

ДЕСЯТЫЙ КЛАСС**Задача 10 – 1.**

«Кислота А получена в виде соответственных ей солей Дайверсом. Если в охлажденный раствор азотистощелочной соли прибавлять амальгамы натрия [1] до тех пор, пока прекратится выделение газов, а затем, насытив избыток щелочи уксусной кислотой, прилить азотносеребряной соли, то получается желтый осадок серебряной соли, нерастворимый в воде. В уксусной кислоте он на холоду не растворяется, при нагревании же разлагается [2], отделяя Б. Слабые минеральные кислоты растворяют его без изменения, от более же крепких, например, от соляной кислоты, он разлагается, выделяя В и оставляя в растворе Г [3] или Д [4]. Тун (1893), постепенно окисляя гидроксилламин при помощи щелочного раствора $KMnO_4$, получал сперва [5] А, а потом [6] особую промежуточную кислоту Е, которая, окисляясь далее [7], дает азотистую кислоту. Вислиценус (1893) показал, что при действии сернокислрой соли гидроксилламина на азотистонатровую соль, кроме Б (по В. Мейеру) [8], образуется в малом количестве и А, а эта реакция [9] проще всего выражается, приняв формулу А ... Лучшим же подтверждением ... служит способность А давать кислые соли (Цорн). С течением времени в водном растворе А разлагается [10]. Окисление минеральным хамелеоном в кислом растворе идет по уравнению [11], в щелочном растворе [12]. Азотистая кислота действует на А разрушающим образом [13]».

(Д. И. Менделеев. Основы химии. М.-Л.: ОНТИ, 1934, с. 524–525).

1. О соединениях какого элемента (А–Е) идет речь в тексте? Приведите современные названия, эмпирические и структурные формулы соединений А-Е. Дополнительно известно, что плотность газа Б при 20 °С и давлении 1 атм составляет 1,83 г/л, а кислота Г присутствует в растворе в двух таутомерных формах.
2. Напишите уравнения реакций [1]-[13].

Задача 10 – 2.

В известном шеститомнике «Руководство по неорганическому синтезу» под редакцией Г. Брауэра в 5 томе на 1599 странице излагается следующая методика получения комплексного соединения А:

«Благодаря использованию катализатора ..., предотвращается образование В.

Под тягой в колбу на 250 мл конденсируют при сильном охлаждении в сосуде Дьюара ~200 мл жидкого X. В колбу вносят 0,125 г чистого металлического натрия и 0,05 г $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. После исчезновения синего окрашивания раствора добавляют при постоянном перемешивании 12,5 г фиолетового соединения Y (почти 0,079 моль) порциями менее одного грамма в течение 1–2 ч. После того как закончится выпадение коричневого осадка, жидкость сливают путем декантации или при помощи сифона.

Осадок переносят в большую чашку и оставляют, время от времени перемешивая, пока не исчезнет резкий запах X. Остается желтый блестящий легкий сыпучий порошок. Выход неочищенного комплекса B почти количественный (~20 г).

Для очистки продукт быстро растворяют при 40 °С в смеси 2,5 мл конц. HCl и 40 мл воды. После фильтрования к раствору сразу же прибавляют 15 мл конц. HNO₃; осаждается чистый A. После охлаждения до комнатной температуры желтую кристаллическую соль отделяют на воронке Бюхнера и промывают сначала холодной дистиллированной водой, к которой добавлено немного HNO₃, затем спиртом и, наконец, эфиром. Препарат сушат в вакуум-эксикаторе без доступа света и хранят в склянке из коричневого стекла. Выход 20 г (75 %).»

1. Приведите состав соединений X, Y, A и B.
2. Приведите схемы химических реакций, протекающих при выполнении вышеизложенной методики.
3. Какой катализатор предотвращает образование нежелательного продукта B? Как вы думаете, какие вещества могут подойти на роль соединения B?
4. Приведите название соединения A по систематической и тривиальной номенклатуре.

