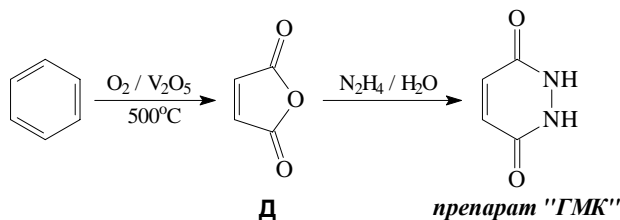
Таким образом, в присутствии H_3PO_4 происходит циклизация фенилгидразона с отщеплением иона аммония (синтез индола по Фишеру):

V – заключительный – этап

Решения теоретического тура



Рассмотрим схему синтеза препарата "ГМК". При окислении бензола кислородом (V_2O_5 , $500\text{ }^\circ\text{C}$) образуется малеиновый ангидрид (Д). Взаимодействие ангидрида Д с гидразингидратом приводит к образованию гидразида:



Аббревиатуры "ИУК" и "ГМК" происходят от химических названий этих соединений – 3-индолилуксусная кислота и гидразид малеиновой кислоты соответственно.

Система оценивания.

Структурные формулы веществ А–Д и препарата ГМК
Аббревиатуры "ИУК" и "ГМК"
Итого

$1,5 \times 6 = 9$ баллов
 $0,5 \times 2 = 1$ балл
10 баллов

Задача 10 – 4. (Автор М. А. Ильин).

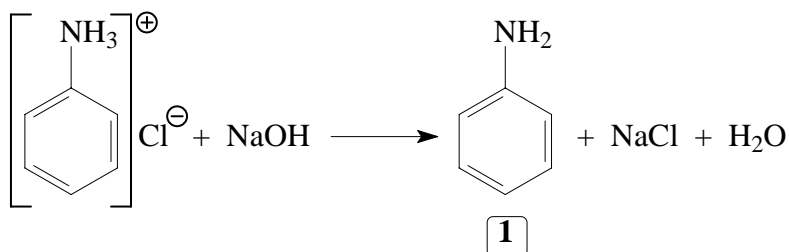
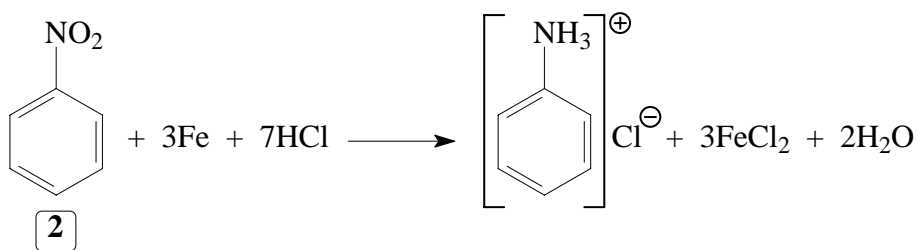
1–2. Соединение **1**, образующееся при восстановлении **2**, содержит в своем составе три элемента (С, Н и N). Найдем его простейшую формулу:

$$C : H : N = \frac{77,38}{12,01} : \frac{7,58}{1,008} : \frac{15,04}{14,01} = 6,443 : 7,520 : 1,074 = 6 : 7 : 1, \text{ т. е. } C_6H_7N.$$

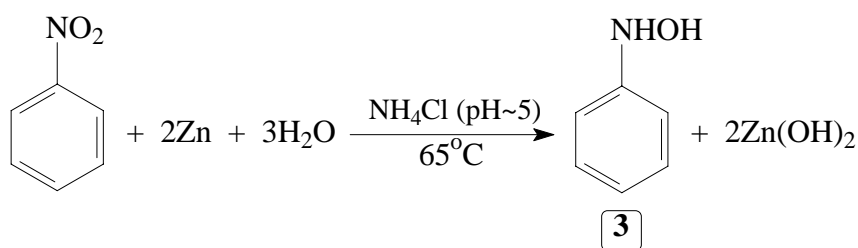
Такой брутто-состав имеет анилин, который обычно получают восстановлением нитробензола по реакции Зинина (**2**→**1**). Тогда **2** — нитробензол ($\omega(O) = 100 - 74,01 = 25,99\%$).

$$C : H : N : O = \frac{58,54}{12,01} : \frac{4,09}{1,008} : \frac{11,38}{14,01} : \frac{25,99}{16,00} = 4,874 : 4,058 : 0,8123 : 1,624 = 6 : 5 : 1 : 2,$$

