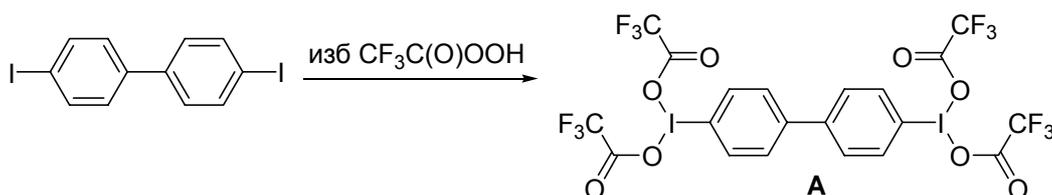


Задача 1 (авторы Е.М. Будынина, И.В. Трушков)

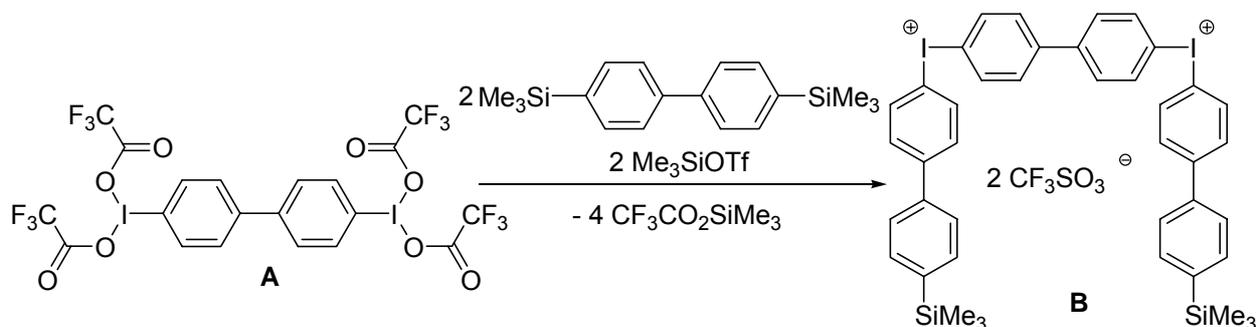
1. Органические соединения иода в степени окисления +1 – PhIO и его производные: PhI(OAc)₂, PhICl₂ и т.п. PhI(OAc)₂ получают аналогично первой стадии на приведенной схеме. PhICl₂ получают реакцией PhI с Cl₂. Гидролиз этих соединений дает иодозобензол – PhIO. Органические соединения иода в степени окисления +3 – PhIO₂ и его производные. Неорганические соединения иода в этих степенях окисления встречаются реже. Обычно это интергалогениды. Например,

Степень окисления	Соединение	Получение
+1	KICl ₂ ICl	KI + Cl ₂ → KICl ₂ I ₂ + Cl ₂ → 2ICl
+3	ICl ₃ KICl ₄	I ₂ + 3Cl ₂ → 2ICl ₃ KIBr ₂ + 2Cl ₂ → KICl ₄ + Br ₂
+5	KIO ₃ HIO ₃	3 I ₂ + 6 KOH → 5 KI + KIO ₃ + 3 H ₂ O I ₂ + 5 H ₂ O ₂ → 2 HIO ₃ + 4 H ₂ O
+7	Na ₃ H ₂ IO ₆	NaIO ₃ + Cl ₂ + 4 NaOH → Na ₃ H ₂ IO ₆ + 2 NaCl + H ₂ O NaIO ₃ + Na ₂ S ₂ O ₈ + NaOH → Na ₃ H ₂ IO ₆ + 2 Na ₂ SO ₄ + H ₂ O

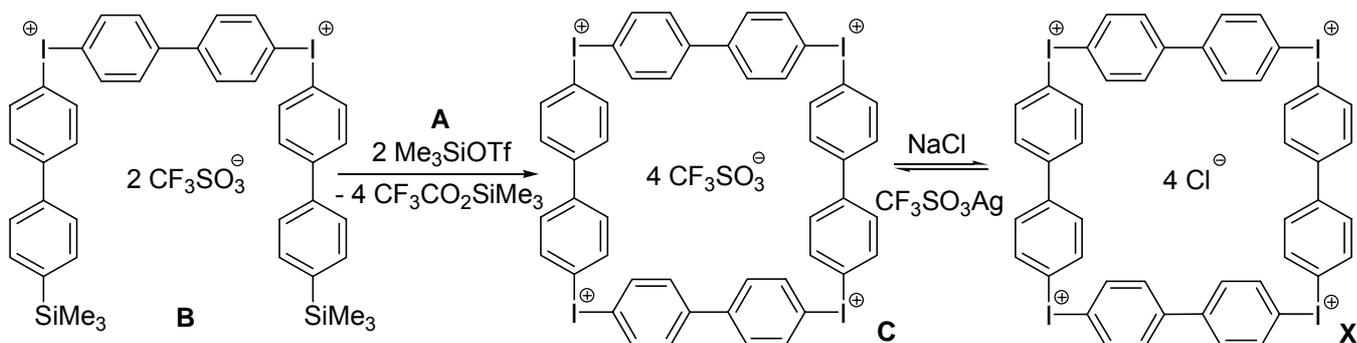
2. Соединение А имеет соотношение С:Н:І (28.0/12.011):(0.94/1.008):(29.58/126.905) = 10 : 4 : 1. Исходный бифенил имел брутто-формулу C₁₂H₈I₂, что соответствовало отношению С:Н:І = 6 : 4 : 1. В ходе реакции с трифторнадуксусной кислотой соотношение Н : І не изменилось, поэтому можно предположить, что число атомов водорода и иода в молекуле сохранилось (альтернативные предположения не согласуются с рассчитанной молекулярной массой А). Значит, в молекулу было введено дополнительно 8 атомов углерода, из чего можно сделать вывод, что в исходное соединение ввели 4 группы CF₃CO. По содержанию иода в А можно рассчитать молекулярную массу молекулы, она равна 858. А содержит 20 атомов углерода, 2 атома иода, 8 атомов водорода, 12 атомов фтора и кислород, отсюда формула А – C₂₀H₈F₁₂I₂O₈. Далее, А содержит два типа атомов водорода, как в исходном бифениле, а количество разных атомов углерода возросло с 4 до 6. Можно сделать вывод, что группы CF₃COO соединены с атомами иода.