Задача 10 – 3.

"Посадил дед репку и говорит:

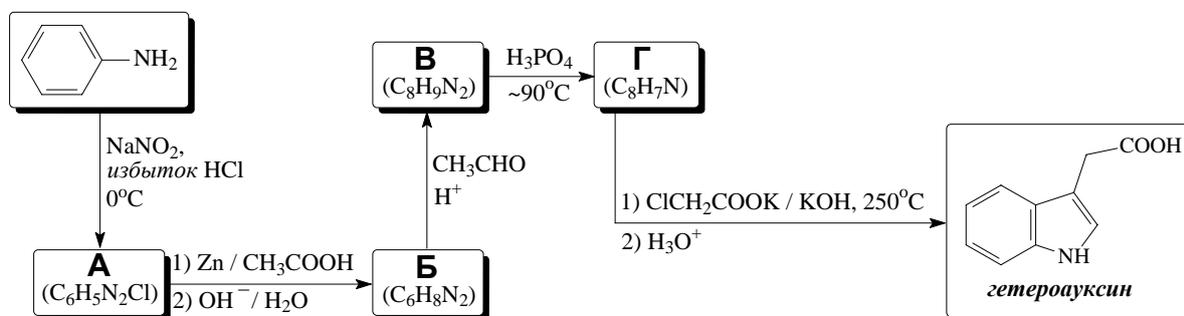
– Расти, расти, репка, сладка! Расти, расти, репка, крепка!

Выросла репка сладка, крепка, большая-пребольшая..."

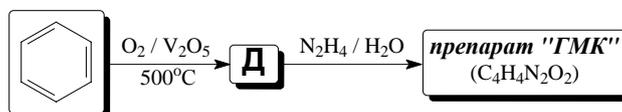
Русская народная сказка.

Знаете ли Вы, что растения могут исполнять желания садоводов, цветоводов и огородников? Давно замечено, что если обрезать верхушку растения, его рост в длину прекращается. Дело в том, что на концах веток располагаются так называемые точки роста — миниатюрные химические лаборатории, где вырабатываются органические вещества, стимулирующие рост растений. Такие вещества называются ауксинами (от греческого "ауксо" — увеличиваю, выращиваю).

Одним из наиболее известных представителей ауксинов является гетероауксин (сельскохозяйственный препарат "ИУК"). Растения в природных условиях самостоятельно вырабатывают гетероауксин, однако, если черенки за день до посадки обработать раствором этого вещества, то они лучше приживаются, а их развитие ускоряется. В лаборатории гетероауксин можно получить по следующей схеме:



Помимо стимуляторов роста, обнаружены и синтезированы вещества с противоположным действием — антиауксины, которые задерживают рост растений. Антиауксины тоже могут пригодиться! Если кусты картофеля, грядки свеклы и лука обработать за несколько дней до уборки урожая водным раствором препарата «ГМК», то это вещество успеет проникнуть в клубни, корнеплоды, луковицы и в будущем задержит их преждевременное прорастание, не причиняя вреда здоровью человека. Один из способов синтеза препарата «ГМК» приведен ниже:



Таким образом, применяя ауксины и антиауксины, можно, как в волшебной сказке, приказать растению: «Расти!» или «Не расти!», — и оно послушно исполнит желание садовода.

1. Приведите структурные формулы промежуточных продуктов А – Д и препарата «ГМК».
2. Расшифруйте аббревиатуры «ИУК» и «ГМК» (подсказка: попробуйте дать этим соединениям химические названия).

Задача 10 – 4.

"Если бы ... не сделал ничего более, кроме превращения ... в ..., то и тогда его имя осталось бы записанным золотыми буквами в истории химии".