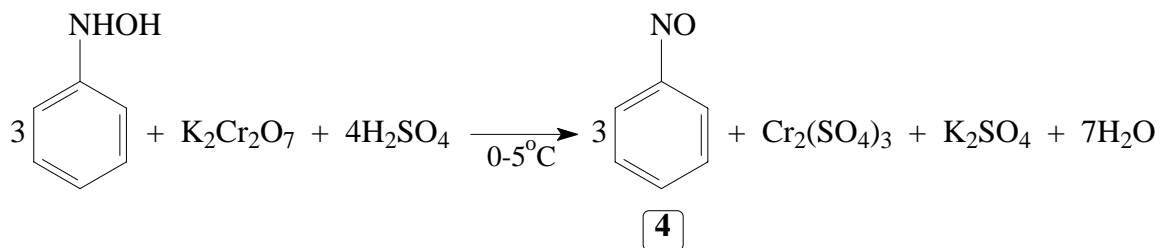
т. е. $C_6H_5NO_2$.



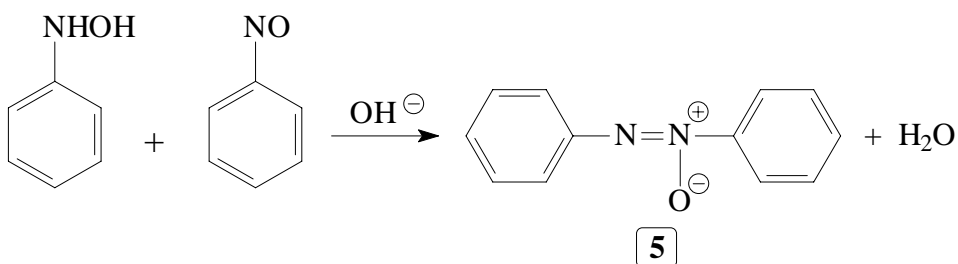
На первой стадии частичного восстановления нитробензола цинковой пылью в слабокислом водном растворе хлорида аммония (pH~5) при небольшом нагревании образуется фенилгидроксиламин **(3)**:



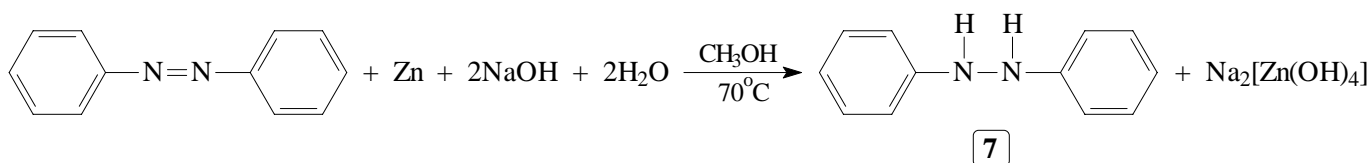
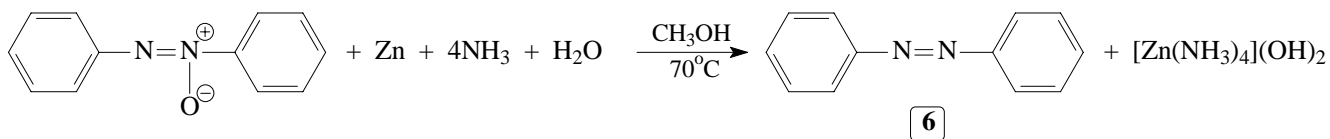
При осторожном окислении фенилгидроксиламина дихроматом калия в сернокислой среде температуре образуется нитрозобензол **(4)**:



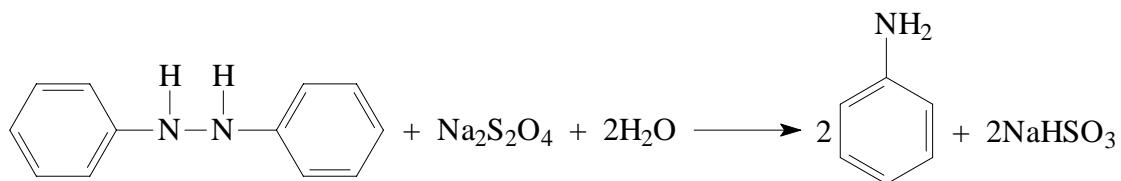
Подобно карбонильным соединениям (альдегидам и кетонам), в щелочной среде нитрозобензол способен вступать в реакцию конденсации с фенилгидроксиламином с образованием азоксибензола **(5)**:



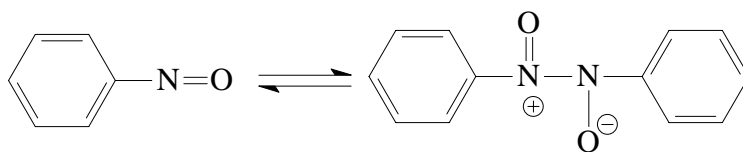
Азоксибензол при действии рассчитанного количества цинковой пыли в аммиачной среде восстанавливается до азобензола (**6**), а при действии избытка цинка в растворе щелочи — до гидразобензола (**7**):



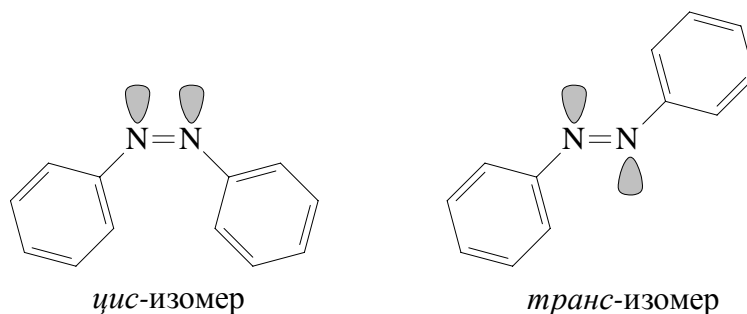
Восстановление гидразобензола раствором дитионита натрия приводит к образованию анилина:



- "Если бы **Зинин** не сделал ничего более, кроме превращения **нитробензола** в **анилин**, то и тогда его имя осталось бы записанным золотыми буквами в истории химии".
- Различная окраска нитрозобензола в твердой и жидкой фазах обусловлена тем, что ароматические нитрозосоединения легко димеризуются: в жидком состоянии они мономерны, в твердом — существуют в виде бесцветных димеров:



- Азобензол существует в виде *цис*- и *транс*-изомеров за счет неподеленных пар атомов азота в его молекуле (*транс*-изомер более стабильный):

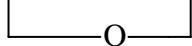




виях все промежуточные продукты не могут быть обнаружены, поскольку сразу превращаются в соединение А.

Лактон 3-гидрокси-2,2-диметилбутановой кислоты (соединение Е) условиям задачи не удовлетворяет, поскольку стадия образования α,β -ненасыщенной кислоты здесь невозможна.

Варианты А с молекулярной формулой $(C_3H_5O)_n$ при $n > 3$ условиям задачи также не удовлетворяют.

Таким образом:

А –	$(CH_3)_2C-CH_2-CH_2-C=O$ 	лактон 4-гидрокси-4-метилпентановой кислоты
Б –	$(CH_3)_2C-CH_2-CH_2-COOH$ 	4-гидрокси-4-метилпентановая кислота
В –	$(CH_3)_2C=CH-CH_2-COOH$	4-метил-3-пентеновая кислота
Г –	$(CH_3)_2CH-CH-CH_2-COOH$ 	3-гидрокси-4-метилпентановая кислота
Д –	$(CH_3)_2CH-CH=CH-COOH$	4-метил-2-пентеновая кислота

Система оценивания.

Всего 10 баллов

Задача 10 –6. (Автор И. А. Леенсон).

- Для реакции первого порядка скорость пропорциональна концентрации: $v = kc$, а в начальный момент времени $v_0 = kc_0$, причем концентрацию можно выражать в любых условных единицах. Пусть начальная концентрация азометана $c_0 = 1$ усл. ед. (степень превращения $\alpha = 0$). Через 10 мин. степень превращения $\alpha = 0,5$ мл/1250 мл = $1/2500 = 4/10000 = 4 \cdot 10^{-4}$ (эти выкладки легко проделать без калькулятора). Видно, что за 10 минут реакция прошла на очень малую глубину (сотые доли процента), поэтому можно считать, что за это время концентрация изменяется линейно. Таким образом, начальная скорость реакции $v_0 = 4 \cdot 10^{-4} / 10$ мин = $4 \cdot 10^{-5}$ мин⁻¹, а константа скорости $k = v_0 / c_0 = 4 \cdot 10^{-5}$ мин⁻¹ / 1 = $4 \cdot 10^{-5}$ мин⁻¹.
- Следует измерять зависимость от времени давления газов в системе с помощью манометра. В соответствии с уравнением реакции, если начальное давление равно p_0 , то по истечении времени полупревращения остается $p_0/2$ азометана и образуется $p_0/2$ этана и $p_0/2$ азота, так что общее давление составляет $3p_0/2$. Поэтому можно определить время ($t_{1/2}$), за

которое исходное давление повышается при данной температуре в 1,5 раза и затем рассчитать константу скорости $k = \ln 2 / t_{1/2} = 0,693 / t_{1/2}$.

8. В координатах $\ln k$ — $1/T$ уравнение Аррениуса представляет собой уравнение прямой (на графике по оси абсцисс удобнее откладывать величины $1000/T$). Все экспериментальные точки в этих координатах хорошо ложатся на одну прямую. Из наклона этой прямой (он равен -28600 K^{-1}) легко определить энергию активации: $E_a = 28600 \text{ K}^{-1} \cdot 8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K}) = 237666 \text{ Дж}/\text{моль} \approx 238 \text{ кДж}/\text{моль}$ (с учетом точности исходных данных).
9. Учитывая время и способ измерения кинетики, экспериментально невозможно было определить время полупревращения, если оно было слишком малым или слишком большим. «Обратный расчет» времен полупревращения по приведенным данным дает такие значения:

$T, \text{ K}$	500	560	600	635	700
$t_{1/2}$	~95 сут.	5 ч	10 мин	43 с	0,66 с

Очевидно, что следить за давлением с помощью манометра (а в начале XX века кинетику газовых реакций изучали именно так) при высокой температуре в течение многих недель было нереально. Тем более нереально было измерять скорость реакции, которая заканчивается за считанные секунды. Остальные значения с большей или меньшей точностью определить было реально. Вывод: автор задачи сфальсифицировал данные при температурах 500 и 700 К.

10. Механизм реакции включает разрыв двух связей C–N с образованием молекулы азота и двух метильных радикалов. В растворе пары радикалов (2CH_3 или 2CD_3) не могут разойтись (им мешают молекулы растворителя – так называемый клеточный эффект) и очень быстро рекомбинируют, образуя соответственно C_2H_6 и C_2D_6 . В газовой фазе образующиеся радикалы CH_3 и CD_3 разлетаются далеко от места своего образования и затем рекомбинируют статистически. В результате появляется продукт перекрестной рекомбинации. Каждый радикал CH_3 с равной вероятностью может встретить радикал CH_3 (случай 1) или CD_3 (случай 2). Аналогично каждый радикал CD_3 также с равной вероятностью может встретить радикал CH_3 (случай 3) или CD_3 (случай 4). В результате вероятности образования C_2H_6 (случай 1), C_2D_6 (случай 4) и CH_3CD_3 (случаи 2 и 3) относятся как 1:1:2, что и отражает формула выхода продуктов.

Можно рассуждать и так: пусть у нас образовалась смесь из $2n$ (например, 100) радикалов CH_3 и $2n$ радикалов CD_3 (их тоже 100). Тогда при рекомбинации этих радикалов получится либо $2n$ молекул продукта перекрестной рекомбинации (т. е. 100 молекул $\text{CH}_3\text{—C}_3\text{D}$), либо по n (то есть по 50) молекул C_2H_6 и столько же молекул C_2D_6 . Как видим, соотношение то же: $\text{C}_2\text{H}_6 : \text{C}_2\text{D}_6 : \text{CH}_3\text{—CD}_3 = 1:1:2$.

11. Анализ на содержание C_2H_6 и C_2D_6 был проведен масс-спектрометрически (массы 30 и 36). В принципе возможно применение газовой хроматографии.

Система оценивания.

Определение константы скорости	1 балл
Формула для расчета $T_{1/2}$	1 балл
Определение энергии активации	2 балл
Определение сфальсифицированных данных – по 1 за каждое, всего	2 балл
Объяснение данных по анализу продуктов:	
качественное	1 балл
количественные	2,5 балла
Метод анализа продуктов (любой)	0,5 балла
	Итого 10 баллов