Из приведенной схемы видно, что при взаимодействии 2 моль 4,4'-бис(триметилсилил)бифенила ($C_{18}H_{26}Si_2$) с 1 моль **A** ($C_{20}H_8F_{12}I_2O_8$) и 2 моль $CF_3SO_3Si(CH_3)_3$ отщепляется 4 моль $CF_3COOSi(CH_3)_3$. Следовательно, молекулярная формула **B** – $C_{44}H_{42}F_6I_2O_6S_2Si_2$. Учитывая структуры исходных соединений, можно сказать, что в **B** имеются шесть бензольных колец, две триметилсилильные группы, два атома иода и две группы CF_3SO_3 . Зная это, напомним структуру продукта **B**.



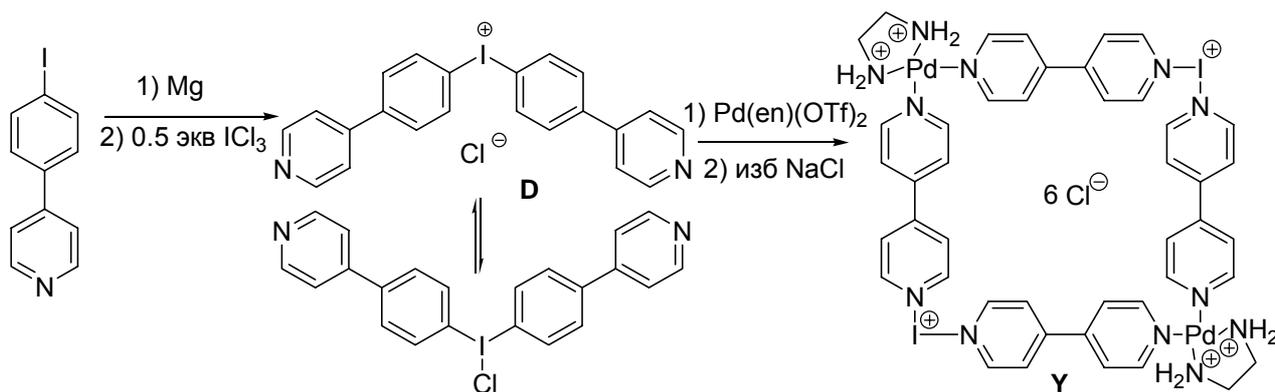
Наконец, реакция **A** с **B** и двумя эквивалентами $CF_3SO_3Si(CH_3)_3$ дает соединение **C** и 4 эквивалента $CF_3COOSi(CH_3)_3$. Эта реакция аналогична получению **B** из **A**. В итоге из 2 моль 4,4'-бис(триметилсилил)бифенила ($C_{18}H_{26}Si_2$), 2 моль **A** и 4 моль $CF_3SO_3Si(CH_3)_3$ образуется 1 моль **C** и 8 моль $CF_3COOSi(CH_3)_3$. Тогда формула **C** – $C_{52}H_{32}F_{12}I_4O_{12}S_4$, что согласуется с данными, приведенными в таблице, из которых отношение $C : H : I$ равно $13 : 8 : 1$. При этом в молекуле имеется только два типа атомов водорода, что говорит о ее высокой симметрии. Отсюда определяем **C**.



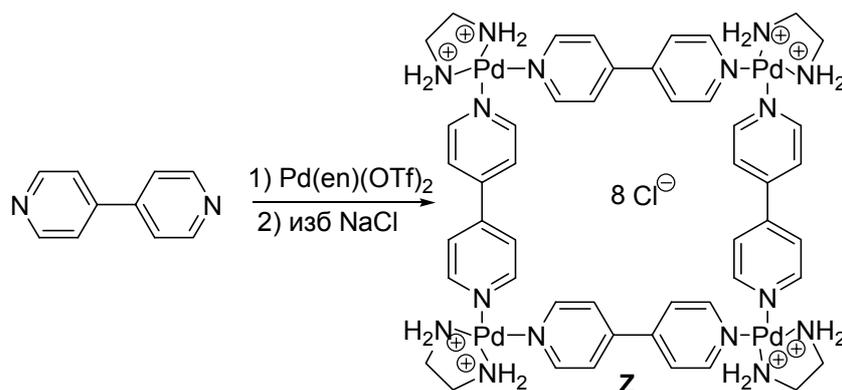
Ионная форма этого соединения следует из того, что при его взаимодействии с $NaCl$ протекает реакция обмена с образованием соединения **X**, простейшая формула которого, согласно данным из таблицы, – $C_{12}H_8ClI$. Обработка **X** трифлатом серебра также ведет к обмену противоиона с образованием **C**.

Рассмотрим теперь превращение 1-иодо-4-(4-пиридил)бензола в **D**. Согласно данным по составу, соотношение $C : H : I$ равно $22 : 16 : 1$. В исходном субстрате это отношение было $11 : 8 : 1$. Рассчитанная простейшая формула **D** – $C_{22}H_{16}ClI$.

Исходное соединение имеет 4 типа атомов водорода и 7 типов атомов углерода, столько же и у продукта **D**. Отсюда можно сделать вывод о структуре **D**.



Вывод о структурах **Y** и **Z** следует, во-первых, из образования палладием комплексов с квадратно-планарной геометрией; во-вторых, из данных по массовым долям элементов; в-третьих, из условия задачи, по которому **X**, **Y** и **Z** имеют схожее строение.



Задача 2 (автор С.А. Серяков)

- Уравнение реакции сгорания метана: $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.
- Уравнение полуреакции на катоде: $\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{O}^{2-}$
 - уравнение реакции между H^+ и O^{2-} : $2\text{H}^+ + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
 - уравнение полуреакции на аноде: $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} - 8\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_2 + 8\text{H}^+$.

3. а) В соответствии с уравнением п. 2 с), число электронов равно 8.

б) $E^\circ(900^\circ\text{C}) = -\frac{-800530}{8 \cdot 96500} = 1.037 \text{ В}$.

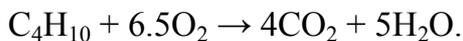
4. а) $\eta(\text{ТМ}) = 1 - \frac{500 + 273.15}{900 + 273.15} \approx 0.341$ или 34%.

б) Для любой электрохимической реакции $\eta(\text{ТЯ}) = \frac{\Delta_r G^0}{\Delta_r U^0} = \frac{\Delta_r G^0}{\Delta_r H^0 - \Delta \nu RT}$.

Учитывая, что $\Delta \nu = 0$ (реакция сгорания метана изомолекулярная), получим $\eta(\text{ТЯ}) = \Delta_c G / \Delta_c H = 800.53 / 800.16 \approx 1.0004$ или 100%. Ответ неожиданный, не так ли?

Получилось, что КПД превышает 100%! Уважаемые участники олимпиады, проявите свою любознательность и разрешите этот парадокс, то есть определите, откуда взялась дополнительная энергия, выделившаяся в виде работы?

5. а) Уравнения сгорания гомологов метана в избытке кислорода:



б) Термохимический цикл сгорания углеводородов включает атомизацию исходных веществ и соединение атомарных углерода и водорода с атомарным кислородом с образованием CO_2 и H_2O . Атомизация предполагает разрыв связей С–С и С–Н. Обозначим энтальпию разрыва связей С–С и С–Н соответственно через x и y , энтальпию атомизации CO_2 и H_2O соответственно через C и H , и составим следующую таблицу:

	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$
$\Delta_c H =$	$4y - C - 2H$	$x + 6y - 2C - 3H$	$2x + 8y - 3C - 4H$	$3x + 10y - 4C - 5H$
$\Delta_c H \equiv$	Q_1	Q_2	Q_x	Q_4

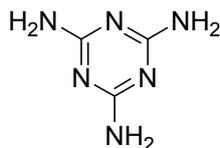
Комбинируя величины Q , можно выразить Q_x через известные энтальпии сгорания несколькими способами (кДж/моль): $Q_x = 2Q_2 - Q_1 = -2053.46;$

$$Q_x = \frac{2}{3}(Q_4 + \frac{1}{2}Q_1) = -2040.22; \quad Q_x = \frac{1}{2}(Q_2 + Q_4) = -2043.53.$$

Справочное значение: -2043.10 кДж/моль.

Задача 3 (авторы Д.Т. Иванов, А.В. Бибин)

1. Молекула меламина содержит три аминогруппы и три атома углерода. Следовательно, масса групп атомов, занимающих три оставшиеся места в шестичленном цикле, равна $126 - 3 \cdot 16 - 3 \cdot 12 = 42$ г/моль. Поскольку атомы углерода эквивалентны, атомы (группы), занимающие вакантные места в цикле, идентичны и находятся в положениях 1, 3 и 5, а молекулярная масса одной группы составляет 14 г/моль, что однозначно указывает на атом азота:



2. При определении органического аминного азота (метод Кьельдаля) азот переводят в соль аммония.



При обработке соли аммония щелочью образуется аммиак:



Аммиак поглощается борной кислотой:



Избыток борной кислоты определяют обратным титрованием:



Использование метода Кьельдаля в качестве стандартного метода определения азота позволяет искусственно завышать содержание белка с помощью меламина.

3. Массовую концентрацию общего азота в продукте ρ , г/л, вычисляют по формуле:

$$\rho = (C_{\text{B}(\text{OH})_3} \cdot V_{\text{B}(\text{OH})_3} - C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{CO}_3}) \cdot M/V,$$

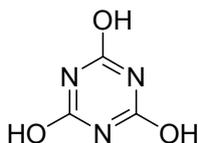
где M – молярная масса азота, г/моль, $M(\text{N}) = 14$ г/моль; $C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ и $C_{\text{B}(\text{OH})_3}$ – молярные концентрации титрованного раствора и борной кислоты соответственно; $V_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ – объем раствора карбоната натрия, израсходованного на титрование, мл; $V_{\text{B}(\text{OH})_3}$ – объем раствора борной кислоты; V – объем пробы продукта, мл.

$$\rho = (30 \cdot 0.05 - 6.42 \cdot 0.1) \cdot 14 \cdot 10^{-3} / 15.0 = 0.80 \text{ г/л}.$$

Для другой аликвоты (20.0 мл) результат получается такой же:

$$\rho = (30 \cdot 0.05 - 3.57 \cdot 0.1) \cdot 14 \cdot 10^{-3} / 20.0 = 0.80 \text{ г/л}.$$

4. Формула циануровой кислоты:

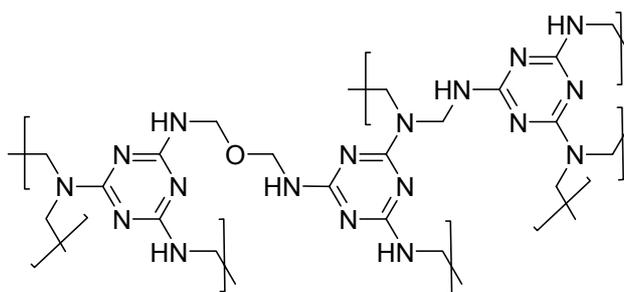


Молекулярная масса циануровой кислоты – 129 г/моль, меламина – 126 г/моль.

Вещества образуют комплексную соль молекулярной массой $126 + 129 = 255$ г/моль.

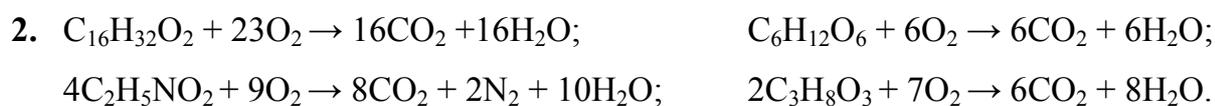
$$m(\text{меламина}) = m(\text{осадка}) \cdot 126 / 255 = 0.170 \text{ г, или } 5.74 \text{ ммоль/л}.$$

5. Поликонденсация меламина с формальдегидом начинается с гидроксиметилирования по всем трем аминогруппам, с которыми может прореагировать до шести молекул CH_2O . Образующиеся продукты с различной степенью замещения конденсируются через атомы N и O (см. рисунок), что приводит к образованию трехмерных сшитых структур.



Задача 4 (авторы Б.Н. Гарифуллин, А.К. Гладилин)

1. Протеиназа (А) – аминокислоты (3); липаза (В) – глицерин (2) и жирные кислоты (4); амилаза (С) – моносахариды (1), фосфолипаза (D) – жирные кислоты (4) (или прочерк, в случае фосфолипаз, отщепляющих полярные группы фосфолипидов).



3. С учетом электронейтральности, противоположно заряженные ионы транспортируются в одном направлении, а одноименно заряженные – в противоположных. **X4** – анион, а **X3** – катион (партнер по каналу K^+). Тогда реакция **X2** с водой – диссоциация электролита. **X2** образуется при взаимодействии **X1** (незаряженного углеродсодержащего вещества, способного диффундировать через биомембраны) с водой. Следовательно, **X2** – кислота. Ее молекулярная масса: $12n / 0.194 = 62n$ г/моль, где n – число атомов С. При $n = 1$ **X2** соответствует угольная кислота, образующаяся в присутствии карбоангидразы из H_2O и CO_2 (поступает из крови). Поэтому **X1** – CO_2 , **X2** – H_2CO_3 , **X3** – H_3O^+ , **X4** – HCO_3^- . В целом рассмотрен синтез HCl (**X**) париетальными клетками желудка (по анионному каналу подаются Cl^- , по катионному – H_3O^+).

4. Расчет мольного соотношения С : Н для **A** и **B** (принимая атомную массу С равной 12.01) приводит к абсурдным цифрам. С учетом отсутствия в **A** и **B** дейтерия и трития, а также целочисленности соотношения атомов С и Н, единственным вариантом является рассмотрение изотопов ^{13}C и ^{14}C . Тогда **A** содержит углерод-13, а **B** – углерод-14, и оба соединения имеют идентичное соотношение С : Н = 1 : 4.

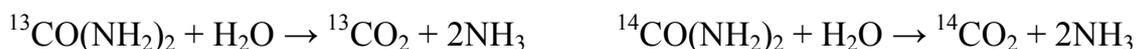
(А) $\frac{21.29}{A_C} : \frac{6.61}{1.01} = n_C : n_H$; $A_C = \frac{21.29 \cdot 1.01}{6.61} \cdot \frac{n_H}{n_C} = 3.25 \cdot \frac{n_H}{n_C}$, в интервале атомных масс 11–14 соотношение n_H/n_C может быть равно только 4 (целое число), а A_C составляет 13;

(В) $\frac{21.56}{A_C} : \frac{6.51}{1.01} = n_C : n_H$; $A_C = \frac{21.56 \cdot 1.01}{6.51} \cdot \frac{n_H}{n_C} = 3.5 \cdot \frac{n_H}{n_C}$, в интервале атомных масс 11–14 соотношение n_H/n_C может быть равно только 4 (целое число), A_C составляет 14.

Молекулярная масса, приходящаяся на O и N, составляет для обоих соединений $44n$ г/моль, где n – число атомов C. При $n = 1$ в случае двух атомов O остаток ($44 - 32 = 12$ г/моль) приходится на один атом C, что невозможно. Тогда при одном атоме O остаток ($44 - 16 = 28$ г/моль) приходится на два атома N. При $n > 1$ молекулярная масса соединений **A** и **B** больше 100 г/моль. Из общей формулы $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ с учетом того, что **A** и **B** – неэлектролиты, приходим к изотопно-меченным мочевинам. Отсюда **A** – ^{13}C -мочевина, **B** – ^{14}C -мочевина.

Газообразные вещества – это изотопно-меченные оксиды углерода(IV); какие-то иные газы из мочевины получить сложно, более того, необходимо, чтобы в выдыхаемом воздухе был газ нормального изотопного состава. Отсюда **C** – это $^{12}\text{CO}_2$ (заметьте, что именно газ **D** образуется из **A**); **D** – $^{13}\text{CO}_2$; **E** – $^{14}\text{CO}_2$.

5. Реакция гидролиза мочевины, катализируемая уреазой:



6. Бактерия синтезирует уреазу, которая гидролизует транспортированную из крови мочевины до аммиака, связывающего HCl в ближайшем окружении бактерии, повышая тем самым локальное значение pH. В противном случае бактерия не смогла бы выжить в агрессивной среде желудка. Учтите также, что мочевина является токсичной только для млекопитающих (многоклеточные), но никак не для бактерий.

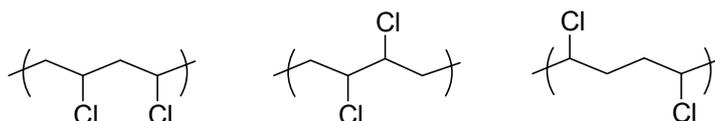
Рассмотренный метод элегантен. Он основан на том, что уреазы в желудке человека в норме отсутствуют, поэтому деградация мочевины будет означать появление в нем бактериального фермента. Мочевина неферментативно при среднем pH желудка практически не гидролизует. В кишечнике (меньше в тонком, больше в толстом) обитает масса бактерий, которые с удовольствием расщепят мочевины, но – и это важно! – пассаж выпитого препарата даже до тонкого кишечника займет не менее часа, тогда как определение изотопного состава CO_2 в выдыхаемом воздухе производится через 15, 30 и 45 мин.

Задача 5 (авторы А.К. Беркович, Е.А. Карпушкин)

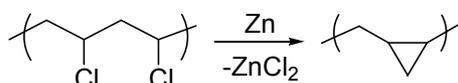
1. Молярная масса **A** составляет $M(\text{A}) = 2 \cdot 1.008 \cdot 31.00 = 62.5$ г/моль. Таким образом, сразу отпадают варианты бром- и иодсодержащих мономеров, нет разумных вариантов и для фторсодержащих мономеров (близкие значения молекулярной массы получаются для пропилфторидов и дифторацетилена, но различие молярных масс

составляет 0.4 и 0.5 соответственно, что существенно превышает заданную в условии точность). Единственный подходящий вариант для хлора дает брутто-формулу **A** C_2H_3Cl (то есть **A** – винилхлорид).

2. При полимеризации винилхлорида образуется поливинилхлорид. Винилхлорид – несимметричный мономер, у него выделяют «голову» – группу $CHCl$ и «хвост» – группу CH_2 . Соответственно, можно изобразить три изомерные диады, которые по способу соединения называются «голова-хвост», «голова-голова» и «хвост-хвост»:



При взаимодействии с Zn происходит образование новой связи $C-C$, входящей в состав трехчленного цикла. Это возможно только в случае диады «голова-хвост»:



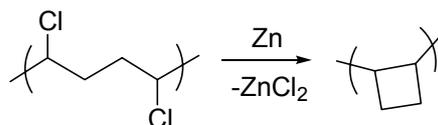
3. Всего в структуре **D** помимо звена, изображенного на схеме в условии задачи и содержащего трехчленный цикл, возможно наличие 5 различных звеньев:

а) звенья, содержащие двойную связь, образующиеся из диады «голова-голова»:

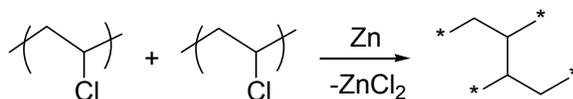


(конфигурация двойной связи определяется стереохимией звеньев исходного поливинилхлорида)

б) звено, содержащее четырехчленный цикл, образующееся из диады «хвост-хвост»:

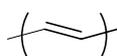


в) звено – часть меж- или внутримолекулярной сшивки:



г) непрореагировавшие звенья поливинилхлорида.

4. Термическое воздействие на поливинилхлорид приводит к отщеплению хлороводорода (**C1**) и образованию полимера **C**, содержащего протяженные системы сопряженных двойных связей (на это указывает интенсивная окраска продукта):

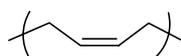


При этом конфигурация образующихся двойных связей в значительной степени определяется условиями термодеструкции.

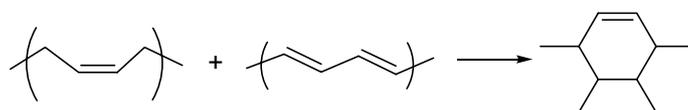
5. Высокое содержание углерода в сочетании с условиями получения **Z** (нагревание в присутствии водоотнимающих агентов) позволяет предположить, что кислорода в **Z** не содержится, а остаток (11.18%) приходится на водород. Тогда соотношение $C : H = 2 : 3$ и простейшая формула **Z** – C_2H_3 . Очевидно, истинная формула получается удвоением простейшей, и **Z** – это бутадиен-1,3:



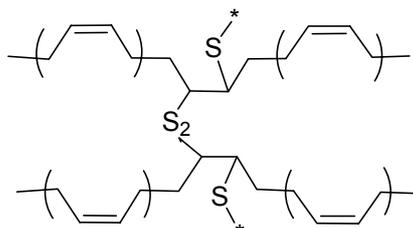
6. В натуральном каучуке все двойные связи имеют цис-конфигурацию, соответственно, **Y** – поли(*цис*-1,4-бутадиен) – основной продукт полимеризации в указанных условиях:



7. Заметим, что поливинилен **C** фактически является сопряженным полиеном, а поли-1,4-бутадиен – полиеном с изолированными двойными связями. Соединения такого типа способны вступать между собой в реакцию Дильса-Альдера с образованием шестичленного циклогексенового фрагмента, который и служит в данном случае межцепной сшивкой:



8. Минимально необходимое количество серы соответствует одной сшивке в расчете на макромолекулу, причем сшивка образована двумя атомами серы:



В 100 г **Y** содержится $100 / 54090 \text{ г/моль} = 1.85 \cdot 10^{-3}$ моль цепей полимера. Искомая масса серы равна $1.85 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot 2 \cdot 32.07 \text{ г/моль} \approx 0.12 \text{ г}$.