*Первый президент Немецкого химического общества
Август Вильгельм Гофман.*

Вещество **1** в лаборатории чаще всего получают восстановлением соединения **2** железными стружками в присутствии соляной кислоты с последующей обработкой раствором ще-

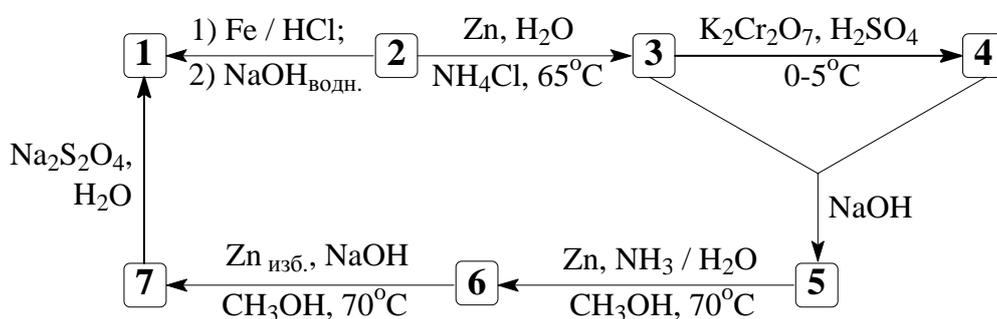
лочи. Этот процесс, как и большинство химических реакций, происходит ступенчато и включает множество промежуточных продуктов частичного восстановления (соединения **3** – **7**). Проведение восстановления в различных условиях (подбор восстановителя, температуры, растворителя, значения pH) позволяет выделить эти вещества в чистом виде.

Вещество **3** может быть получено с выходом 62–68 % восстановлением **2** цинковой пылью в водном растворе хлористого аммония при небольшом нагревании (~65 °С).

Соединение **4** выделить в качестве промежуточного продукта восстановления **2** не удастся: в кислой среде оно очень быстро восстанавливается до конечного **1**, а в щелочной — взаимодействует с **3**, что приводит к образованию вещества **5**. Поэтому лучшим методом получения **4** является осторожное окисление **3** дихроматом калия в сернокислой среде при пониженной температуре.

При действии рассчитанного количества цинковой пыли в водно-спиртовом растворе аммиака вещество **5** восстанавливается до соединения **6** (выход ~85 %). Действием избытка цинка в водно-спиртовом растворе гидроксида натрия **6** далее восстанавливается до продукта **7** (выход ~88 %).

Вещество **7** может быть количественно восстановлено до конечного продукта **1** действием, например, водного раствора дитионита натрия.



В представленной ниже таблице приведена дополнительная информация о соединениях **1** – **7**, содержащих в своем составе не более четырех элементов:

Соединение	Содержание элементов, % по массе			Окраска
	С	Н	Н	
1	77,38	7,58	15,04	бесцветная, темнеет на воздухе
2	58,54	4,09	11,38	светло-желтая
3	66,04	6,47	12,84	бесцветная
4	67,28	4,70	13,08	тв. - бесцветная, жс. - зеленая
5	72,71	5,08	14,13	желтая
6	79,10	5,53	15,37	оранжево-красная
7	78,23	6,56	15,20	бесцветная

1. Приведите структурные формулы соединений **1** – **7**.

2. Напишите уравнения всех реакций, представленных на схеме. Не забудьте указать все продукты реакций и расставить коэффициенты.
3. В цитате, приведенной в эпиграфе задачи, имеются пропуски. Какие слова должны стоять в этой цитате вместо знаков «...»?
4. Как Вы думаете, чем обусловлена различная окраска соединения **4** в твердой (*тв.*) и жидкой (*ж.*) фазах (см. данные таблицы)? Приведите структурные формулы, подтверждающие Ваш ответ.
5. Возможно ли проявление геометрической изомерии в молекуле соединения **6**? Если да, изобразите структурные формулы изомеров.

Задача 10 – 5.

Существует некая цепочка взаимопревращений веществ А–Д:



Известно, что:

- 1) соединения **A**, **B** и **D** являются изомерами;
- 2) соединения **B** и **Г** являются изомерами;
- 3) вещество **A** образуется при нагревании вещества **B** в отсутствие растворителей; реакции ускоряются в присутствии разбавленных кислот. Кроме того, превращение соединения **B** в соединение **A** возможно и при комнатной температуре, но только в присутствии 50 %-ного раствора серной кислоты.
- 4) вещество **A** также может быть получено из вещества **D** в присутствии 50 %-ного раствора серной кислоты, но в этом случае только при нагревании (140 °С).
- 5) при нагревании в водном растворе щелочи любого из веществ **B**, **Г** или **D** и при последующем подкислении реакционной смеси в последней обнаруживается смесь всех трех веществ **B**, **Г** и **D**.
- 6) при сжигании 1,140 г соединения **A** образуются 1,344 л (н. у.) диоксида углерода и 0,90 г воды;
- 7) в спектре протонного магнитного резонанса (ПМР) соединения **A** имеются только три сигнала — один синглет и два триплета.

Напишите структурные формулы соединений А–Д и назовите их в соответствии с номенклатурой IUPAC. Ответ обосновать.

Задача 10 – 6.

Константа Скиннера – самая замечательная из существующих констант. Действительно, это такая величина, что если на неё умножить, или разделить, или сложить с ней, или вычесть из неё то значение, которое у вас получилось при обработке экспериментальных данных, то в результате вы получите то значение, которое должно было бы получиться на самом деле.

Научная мудрость

Азотетан ($\text{CH}_3\text{-N=N-CH}_3$) — желтый газ, хорошо растворяющийся в органических растворителях. В одном из опытов кинетику его разложения в горячем растворе цетана (гексадекана, $t_{\text{кип}} = 287\text{ }^\circ\text{C}$) определяли по скорости выделения азота. Оказалось, что через 10 минут после начала реакции выделилось 0,5 мл азота, а после завершения реакции — 1250 мл.

1. Определите по этим данным константу скорости разложения азотетана в указанных условиях (реакция первого порядка). Укажите способ, позволяющий решить эту задачу в уме без калькулятора.

В начале XX века при изучении реакции разложения азотетана в газовой фазе (реакция также имеет 1-й порядок) при разных температурах получили следующие значения констант скорости:

T, K	500	560	600	635	700
k, c ⁻¹	$8,34 \cdot 10^{-8}$	$3,82 \cdot 10^{-5}$	$1,15 \cdot 10^{-3}$	$1,59 \cdot 10^{-2}$	1,04

2. Как нужно провести эксперимент по распаду азотетана в газовой фазе, чтобы на его основе можно было рассчитать константу скорости, используя время полупревращения $T_{1/2}$? Приведите формулу для расчета $T_{1/2}$ по экспериментальным данным.
3. Определите (графически) по приведенным данным энергию активации распада азотетана.
4. Какие из приведенных данных, по вашему мнению, сфальсифицированы автором задачи? Ответ следует обосновать.
5. Когда сотрудники компании "Эссо" в Нью-Джерси Ричард Лайон и Дональд Леви в 1961 г. провели разложение (на небольшую глубину) эквимольной смеси $\text{CH}_3\text{N=NCH}_3$ и $\text{CD}_3\text{N=NCD}_3$ в изооктане, они обнаружили среди органических продуктов в равных количествах C_2H_6 и C_2D_6 , а когда ту же смесь разлагали в газовой фазе, появился третий продукт, причем выход трех продуктов разложения подчинялся соотношению $[\text{CH}_3\text{CD}_3]^2 / ([\text{C}_2\text{H}_6][\text{C}_2\text{D}_6]) = 4,1 \pm 0,8$, где квадратными скобками обозначены концентрации (моль/л). Объясните качественные и количественные результаты этих опытов.
6. Каким образом американские химики смогли проанализировать продукты разложения азотетана?

Указание. Энергия активации E_a связана с температурой T уравнением Аррениуса:

$k = A \exp(-E_a/RT)$ или $\ln k = \ln A - E_a/RT$, где $R = 8,31$ Дж/(моль·К), A – константа.