

# Задачи XII Балтийской олимпиады по химии

29 апреля — 2 мая 2004 г., Тарту

## 1. Анализ металла

*Посвящается принятию Балтийских стран в Европейский Союз*

Два химика получили на анализ два одинаковых образца некоторого металла плотностью  $5.245 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ . Масса обоих образцов была одинаковой. Оба химика рентгенографически определили, что металл имеет кубическую объемноцентрированную кристаллическую решётку с длиной ребра  $4.582 \text{ \AA}$ .

Более беспечный химик оставил свой образец на воздухе, где поверхность образца быстро потеряла металлический блеск. При помещении размельчённого образца в химический стакан с водой произошла бурная реакция и в конце концов образовался белый осадок, а раствор стал щелочным. Раствор, содержащий осадок, подкислили соляной кислотой и осторожно упарили. Получили  $363.7 \text{ мг}$  бесцветных кристаллов. К кристаллам добавили избыток оксихлорида серы(IV) и раствор кипятили до прекращения выделения газа. Образовалось  $340.0 \text{ мг}$  белых расплывчатых кристаллов. В ИК спектре полученного вещества наблюдалось четыре полосы<sup>1</sup>. Вещество в химическом стакане растворили в небольшом количестве воды и в полученный раствор добавили разбавленную серную кислоту до прекращения выделения осадка. Получили  $166.9 \text{ мг}$  бесцветных кристаллов. При нагревании масса кристаллов уменьшилась до  $134.2 \text{ мг}$  и больше не изменялась.

Второй химик подошёл к делу более творчески. Он растворил свой образец в жидком аммиаке в атмосфере инертного газа и получил голубой раствор. При добавлении к раствору хлорида аммония раствор обесцветился, выделился газ и образовался осадок. Осадок осторожно нагрели в вакууме и получили  $293.3 \text{ мг}$  белого кристаллического вещества. В ИК спектре полученного вещества наблюдалось три полосы<sup>1</sup>. Вещество в химическом стакане растворили в небольшом количестве воды и в полученный раствор добавили разбавленную серную кислоту до прекращения выделения осадка. После этого добавили ещё некоторое количество кислоты и раствор на некоторое время оставили, чтобы обеспечить полное осаждение. Вопреки ожиданиям, масса белого осадка со временем значительно уменьшилась. *По чистой случайности* второй химик также получил  $166.9 \text{ мг}$  бесцветных кристаллов. При нагревании масса кристаллов уменьшилась до  $134.2 \text{ мг}$  и больше не изменялась.

- a) Используя данные рентгенографического анализа, определите, какой металл анализировали химики. Число Авогадро  $N_A = 6.022045 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ .
- b) Какую информацию о строении анализированных веществ дают ИК спектры? Нарисуйте структурные формулы веществ, анализированных методом

---

<sup>1</sup>ИК спектры получены при низкой температуре и большом разбавлении в матрице инертного газа.

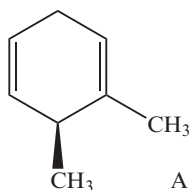
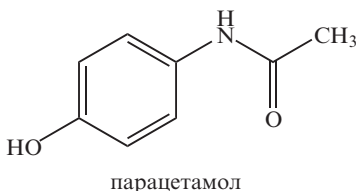
ИК спектроскопии. Покажите колебания, соответствующие наблюдаемым полосам поглощения.

с) Напишите уравнения всех реакций.

## 2. Неизвестные вещества

*After the fever is gone*

Парацетамол — вещество с *анальгетическими и жаропонижающими свойствами*.



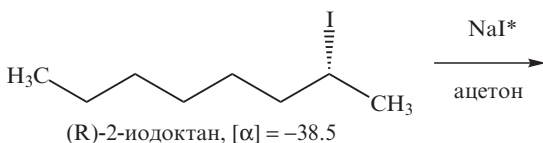
При реакции вещества **A** в воде с  $O_3$  образуются соединения **B** и **C**. Оба соединения реагируют с  $PCl_5$  с образованием соединений **D** и **E**. Соединение **D** может реагировать с парацетамолом с образованием соединений **F** и **G**. Соединение **E** реагирует с парацетамолом, образуя соединение **H**. При пропускании паров соединения **F** над безводным  $AlCl_3$  образуется соединение **I**. Соединение **H** изомеризуется в присутствии  $HF+SbF_5$  в соединения **J** и **K**. Если соединение **I** нагревать в разбавленной серной кислоте, образуется соединение **L**. В тех же условиях соединения **J** и **K** дают соединение **M**.

- Нарисуйте структурные формулы всех приведенных ранее соединений.
- Какую роль играет безводный  $AlCl_3$  в данном процессе?
- Какую роль играет  $HF+SbF_5$  при изомеризации соединения **H**?

## 3. Нуклеофильное замещение

Нуклеофильное замещение играет значительную роль в трансформации функциональных групп. Различаем два крайних случая механизма нуклеофильного замещения:  $S_N1$  (мономолекулярный) и  $S_N2$  (бимолекулярный). В случае некоторых реакций с помощью хиральных реагентов можно определить тип механизма.

Изучали реакцию (2R)-2-йодооктана с радиоактивным иодид-ионом:



В предположении, что проходит только нуклеофильное замещение и радиоактивный изотоп иода по сравнению с нерадиоактивным имеет такие же химические и физические свойства, объясните следующие экспериментальные данные:

- a) Удельное вращение реакционной смеси изменяется в течение реакции. Каким механизмом реакции можно объяснить полученный результат?
- b) Замещение нерадиоактивного иода на радиоактивный в два раза более медленный процесс, чем рацемизация. Как объяснить данное явление?
- c) Чему равно удельное вращение реакционной смеси после окончания реакции?
- a) +38.5    b) -38.5    c) 0    d) +77.0    e) -77.0
- d) Чтобы определить скорость замещения нерадиоактивного иода на радиоактивный изотоп, реакцию остановили холодной водой и экстракцией с помощью  $\text{CCl}_4$ . Какое вещество (какие вещества) нашли в водной фазе? Почему лучше использовать холодную воду?
- e) Если реакцию проводить в метаноле, то не обнаруживается связи между скоростью рацемизации и радиоактивностью органического экстракта. Как объяснить данное явление?
- f) Из нижеприведенных данных рассчитать скорость рацемизации:

$$[2\text{-иодооктан}]_0 = 0.118 \text{ M}; [\text{NaI}^*]_0 = 0,0163 \text{ M}$$

$\alpha$	2.36	2.29	2.19	2.14	2.05	1.92	1.80	1.65	1.51	1.18
$t(\text{s})$	0	633	1523	1945	2718	4214	5378	7163	9231	13332

#### 4. Атом в ловушке

*Pharaon's compliment*

К раствору хлорида кобальта(II) прибавили один за другим белое твердое вещество **A** (18.1% C, 7.52% H и 53.3% Cl), NaOH и 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Образовалось оранжевое соединение **B** (19.38% C, 7.16% H и 29.3% Cl). К раствору соединения **B** прибавили маленькими порциями избыток концентрированного водного раствора аммиака и водного раствора формальдегида при  $\text{pH} = 10$ , выделилось желтое твердое вещество **C** (31.9% C, 6.65% H и 23.6% Cl). В спектре  $^{13}\text{C}$  NMR обнаружено по одному сигналу в случае вещества **A** (43 ppm) и **B** (45 ppm) и два сигнала равной интенсивности в случае вещества **C** (54 и 67 ppm). В измеренном в  $\text{D}_2\text{O}$  спектре  $^1\text{H}$  NMR был синглетный сигнал в случае вещества **A** (2.65 ppm) и широкая синглетная линия в случае вещества **B** (2.85 ppm).

- a) Определите соединения **A**, **B** и **C**.
- b) **B** представляет собой эквимольную смесь двух энантиомеров **B1** и **B2**. Нарисуйте структурные формулы **B1** и **B2** и предложите метод их разделения.
- c) **B** восстанавливается под действием Zn-амальгамы до соединения **D**. В отличие от **B**, соединения **D** невозможно разделить на соединения **D1** и **D2**. Приведите обоснование этого.

- d) Тривиальное название соединения **C** — сепулькрат (*sepulchrum* на латыни означает *саркофаг*). Привести структурную формулу соединения **C** и механизм реакции  $\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{C}$ .

## 5. Химическое равновесие

*Посвящается наступающей Вальпургиевой ночи*

В сосуде объемом  $1200 \text{ см}^3$  создали вакуум и сосуд заполнили оксидом азота до давления  $180.0 \text{ мм Hg}$  при температуре  $297 \text{ К}$ . Оксид азота заморозили, в сосуд поместили  $720.0 \text{ мг}$  брома и температуру повысили до  $335 \text{ К}$ . После установления равновесия при данной температуре давление в сосуде было равно  $230.0 \text{ мм Hg}$ .

- Напишите уравнение протекающей реакции.
- Найдите константу равновесия  $K_p$  реакции разложения образовавшегося в реакции нитрозилбромида (термическое расширение сосуда не учитывать).
- Как влияет повышение давления на равновесие?
- Сколько молей оксида азота содержится в равновесной смеси?

## 6. Электролиз

*Посвящается весенним студенческим дням ТУ*

Электролизу подвергли водный раствор, содержащий этановую кислоту и этанат натрия. Выделившиеся на платиновых электродах газы собрали и пропустили через концентрированный раствор КОН; при этом масса раствора КОН увеличилась на  $5.213 \text{ граммов}$ . При электролизе температура была равна  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  и давление  $1.0 \text{ бар}$ .

- Составьте уравнения реакций, протекающих на электродах.
- Сколько на аноде выделилось реагирующего и не реагирующего с КОН газа (в молях и  $\text{дм}^3$ )? Плотность по водороду у не реагирующего газа равна  $15.0$ .
- Чему равен расход электроэнергии в процессе электролиза (в А·ч), если на аноде выход продуктов по току был равен  $100\%$ ?
- Какое время длился электролиз при токе  $706 \text{ мА}$ ? Какое количество меди (в граммах) выделилось в медном кулонометре, соединенном последовательно с электролизером?
- Рассчитайте равновесный потенциал катода, если соотношение концентраций этановой кислоты и этаната равно  $1 : 3$  и парциальное давление водорода над раствором равно  $1 \text{ бар}$ .

$$R = 8.314 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}; F = 96485 \text{ Кл}\cdot\text{моль}^{-1}; K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1.85 \cdot 10^{-5} \text{ М.}$$