Задача 6 (авторы Д.В. Кандаскалов, И.В. Трушков)

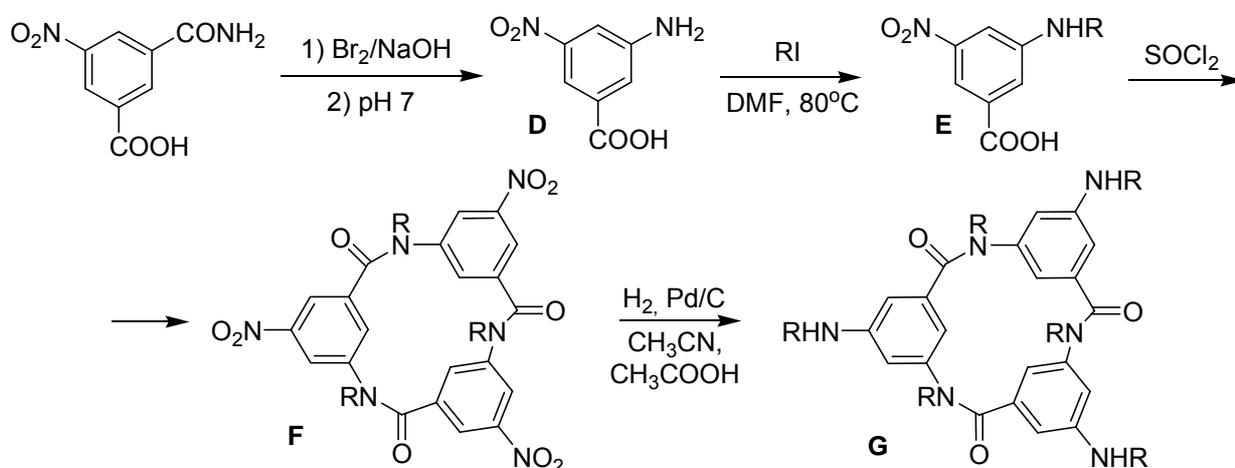
1. Из данных по содержанию элементов в молекулах **A** и **B** можно определить их простейшие формулы. **A** – $C : H : N : O = (72.73 / 12) : 12.12 : (7.07 / 14) : (8.08 / 16) = 12 : 24 : 1 : 1$. То есть простейшая формула **A** $C_{12}H_{24}NO$. Однако при наличии в

молекуле одного атома азота число атомов водорода должно быть нечетным. Тогда формула **A** $C_{24}H_{48}N_2O_2$. **B** – $C : H : N : O = (75.0 / 12) : 13.04 : (7.61 / 14) : (4.35 / 16) = 23 : 48 : 2 : 1$. Простейшая формула **B** $C_{23}H_{48}N_2O$. Она, по-видимому, соответствует молекулярной формуле **B**. Это подразумевает взаимодействие одного фрагмента, содержащего 12 атомов углерода (именно столько было в амиде лауриновой кислоты), с другой молекулой, содержащей 11 атомов углерода. 11 атомов углерода содержится в ундецилаmine. Он может выступать в качестве нуклеофила и атаковать электрофильный интермедиат. На приведенной в условии схеме реакции Гофмана аналогом такой атаки является взаимодействие воды как нуклеофила с $RNCO$. Действительно, из $C_{11}H_{23}NCO$ и $C_{11}H_{23}NH_2$ согласно этой схеме должно получиться производное мочевины $C_{11}H_{23}NHC(O)NHC_{11}H_{23}$, имеющее молекулярную формулу $C_{23}H_{48}N_2O$. Можно предположить, что **A** также образуется при взаимодействии изоцианата $RNCO$ с соответствующим нуклеофилом. Тогда формула этого нуклеофила должна быть $C_{12}H_{25}NO$. Единственное соединение, которое при данном взаимодействии может иметь эту формулу, – исходный лауриламид. Тогда **A** имеет структуру $C_{11}H_{23}NHC(O)NHC(O)C_{11}H_{23}$. Такое направление реакции связано с тем, что амиды и амины с длинной углеводородной цепочкой плохо растворимы в воде и образуют мицеллы. Именно в мицеллах и протекает реакция, поэтому участие растворителя в ней сильно ограничено.

2. При проведении реакции в метаноле внешним нуклеофилом выступает спирт, образуя карбамат **C** – $C_{11}H_{23}NHC(O)OCH_3$, его гидролиз приводит к образованию ундециламина.

3. Первая стадия синтеза – перегруппировка Гофмана. Далее образовавшийся амин **D** алкилируется алкилгалогенидом. Поскольку в продукте все атомы азота связаны с одной группой **R**, можно сделать вывод, что **E** является продуктом моноалкилирования. Для завершения синтеза **X** осталось три стадии. Вторая представляет собой восстановление нитрогруппы. Поскольку **X** содержит 6 амидных связей, а превращения **E** в **F** и **G** в **X** качественно аналогичны, можно сделать вывод, что оба превращения представляют собой образование амидов. Превращение **E** в **F** протекает без участия других молекул, следовательно, это внутримолекулярный процесс (с учетом структуры продукта **X**). Превращение **G** в **X** – образование амида из аминогрупп(ы) соединения **G** и кислоты **H**.

Теперь пришло время внимательно посмотреть на конечный продукт: он состоит из 4 бензольных колец, соединенных шестью амидными группами. Причем, с одним кольцом соединены три заместителя C=O, а с тремя остальными – 2 атома азота и одна карбонильная группа. Можно сделать вывод, что **H** – бензол-1,3,5-трикарбоновая кислота, а **G** содержит три остальных бензольных кольца, причем в каждом имеется аминогруппа, вступающая в конденсацию с карбоксильной группой **G**. Действительно, молекулярная масса **G** достаточно высока, что согласуется с тем, что **G** образуется в результате конденсации трех молекул **E** и превращения трех нитрогрупп в три группы NHR.



Теперь определим заместитель R. Не считая заместителей R, молекула **G** содержит 21 атом углерода, 12 атомов водорода, 6 атомов азота и 3 атома кислорода. Тогда $M_G = 21 \cdot 12 + 12 + 6 \cdot 14 + 3 \cdot 16 + 6M_R = 570$. Отсюда $M_R = 174 / 6 = 29$, следовательно, R – это C₂H₅. Этот результат можно получить также из анализа превращения **F** в **G**: в ходе этой реакции группа NO₂ превращается в группу NHR. Очевидно, это является результатом взаимодействия образующейся поначалу группы NH₂ с присутствующими в реакционной смеси молекулами и последующим превращением аддукта в NHR. В реакционной смеси присутствуют ацетонитрил и уксусная кислота, обе молекулы содержат два атома углерода. Значит, R – этил. Образование NHC₂H₅ можно описать следующим образом: аминогруппа атакует протонированную молекулу ацетонитрила с образованием ArNHC(=NH)CH₃. Восстановление амидина и элиминирование аммиака дает имин ArN=CCH₃, восстановление которого и ведет к ArNHC₂H₅.

Мы определили, что **H** – бензол-1,3,5-трикарбоновая кислота. Это соединение получают окислением **J**, который, в свою очередь, образуется из **I** при действии

серной кислоты, причем **I** содержит 62.07% углерода и 10.34% водорода. Расчет простейшей формулы дает состав $(\text{CH}_2\text{O})_n$. Учитывая, что **I** содержит только один тип атомов водорода, а продуктом его трансформаций является бензол-1,3,5-трикарбоновая кислота, можно сделать вывод, что **I** – ацетон, а **J** – мезитилен (1,3,5-триметилбензол).

Задача 7 (автор С.Е. Семенов)

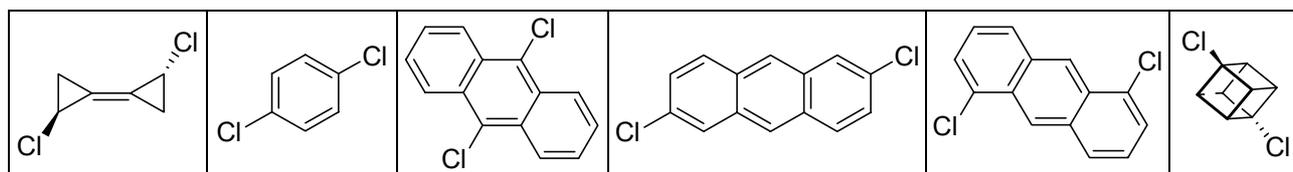
1.

Молекула	Структурная формула	Дипольный момент
N_2O	$\text{N}=\text{N}=\text{O}$	$\mu \neq 0$
Cl_2O		$\mu \neq 0$
P_4		$\mu = 0$
B_2H_6		$\mu = 0$
ClF_3		$\mu \neq 0$
P_4O_{10}		$\mu = 0$
SO_2		$\mu \neq 0$
BF_3		$\mu = 0$
NF_3		$\mu \neq 0$

Молекула	Структурная формула	Дипольный момент
XeF_2		$\mu = 0$
XeF_4		$\mu = 0$
SF_4		$\mu \neq 0$
ферроцен		$\mu = 0$
дихлорметан		$\mu \neq 0$
$\text{Fe}(\text{CO})_5$		$\mu = 0$
дициан	$\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$	$\mu = 0$
дихлоркарбен		$\mu \neq 0$
озон		$\mu \neq 0$

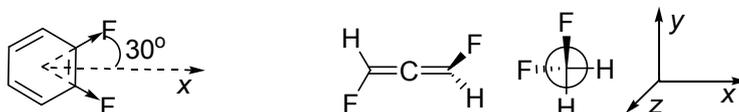
2.

C_4H_4	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$			
0	0		0		0



3. а) При этих допущениях дипольные моменты CHF_3 и CH_3F должны быть равны, в противном случае молекула CF_4 была бы полярна. Дипольный момент CH_3F по условию равен a . Проверим наше утверждение о равенстве дипольных моментов расчетом дипольного момента CHF_3 . Расположим молекулу таким образом, чтобы направлению связи $\text{C}-\text{H}$ соответствовала ось x . Тогда сумма проекций векторов связей $\text{C}-\text{F}$ на плоскость yz будет равна 0, а вдоль оси x определяется величиной $3a \cdot \cos(70.5^\circ) = a$.

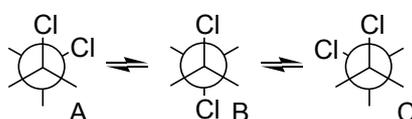
б) Рассчитаем дипольные моменты 1,2-дифторбензола и 1,3-дифторпропа-1,2-диена.



Для 1,2-дифторбензола сумма проекций дипольных моментов связей $\text{C}-\text{F}$ на ось x (суммарный дипольный момент) составит $2a \cdot \cos(30^\circ) = 1.732a$.

Для 1,3-дифторпропа-1,2-диена сумма проекций дипольных моментов связей $\text{C}-\text{F}$ на ось z (проходящую через углеродный скелет молекулы) равна 0. Считая, что угол связи CCF равен 120° , проекции дипольных моментов связей $\text{C}-\text{F}$ на оси x и y составят $a \cdot \cos(30^\circ) = 0.866a$, а их сумма (суммарный дипольный момент) в плоскости xy составит (по теореме Пифагора) $(\sqrt{2}) \cdot 0.866a = 1.225a$. Таким образом, дипольный момент 1,3-дифторпропан-1,2-диена меньше, чем дипольный момент 1,2-дифторбензола.

4. 1,1-дихлорэтану соответствует один конформер, а 1,2-дихлорэтану – три, находящиеся в равновесии (см. рисунок). Конформер В, в отличие от конформеров А и С, неполярен, но более энергетически выгоден. С повышением температуры (по принципу Ле-Шателье) равновесие смещается в сторону энергетически менее выгодных, но полярных конформеров А и С. По этой причине наблюдаемый усредненный дипольный момент 1,2-дихлорэтана увеличивается с ростом температуры.



Задача 8 (автор С.Е. Семенов)

1. Формулы веществ:



Подходы к решению могут быть самыми различными. Прежде всего стоит заметить, что вещество **A** всегда расположено в левой части реакций кислотно-основного взаимодействия, а вещество **F** – всегда в правой части. Следовательно, **A** – кислота или основание, а **F** – вода. Анализ таблицы убеждает нас, что **A** – это кислота (не содержит металла). Информация (о результатах последовательного добавления **E** к веществу **A**) и таблицы позволяют утверждать, что в таком случае **B**, **C**, **D** – это соли, а **E** – основание (максимальное содержание металла).

Уравнение (4) указывает на то, что трехосновная кислота **A** реагирует с основанием **E**, образованным однозарядным катионом, с образованием (нейтральной) соли **D**. Из уравнений (1) – (5) можно вывести и другие продукты взаимодействия **A** с **E**. Так, попробуем заменить вещество **D** в четвертом уравнении, подставив его «значение» из третьего уравнения (в котором, так же как и во втором, присутствуют вещества **A** и **D**):

$$(3) \quad 2\mathbf{D} = 3\mathbf{C} - 1\mathbf{A} \quad \text{получаем:}$$

$$(4) \quad 1\mathbf{A} + 3\mathbf{E} = 1\mathbf{D} + 3\mathbf{F}$$

$$(4.1) \quad 2\mathbf{A} + 6\mathbf{E} = 2\mathbf{D} + 6\mathbf{F} \quad (\text{умножили на } 2)$$

$$(4.2) \quad 2\mathbf{A} + 6\mathbf{E} = 3\mathbf{C} - 1\mathbf{A} + 6\mathbf{F} \quad (\text{подставили из третьего уравнения})$$

$$(4.3) \quad 3\mathbf{A} + 6\mathbf{E} = 3\mathbf{C} + 6\mathbf{F} \quad (4.4) \quad 1\mathbf{A} + 2\mathbf{E} = 1\mathbf{C} + 2\mathbf{F} \quad (\text{разделили на } 3)$$

в результате имеем уравнение (4.4), отличающееся от уравнения (4) соотношением исходных реагентов и продуктом реакции. Такую же операцию теперь можно произвести с уравнениями (4.4) и (2), чтобы получить уравнение (4.5).

Систему уравнений, таким образом, можно привести к виду:

$$(4.5) \quad 1\mathbf{A} + 1\mathbf{E} = 1\mathbf{B} + 1\mathbf{F}$$

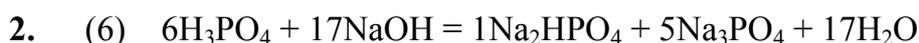
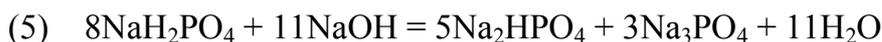
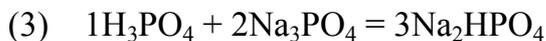
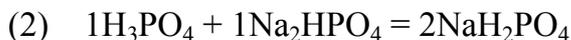
$$(4.4) \quad 1\mathbf{A} + 2\mathbf{E} = 1\mathbf{C} + 2\mathbf{F}$$

$$(4) \quad 1\mathbf{A} + 3\mathbf{E} = 1\mathbf{D} + 3\mathbf{F}$$

откуда можно сделать предположение о реакции нейтрализации между основанием (**E**) и трехосновной кислотой (**A**), в результате чего получаются соли (**B**, **C**, **D**) и вода (**F**). Это предположение подтверждается также обменными реакциями (1 – 3) между веществами **A** – **D**, не сопровождающимися образованием воды. Расчет по

гидроксиду (Е) приводит к нахождению металла – это натрий Na. Дальнейшие расчеты приводят к нахождению фосфорной кислоты и ее натриевых солей.

Уравнения реакций (1) – (6):



3. Уравнения химических реакций:

а) легко убедиться в единственном решении:



б) решений нет, поскольку сумма всех коэффициентов во всех реакциях между веществами А – F – всегда четное число. Это следует из того, что сумма коэффициентов в правой части уравнения указанного типа кислотно-основного взаимодействия (реакция кислоты с основанием, образованным однозарядным катионом) всегда равна сумме коэффициентов в левой части.

4. Химическая реакция в эквимольной смеси:

