

## ДЕСЯТЫЙ КЛАСС

### Задача 10-1 (автор О.К.Лебедева)

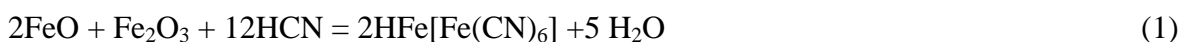
1. Объем, занимаемый 100 г угля, составляет  $100 \cdot 2,5 = 250 \text{ мл} (\text{см}^3) = 250 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ ,  
число ячеек (пор), которые могут разместиться в этом объеме ( $1 \mu = 10^{-6} \text{ м}$ )

$$n = V_{\text{угля}} / V_{\text{поры}} = (250 \cdot 10^{-6}) / 10^{-18} = 250 \cdot 10^{12}$$

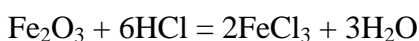
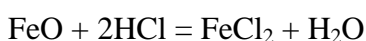
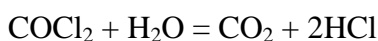
$$S_{\text{поры}} = 6 \cdot 1 \mu^2 = 6 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2$$

$$S_{\text{угля}} = S_{\text{поры}} \cdot n = 6 \cdot 10^{-12} \cdot 250 \cdot 10^{12} = 1500 \text{ м}^2$$

2. При пропускании циановодорода через противогаз, пропитанный окисью и закисью X, получается вещество цвета лазури. Это наводит на мысль, что X – **железо**, имеющее как закись (FeO), так и окись (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), а получающееся в результате реакции 1 вещество – **берлинская лазурь**

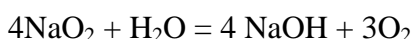
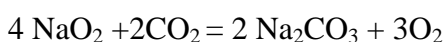


При гидролизе хлора и фосгена образуется **Y- хлороводород**

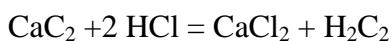
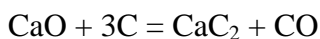
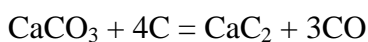


В изолирующем противогазе могут использоваться различные твердые пероксиды или озониды, надпероксиды (натрия, бария и др.),

Например,



3. Речь идет о получении **бензола (Z)** из **ацетилен (W)**, используя в качестве промежуточного продукта **ацетиленид (карбид) кальция (Q)**



Последнюю реакцию проводят над активированным углем. Согласно Н.Д.Зелинскому:

*«Ведя конденсацию ацетилен в контакте с древесным активированным углем, мы обращаем внимание на следующие преимущества нашего метода:*

*а. Реакцию можно вести при высокой температуре (600-650оС) наиболее благоприятной для процесса уплотнения ацетилена*

*б. Благодаря присутствию угля конденсация протекает спокойно, без вспышек, и нет надобности разбавлять его каким-либо индифферентным газом*

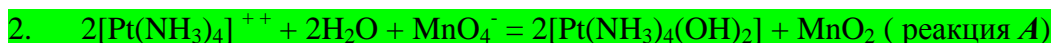
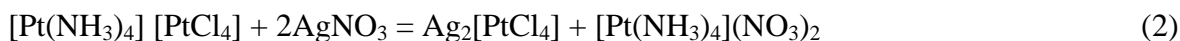
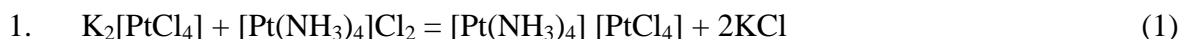
*г. Отложение углистой массы на контактном материале самое незначительное*

д. Уплотнение ацетилена в твердый углеводород – купрен не наблюдается

е. Гидрогенизация образующихся ароматических углеводородов почти не имеет места, на что указывают анализы среднего и антаценового масел

ж. Среди продуктов конденсации доминирующее положение занимает бензол.

**Задача 10-2(автор О.К.Лебедева)**



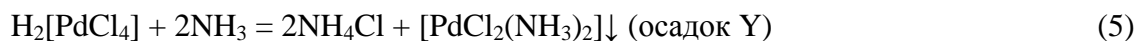
Ион  $[Pt(NH_3)_4]^{++}$  окисляется легче, чем ион  $[Pt(CN)_4]^-$

3. По данным потенциометрического титрования соль Y дает 1 скачок потенциала (это соответствует мономеру), а соль X дает 2 скачка потенциала (это соответствует димеру), тогда

при добавлении аммиака дозировано



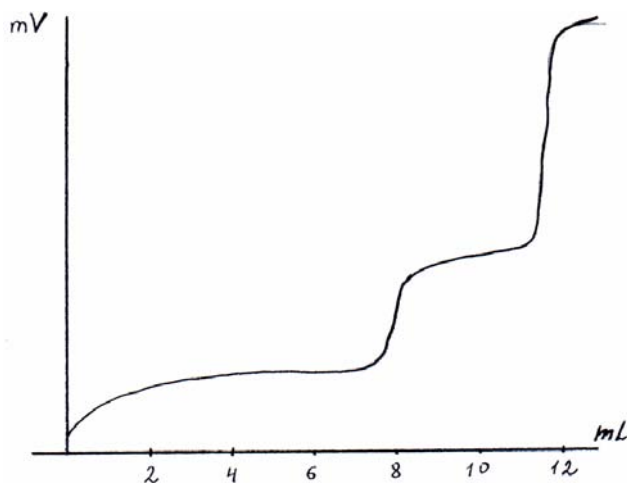
При добавлении избытка аммиака сразу



Осадок X – соль Воклена, тетрахлоропалладат(II) тетраамминпалладия (II)

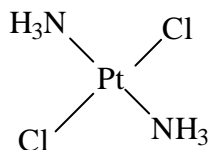
Осадок Y –дихлородиамминпалладий (II)

4. Поскольку количество комплексных ионов  $[Pt(NH_3)_3Cl]^+$  и  $[PtCl_4]^-$  отличаются в два раза , то график будет иметь примерно следующий вид

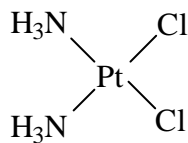


$$V_1:V_2 = 2:1$$

5. Соль Пейроне –  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  представляет квадрат



транс-изомер



цис-изомер

### Задача 10-3 (автор Н.М.Ишмаев)

Анализируя цепочку, можно заключить, что вещество А азидоводородная кислота ( $\text{HN}_3$ ), вещество Е - соль этой кислоты. Константа диссоциации и рН раствора указывают на то, что в растворе протекает гидролиз, причем только по аниону (т.к. в условии указано, что вещество D – сильное органическое основание). Уравнение гидролиза



Константа этого равновесия – константа гидролиза- может быть вычислена из соотношения

$$K = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{HN}_3][\text{OH}^-]}{[\text{N}_3^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-4,77}} = 5,25 \times 10^{-10}$$

Так как  $K \ll 1$ , то будем считать, что  $[\text{N}_3^-]$  равна начальной концентрации аниона в растворе

$$K = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_o(\text{N}_3^-)}$$

Отсюда

$$C_o(\text{N}_3^-) = \frac{[\text{OH}^-]^2}{K} = \frac{(10^{14-8,6})^2}{5,25 \cdot 10^{-10}} = 0,03$$

Если предположить, что  $\text{HN}_3$  реагирует с веществом D в отношении 1:1, то концентрация соли Е равна  $C_E = C_o(\text{N}_3^-) = 0,03$  моль/л. Так как полученная величина на несколько порядков превышает  $K$ , то допущение, что  $[\text{N}_3^-] = C_o(\text{N}_3^-)$ , правомерно. Тогда в 210 г раствора содержится:

$$n_E = C_E \times V = C_E \times \frac{m}{d} = \frac{0,03 \times 210}{1000 \times 1,05} = 0,006 \text{ моль соли Е и ее молярная масса}$$

$$M(\text{E}) = 0,612 / 0,006 = 102 \text{ г/моль.}$$

Если предположить, что  $\text{HN}_3$  реагирует с веществом D в отношении 2:1, то

$$M(\text{E}) = 204 \text{ г/моль, что противоречит условию задачи.}$$

Из схемы реакции получения вещества D можно заключить, что в его состав могут входить только атомы C, N, H. Тогда смесь газов, получившаяся при сгорании E, состоит из азота и углекислого газа.

$$M_{cp} = \frac{xM_{CO_2} + yM_{N_2}}{x + y} = 32$$

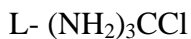
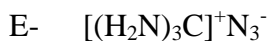
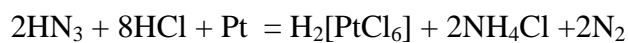
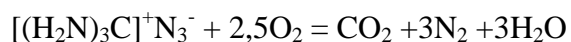
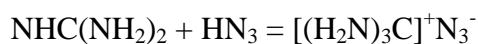
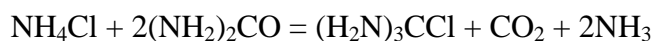
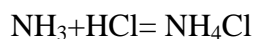
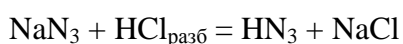
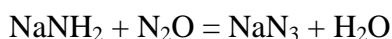
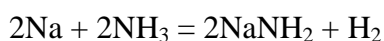
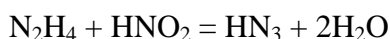
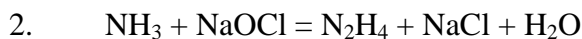
Где x и y – количества CO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> соответственно. Решая уравнение, получим 3x=y. Т.к. в молекуле азота 2 атома, то x:y=1:6. Это соотношение атомов углерода и азота в соли E.

Молярную массу соли E можно выразить уравнением

$$M(C) \cdot n(C) + M(N) \cdot n(N) + M(H) \cdot n(H) \cdot k = 102$$

Для k=1 имеем

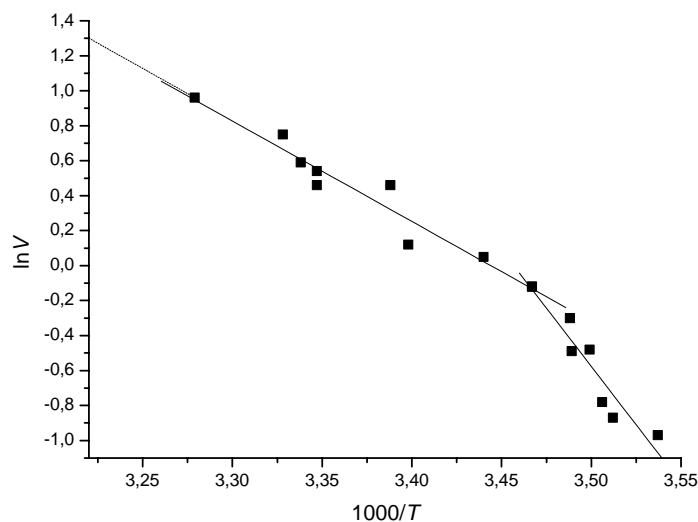
12+6\*14+n(H)=102, откуда n(H) = 6, единственно возможный вариант. Следовательно брутто-формула E – CN<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. Так как в состав соли входит один анион N<sub>3</sub><sup>-</sup>, то формула соли [C(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>N<sub>3</sub><sup>-</sup> азид гуанидиния.



### Задача 10-4 (автор И.А.Леенсон)

1. Муравьи – пойкилотермные (т.е. холоднокровные) существа, поэтому скорость биохимических реакций в них зависит от температуры окружающей среды, которая равна температуре тела муравья.

2. Из уравнения Аррениуса следует, что должна наблюдаться линейная зависимость  $\ln v$  от  $1/T$  с наклоном  $\operatorname{tg} \alpha = E_a/R$ . Сначала определимся с точностью данных и числом значащих цифр, требуемых для расчетов. Из значительного разброса в скорости муравьев даже при двух практически одинаковых температурах (25,6 и 25,5°C) и немонотонного изменения скорости при понижении температуры (данные для 25,5 и 22,0°C, 13,4 и 12,6°C) следует, что при построении графика для значений  $\ln v$  вполне достаточно двух значащих цифр. Температура же измеряется с высокой точностью, поэтому величину  $1/T$  (на графике намного удобнее откладывать  $1000/T$ ) будем рассчитывать с точностью до 4 значащих цифр. Например, для  $t = 31,8^\circ\text{C}$   $1000/T = 3,279$ . Как показывает график, точки с учетом разброса данных ложатся на две прямые. Эти прямые пересекаются при  $1000/T \approx 3,46$ , откуда  $T_{\text{измен.}} \approx 289 \text{ K} \approx 15,8^\circ\text{C}$ .



3. При более высоких температурах (левая часть графика) наклон менее крутой и равен примерно 6250 К ( $E_a = 6250 \cdot 8,31 = 52000 \text{ Дж/моль} = 52 \text{ кДж/моль}$ ), тогда как при низких температурах (правая часть графика) наклон вдвое круче: 12500 К ( $E_a = 104 \text{ кДж/моль}$ ). Поскольку прямые по точкам с большим разбросом проводим "на глаз", без компьютерной обработки, полученные значения  $E_a$  и  $T_{\text{измен.}}$  могут немного различаться.

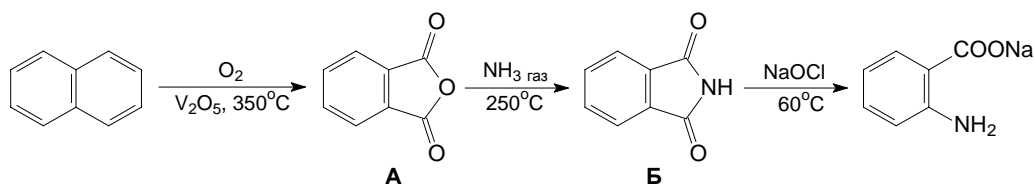
4. Экстраполируем график в область более высоких температур. При  $v = 3,5$  см/с  $\ln v \approx 1,25$ , чему соответствует  $1000/T \approx 3,328$ ,  $T \approx 304,8$  К  $\approx 36,6^\circ\text{C}$ . Именно с такой скоростью должны бежать аргентинские муравьи по телу человека с нормальной температурой.

5. Денатурация белка (обратимая или нет) никак не может происходить при таких низких температурах ( $15,8^\circ\text{C}$ ), следовательно, механизм 1 отпадает. Механизм 3 (ускорение гидролиза) – химическая реакция, которая плавно ускоряется с повышением температуры, так что резкой смены механизма (излом на графике) в этом случае быть не должно. Остается механизм 2, который, как и механизм 1, связан с фазовым переходом, который вполне может происходить при  $15,8^\circ\text{C}$  (как, например, в жидких кристаллах).

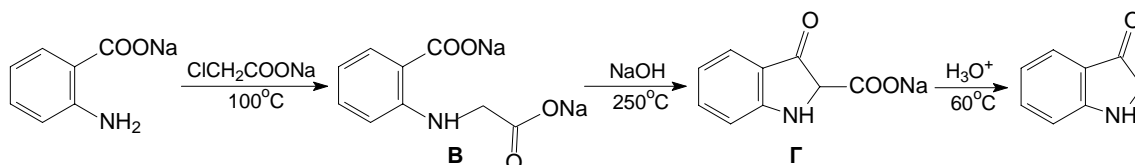
Аргентинские ученые тоже считали, что при понижении температуры ниже  $16^\circ\text{C}$  происходит фазовый переход, но другой, а именно: затвердевание феромонов – биологически активных веществ, по которым муравьи находят дорогу. Твердые феромоны испаряются медленнее, что и сказывается на результатах "забега". Однако это предположение в 2003 году было раскритиковано Т.П.Силверстейном, сотрудником химического факультета университета в г. Сейлеме (штат Орегон, США). Муравьи выделяют смесь феромонов, которая не имеет определенной температуры застывания. Кроме того, затвердевшие феромоны вряд ли могут выделяться муравьями. Он предложил более вероятный механизм. В соответствии с ним, сокращение мышц муравьев – сложный биофизический и биохимический процесс, состоящий из многих стадий. В таких случаях определяемая экспериментально энергия активации относится к самой медленной, так называемой лимитирующей стадии. Изменение энергии активации всего процесса означает изменение именно в этой стадии. В данном случае лимитирующей стадией может быть сокращение мышц муравья. В этом процессе важную роль играют "энергетические станции" клеток – митохондрии, причем известно, что в них происходит фазовый переход как раз при  $15 - 18^\circ\text{C}$ . Ниже этой температуры резко замедляются некоторые процессы в митохондриальных мембранах, в том числе синтез АТФ.

#### **Задача 10-5 (автор М.А.Ильин)**

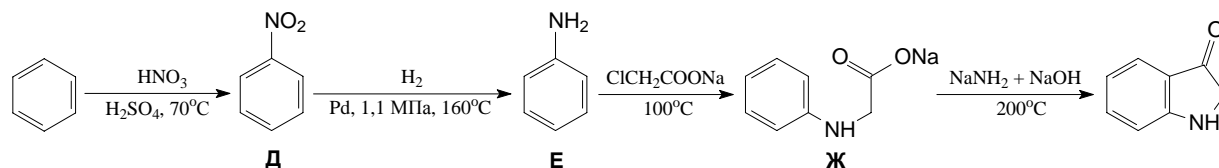
1. При окислении нафталина кислородом в присутствии оксида ванадия (V) образуется фталевый ангидрид (А), при нагревании которого с аммиаком получается фталимид (Б). При расщеплении фталимида по Гофману (реакция с  $\text{NaOCl}$ ) образуется соль антраниловой кислоты:



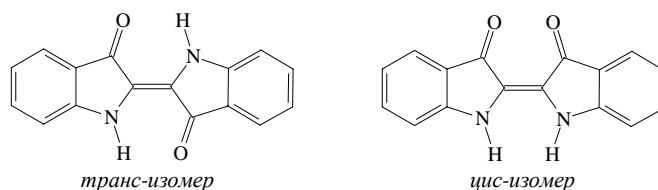
Конденсация этой соли с монохлорацетатом натрия приводит к образованию соединения **В**, которое затем подвергают щелочной плавке. При этом происходит замыкание цикла, и с близким к количественному выходом образуется соль индоксильной кислоты (**Г**), которая (теряя молекулу  $\text{CO}_2$ ) превращается в индоксил:



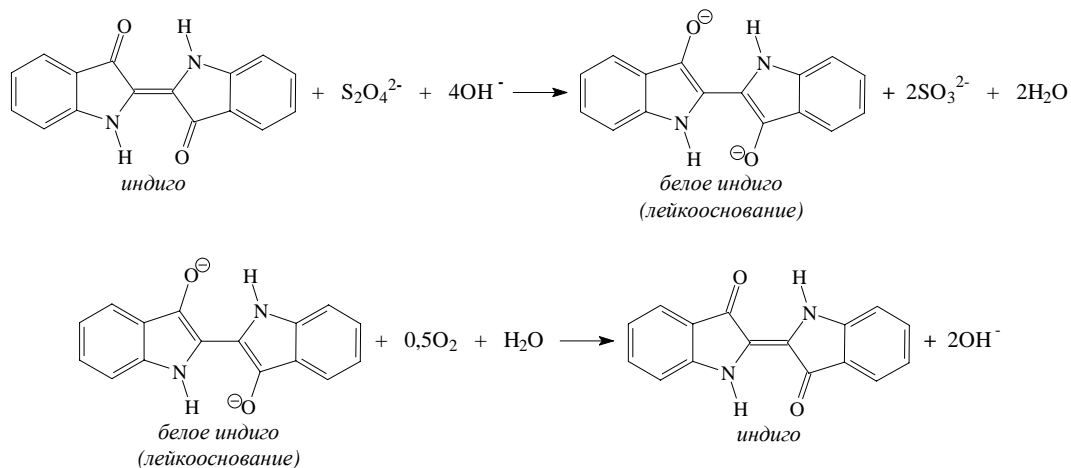
Нитрование бензола (вторая схема синтеза индоксила) приводит к образованию нитробензола (**Д**), который при восстановлении водородом превращается в анилин (**Е**). При конденсации анилина с монохлорацетатом натрия образуется натриевая соль фениламиноуксусной кислоты (**Ж**). В результате сплавления этой соли с амидом натрия в присутствии щелочи при  $200^\circ\text{C}$  происходит ее циклизация и образуется индоксил:



2. Рентгеноструктурное исследование показало, что индиго имеет *транс*-конфигурацию при двойной связи между индоксильными фрагментами. Теоретически возможно существование и *цис*-изомера. Его структурная формула такова:



3. Поскольку индиго – нерастворимый в воде краситель, то для получения равномерно окрашенных тканей вначале приходится получать его растворимую форму (лейкооснование или белое индиго). В основе процессов кубового крашения лежат следующие превращения:

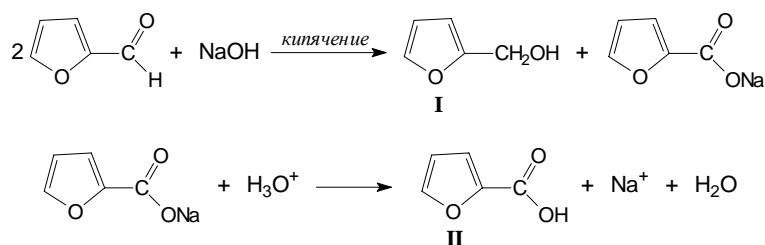


*Литература:* П.Каррер "Курс органической химии", М.: "Госхимиздат", 1960 г.

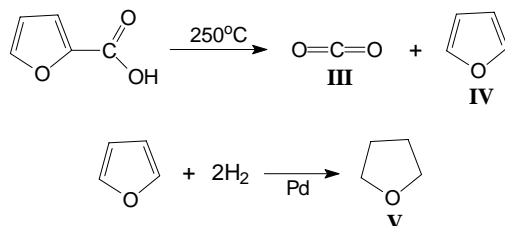
Химическая энциклопедия под ред. Н.С.Зефирова, т. 1-5, М.: "БРЭ", 1998 г.

### Задача 10-6 (автор М.А.Ильин)

Ароматические альдегиды при перемешивании с водным раствором щелочи (реакция Канницаро) диспропорционируют на спирт и соль карбоновой кислоты с сохранением числа атомов углерода в молекулах. После подкисления соль превращается в соответствующую кислоту. Т.е., при взаимодействии фурфурола с раствором гидроксида натрия с последующим подкислением реакционной смеси образуется фурфуриловый спирт (**I**) и пироглизиновая ( $\alpha$ -фуранкарбоновая) кислота (**II**):

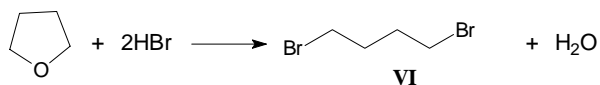


При нагревании пироглизиновой кислоты до 200-250°C происходит ее декарбоксилирование (отщепление углекислого газа (соединение **III**), вызывающего помутнение баритовой воды:  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{BaCO}_3\downarrow + \text{H}_2\text{O}$ ) и образуется фуран (**IV**), который при гидрировании превращается в тетрагидрофуран (**V**) – широко используемый растворитель:

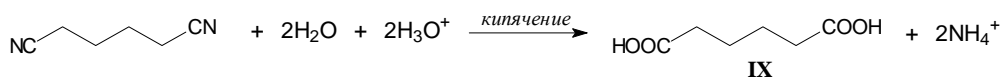
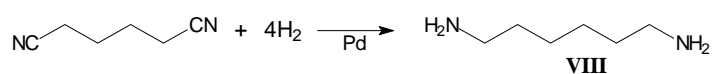




Тетрагидрофуран довольно легко реагирует с избытком бромистоводородной кислоты, при этом происходит гидролитическое расщепление цикла с последующим нуклеофильным замещением гидроксильной группы и образованием 1,4-дибромбутана (**VI**):



Нуклеофильное замещение в 1,4-дибромбутане (KCN, ДМФА) приводит к образованию динитрила адипиновой кислоты (**VII**), при восстановлении которого водородом на палладиевом катализаторе образуется гексаметилендиамин (соединение **VIII**), а при кислотном гидролизе – адипиновая кислота (**IX**):



При совместной поликонденсации гексаметилендиамина и адипиновой кислоты образуется нейлон:

