



**Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева**  
**Факультет естественных наук**

**X Российская дистанционная олимпиада школьников по химии**  
(VIII Международная дистанционная олимпиада школьников «Интер-Химик-Юниор-2010»)  
**Ответы на задания Олимпиады-2010**

Уважаемые участники олимпиады!

При составлении ответов Методическая комиссия использовала присланные вами варианты.  
Благодарим за участие в Олимпиаде-2010!

Задание 1. Гелий в природе существует в виде двух изотопов  ${}^3\text{He}$  и  ${}^4\text{He}$ , а кислород – в виде трех изотопов  ${}^{16}\text{O}$ ,  ${}^{17}\text{O}$  и  ${}^{18}\text{O}$ . Объясните, почему  $A_r(\text{He})=4,0026$ , а  $A_r(\text{O})=15,9994$ .

Причиной данного феномена является «дефект массы», и использовало большинство участников при составлении ответа на этот вопрос.

Ответ Евгении Фомичевой (11-А класс, школа № 9 им. В.Т. Степанченко, г. Ржев, Тверской область, e-mail: [Fomichenatalya@yandex.ru](mailto:Fomichenatalya@yandex.ru))

Экспериментально установлено, что свойства атомных ядер, например, стабильность, распространенность в природе, энергия связи нуклона в ядре, число изотопов, изменяется периодически с увеличением числа протонов и нейтронов. На этом основании выдвинута гипотеза об оболочечном строении ядер атомов. Считается, что ядерные оболочки, заполненные нуклонами (протонами и нейтронами) подобно тому, как заполняются электроны оболочки атома. Стабильными и распространенными являются те атомы, ядра которых имеют определенное число протонов или нейтронов, а именно: 2, 8, 20, 50, 82, 114, 126.

Эти числа получили название магических (они связаны с емкостью оболочек). Изотопы, ядра которых характеризуются магическим числом протонов и нейтронов называются дважды магическими. Такие изотопы относятся к самым устойчивым и распространенным. К дважды магическим относят ядра  ${}^2_4\text{He}$  (2p, 2n) и  ${}^{16}_8\text{O}$  (8p, 8n).

Кислород имеет, кроме преобладающего изотопа с атомным весом 16, еще изотопы  $A_r=18$ ,  $A_r=17$ . Количество их таково: примерно на каждые 520 молекул кислорода-16 приходится одна молекула кислорода  $A_r=18$ . Что же касается кислорода – 17, то одна молекула его приходится на несколько сот тысяч обыкновенного кислорода. Согласно современной трактовке теории строения атома он состоит из протонов нейтронов и  $e^-$ . Масса протона = 1,007276 а. е. м.; масса нейтрона = 1,008665 а. е. м. Вес электрона незначителен и принимается за 0,00054 а. е. м. Исходя из этих величин не трудно вычислить вес атома

${}^{16}_8\text{O}$  и  ${}^4_2\text{He}$  в а. е. м.

$$A_r({}^{16}_8\text{O}) = 1,007276 \times 8 + 1,008665 \times 8 = 8,058208 + 8,06932 = 16,12753 \text{ а. е. м.}$$

$$A_r({}^4_2\text{He}) = 1,007276 \times 2 + 1,008665 \times 2 = 2,014552 + 2,01733 = 4,031882 \text{ а. е. м.}$$

Приведенные в условии задачи значения  $A_r$  таковы:  $A_r(\text{He}) = 4,0026$ ;  $A_r(\text{O}) = 15,9994$ .

Разница между вычисленными и приведенными величинами (дефект массы) должна быть отнесена на счет энергии, выделяющейся при образовании атома: часть массы перешла в энергию. Отсюда понятно прочность, которая характеризует атомное строение. Дефект массы характеризует устойчивость атомных ядер и энергию связи

нуклонов в ядре. Он соответствует энергии, которая выделяется при образовании ядра из свободных протонов и нейтронов и может быть вычислена из соотношения Эйнштейна:  $E = mc^2$ , где  $E$  – энергия,  $m$  – масса,  $c$  – скорость света в вакууме. ( $c = 3 \times 10^{10}$  см/с)

Согласно этому соотношению уменьшение массы на 0,0293 а. е. м. при образовании ядра He из 2 p и 2 n соответствует выделению огромного количества энергии в 28,2 Мэв (1Мэв=10<sup>6</sup>эв). Отсюда средняя энергия связи в ядре на один нуклон составляет примерно 7Мэв. Аналогично объясняется дефект массы кислорода. Энергия связи нуклонов в ядре в миллионы раз превышает энергию связи атомов в молекуле (≈5 эв). Поэтому-то при химических превращения атомные ядра не изменяются.

*Ответ Анны Лактионовой (10 класс, Лицей Белорусского государственного университета, г. Минск, e-mail: [an-n-n-na@mail.ru](mailto:an-n-n-na@mail.ru)).*

В природе содержатся изотопы  $^{16}\text{O}$   $^{17}\text{O}$   $^{18}\text{O}$ , что касается гелия, то в природе содержится два его изотопа  $^3\text{He}$  и  $^4\text{He}$ , но нуклид  $^3\text{He}$  содержится в природе в настолько ничтожном количестве, что почти не влияет на атомную массу.

Объяснять атомные массы He и O можно, используя «дефект массы». Дефект массы – уменьшение реальной массы нуклида по сравнению с ожидаемой на основании суммы масс составляющих его элементарных частиц. Дефект массы обусловлен колоссальной энергией, выделяющейся в ядерных процессах.

Рассмотрим вначале энергию, которая выделяется при образовании нуклида  $^{16}_8\text{O}$ , энергия равна  $12,3 \cdot 10^9$  кДж/моль. Согласно формуле А. Эйнштейна  $E = mc^2$  это отвечает изменению массы:  $\Delta m = \Delta E/c^2 = 12,3 \cdot 10^{12}$  Дж/моль ÷  $(3 \cdot 10^8 \text{ м/с})^2 = 1,37 \cdot 10^{-4}$  (кг/моль) = 0,137 (г/моль).

Найдём общую массу элементарных частиц, входящих в состав нуклида  $^{16}_8\text{O}$  (8 протонов, 8 нейтронов, 8 электронов):

$$\sum m(\text{элементарных частиц } ^{16}_8\text{O}) = 8 \cdot 1,0073 + 8 \cdot 1,0087 + 8 \cdot 0,0005 = 16,132 \text{ (а.е.м.)}$$

Или:  $M(^{16}_8\text{O}) = 16,132 \text{ г/моль}$ .

На самом деле из-за дефекта масс имеем:

$$M(^{16}_8\text{O}) = 16,132 - \Delta m = 16,132 - 0,137 = 15,995 \text{ (г/моль)}$$

Таким образом,  $M(^{16}_8\text{O}) < 16 \text{ г/моль}$ .

Найдём общую массу элементарных частиц, входящих в состав нуклида  $^4_2\text{He}$  (2 протонов, 2 нейтронов, 2 электронов):

$$\sum m(\text{элементарных частиц } ^4_2\text{He}) = 2 \cdot 1,0073 + 2 \cdot 1,0087 + 2 \cdot 0,0005 = 4,0329 \text{ (а.е.м.)}$$

Или:  $M(^4_2\text{He}) = 4,0329 \text{ г/моль}$ .

Согласно формуле А. Эйнштейна  $E = mc^2$  это отвечает изменению массы:  $\Delta m = \Delta E/c^2 = 2,7 \cdot 10^{12}$  Дж/моль ÷  $(3 \cdot 10^8 \text{ м/с})^2 = 3 \cdot 10^{-5}$  (кг/моль) = 0,03 (г/моль).

На самом деле из-за дефекта масс имеем:

$$M(^4_2\text{He}) = 4,0329 - \Delta m = 4,0329 - 0,03 = 4,0029 \text{ (г/моль)}$$

Таким образом,  $M(^4_2\text{He}) > 4 \text{ г/моль}$ .

Нуклид  $^{12}\text{C}$ , пожалуй, единственный, для которого  $A = A_r$  в точности. В этом случае сумма масс элементарных частиц равна 12,099 а.е.м., а дефект массы из-за выделения  $\sim 10^{10}$  кДж/моль теплоты составляет 0,099 а.е.м., так что:  $A_r(^{12}\text{C}) = 12,099 - 0,099 = 12,000 \text{ (а.е.м.)}$ . Большинство элементов состоят из нескольких нуклидов, которые отличаются между собой числом нейтронов, а следовательно, и массовыми числами.

Задание 2. Определите, какие два вещества вступили в химическую реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):

- а) ... + ... = Cr(OH)<sub>3</sub>;  
 б) ... + ... = K<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> + BaSO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O;  
 в) ... + ... = BaBr<sub>2</sub> + HBr;  
 г) ... + ... = FeCl<sub>2</sub> + I<sub>2</sub> + HCl;  
 д) ... + ... = Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O.

Напишите уравнения этих реакций и расставьте стехиометрические коэффициенты.

В последней реакции специально были указаны не все продукты – пропущен оксид азота (II). Это, однако, не помешало большинству участников справиться с этим заданием.

Ответ Артема Якунькова (11 класс, школа №12, г.Саров, Нижегородская область, e-mail: [artemcan@gmail.com](mailto:artemcan@gmail.com))

- а)  $2 \text{Cr(OH)}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Cr(OH)}_3$   
 б)  $\text{Ba(HSO}_3)_2 + 2 \text{KOH} \rightarrow \text{BaSO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$   
 в)  $\text{BaH}_2 + 2 \text{Br}_2 \rightarrow \text{BaBr}_2 + 2 \text{HBr}$   
 г)  $2 \text{FeCl}_3 + 2 \text{HI} \rightarrow 2 \text{HCl} + \text{I}_2 + 2 \text{FeCl}_2$   
 д)  $3 \text{FeAsS} + 23 \text{HNO}_3 \rightarrow 3 \text{Fe(NO}_3)_3 + 3 \text{H}_3\text{AsO}_4 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 + 14 \text{NO} + 4 \text{H}_2\text{O}$

А Айгерим Нуртаева (11 класс, школа-лицей № 60, г. Астана, Казахстан, e-mail: [aikosha\\_93@mail.ru](mailto:aikosha_93@mail.ru)) предложила реакцию, в которой не образуется оксид азота (II):



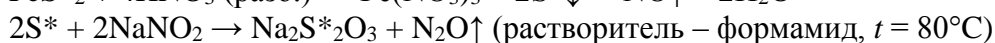
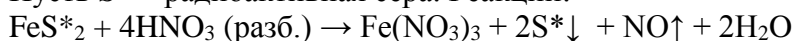
Рассматриваемая реакция обмена между двойной солью FeAsO<sub>4</sub>·Fe(OH)SO<sub>4</sub> и азотной кислотой протекает в растворе, в котором и нитрат железа (III) и серная кислота диссоциируют на ионы. Поэтому в качестве продуктов этой реакции формально можно указать Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Задание 3. В вашем распоряжении имеется пирит, содержащий радиоактивный изотоп серы. Напишите уравнения реакций, позволяющих получить из пирита кристаллогидрат тиосульфата натрия, содержащий этот изотоп серы, используя необходимые реактивы и воздействия. Укажите особые условия проведения процессов. Как в промышленности получают тиосульфат натрия и какое он находит применение?

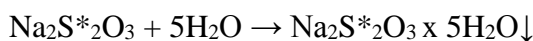
Типичной ошибкой некоторых участников стало использование при получении Na<sub>2</sub>S\*<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не радиоактивного изотопа серы на последней стадии (в виде S или H<sub>2</sub>S). Тем не менее, большинство участников справилось с этим заданием. Оргкомитет также получил большое число работ с подробным описанием способов получения тиосульфата натрия и областей его применения. Спасибо!

Ксения Струкова (11 класс, Шушенская школа №1, Красноярский край, электронный адрес: [petka16.04@mail.ru](mailto:petka16.04@mail.ru)).

Пусть S\* – радиоактивная сера. Реакции:

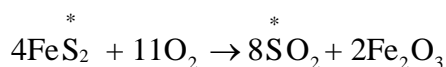


Полученный тиосульфат натрия необходимо растворить в воде. На холоде из концентрированного раствора выпадает осадок пентагидрата тиосульфата натрия:

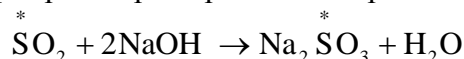


Снежана Зайцева (11 класс, Харьковская гимназия №47 г. Харьков Украина, e-mail: [sne-sne@ukr.net](mailto:sne-sne@ukr.net) )/

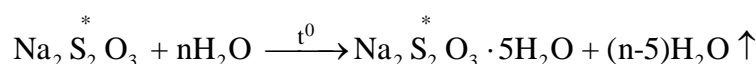
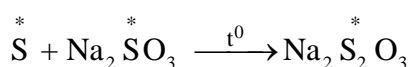
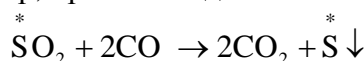
Обозначим радиоактивный изотоп серы как S<sup>\*</sup>.



Большие количества тиосульфата натрия получают сульфитным способом – кипячением избытка серы с сульфитом натрия. Сульфит натрия можно получить, пропуская сернистый газ через раствор гидроксида натрия:



В присутствии сильных восстановителей SO<sub>2</sub> способен проявлять окислительные свойства. Например, при взаимодействии с оксидом углерода(II):

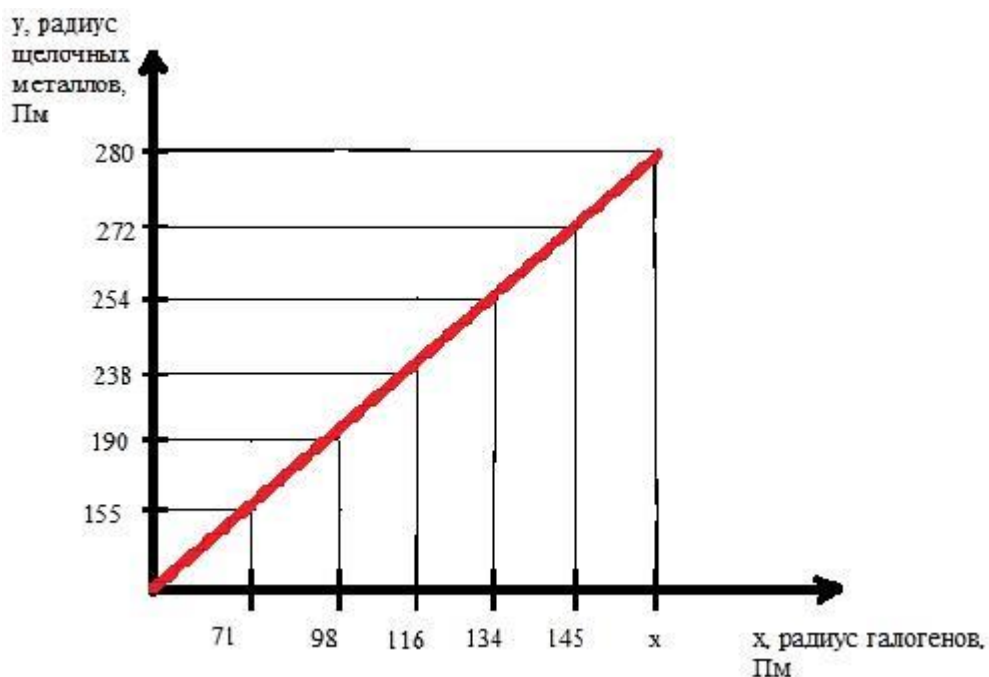


Задание 4. Ниже приведены значения радиусов атомов (в пикометрах) щелочных, щелочноземельных металлов и галогенов:

Радиусы атомов щелочных металлов						
Атом	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Радиус, пм	155	190	238	254	272	280
Радиусы атомов щелочноземельных металлов						
Атом	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Радиус, пм	113	160	197	215	221	228
Радиусы атомов галогенов						
Атом	F	Cl	Br	I	At	117
Радиус, пм	71	98	116	134	145	?

Попытайтесь на основе этих данных оценить (по крайней мере, двумя способами) радиус атома элемента №117.

При выполнении этого задания участники олимпиады пользовались как аналитическими (расчетными), так и графическими методами оценки радиуса 117 химического элемента. Правильные результаты дает предложенный профессором Менделеевского университета Михаилом Христофоровичем Карапетьянцем «метод сравнительного расчета», который использовал Виктор Данилов (11 класс, «Гимназия №14», г. Глазов, Удмуртская республика, e-mail: [dan-e2010@yandex.ru](mailto:dan-e2010@yandex.ru)). Посмотрите его решение.



Этот же метод использовала Наталья Лунева (10-В класс, Лицей № 2, г. Бугульма, Республика Татарстан, E-mail: [natalia.lunewa@mail.ru](mailto:natalia.lunewa@mail.ru)).

**1 способ.** Рассмотрим зависимость:

$$\text{Fr} - \text{Cz} = 280 - 272 = 8$$

$$\text{Ra} - \text{Ba} = 228 - 221 = 7$$

$$\text{№117} - \text{At} = x - 145 = 6, \text{ т.к. сверху вниз}$$

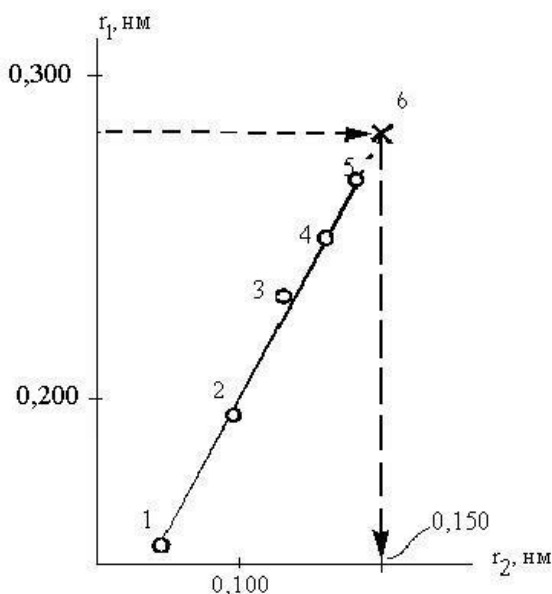
$$8 - 7 = 1, \text{ а } 7 - 1 = 6$$

$$\text{Значит, } x - 145 = 6$$

$$x = 151$$

Ответ: атомный радиус элемента №117 равен 151(пм)

**2 способ.** Методы сравнительного расчёта основаны на сопоставлении свойств изученных и неизученных (недостаточно изученных) веществ или физико-химических систем. Два ряда данных веществ связаны линейной зависимостью вида  $y = a x + b$ . Взаимосвязь между значениями атомных радиусов элементов IA-подгруппы ( $r_1$ ) и VIIA-подгруппы ( $r_2$ ) Периодической системы Д.И.Менделеева; пары элементов: 1 - Li и F, 2 - Na и Cl, 3 - K и Br, 4 - Rb и I, 5 - Cs и At, 6 - Fr и элемент №117

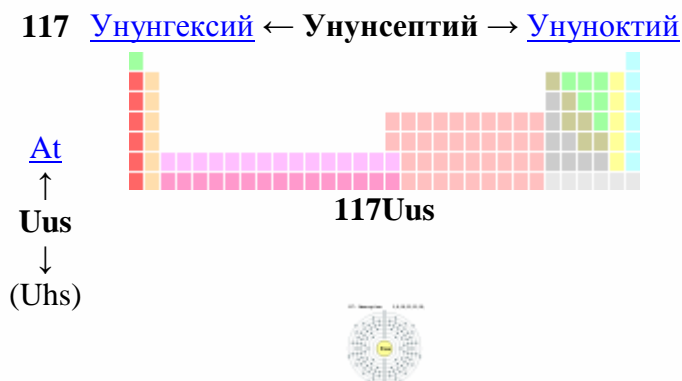


Из таблицы видно, что атомный радиус Fr = 280(по оси y), а атомный радиус элемента №117=151(по оси x).

**Ответ:** атомный радиус элемента №117 равен 151(пм).

А Максим Андрейко (10 класс, школа № 60, г. Астана, Казахстан, электронный адрес: [maxa\\_94@list.ru](mailto:maxa_94@list.ru)) подробно описал характеристики атома этого элемента:

### Унунсептий



#### Внешний вид простого вещества

Неизвестно

#### Свойства атома

<b><u>Имя, символ, номер</u></b>	Унунсептий, 117
<b><u>Группа, период, блок</u></b>	17, 7, p
<b><u>Атомная масса</u></b>	[294] <u>а. е. м. (г/моль)</u>
<b><u>Электронная конфигурация</u></b>	[Rn]5f <sup>14</sup> 6d <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup> 7p <sup>5</sup>
<b><u>Электроны по оболочкам</u></b>	2,8,18,32,32,18,7( <i>прогноз</i> )

#### Прочие характеристики

**Номер CAS** 87658-56-8

#### Наиболее долгоживущие изотопы

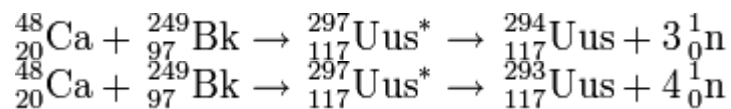
<b><u>Изоотоп</u></b>	<b><u>ИР</u></b>	<b><u>ПП</u></b>	<b><u>ФР</u></b>	<b><u>ЭР(МэВ)</u></b>	<b><u>ПР</u></b>
<sup>294</sup> Uus	синт.	78 (+370, -36) ms	<u>α</u>	10.81	<sup>290</sup> Uup
<sup>293</sup> Uus	синт.	14 (+11, -4) ms	α	11.11, 11.00, 10.91	<sup>289</sup> Uup

**Унунсептий** (*лат.* *Ununseptium*, Uus) или *эка-астат* — временное наименование для химического элемента с атомным номером 117. Временное обозначение — Uus. Период полураспада — 78 миллисекунд<sup>[1]</sup>.

**Происхождение названия.** Слово «унунсептий» образовано из корней латинских числительных и буквально обозначает «сто семнадцатый». В дальнейшем название будет изменено.

**Получение.** Был получен в [Объединённом институте ядерных исследований](#) в [Дубне](#), Россия в 2009—2010 годах. Для синтеза 117-го элемента мишень из 97-го элемента, берклия-249, полученного в Окриджской национальной лаборатории (США), обстреливали ионами кальция-48 на ускорителе У-400 Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ<sup>[2]</sup>. 5 апреля 2010 года научная статья, описывающая обнаружение нового химического элемента с атомным номером  $Z=117$ , была принята для публикации в журнал «[PhysicalReviewLetters](#)»<sup>[3]</sup>

Для синтеза элемента использовались реакции:



В результате было зафиксировано шесть ядер нового элемента — пять  ${}^{293}\text{Uus}$  и одно  ${}^{294}\text{Uus}$ .

**Задание 5.** Через два **последовательно** соединенных сосуда, в первом из которых содержалось **103** мл раствора сульфида калия с массовой долей соли **22,0** % и плотностью **1,12** г/мл, а во втором – **111** мл раствора сульфата меди (II) с концентрацией соли **1,74** моль/л и плотностью **1,20** г/мл, пропустили смесь азота с хлороводородом, имеющую плотность при н.у. **1,30** г/л. Газ прекратили пропускать, как только массы растворов сравнялись. Найдите объем пропущенного через растворы газа (25 °С и давление 58,0 кПа) и массовые доли растворенных веществ в полученных растворах. Растворимостью сероводорода в водных растворах пренебречь.

В этом задании было допущено много ошибок, в том числе и проведении расчетов. Некоторые участники олимпиады не учли образование осадка сульфида меди во втором сосуде. В качестве примера приведем вариант решения *Вячеслава Семьёхина* (10 класс, школа № 144, г. Красноярск, E-mail: [slavbl4@mail.ru](mailto:slavbl4@mail.ru)).

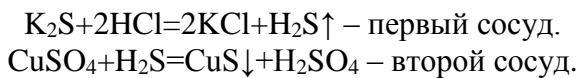
Масса раствора  $\text{K}_2\text{S} = 103 \cdot 1,12 = 115,36$  г.

Масса раствора  $\text{CuSO}_4 = 111 \cdot 1,2 = 133,2$  г..

Масса  $\text{K}_2\text{S} = 115,36 / 100 \cdot 22 = 25,3792$  г.

Масса  $\text{CuSO}_4 = 0,111 \cdot 1,74 \cdot 160 = 30,9$  г.

**Уравнения реакций:**



Пусть  $(\text{HCl}) = x$  моль.

**Составим уравнение:**

$$m(\text{раствора } \text{K}_2\text{S}) + m(\text{HCl}) - m(\text{H}_2\text{S}) = m(\text{раствора } \text{CuSO}_4) + m(\text{H}_2\text{S}) - m(\text{CuS}).$$

**Подставим данные:**

$$115,36 + 36,5x - 17x = 133,2 + 17x - 48x.$$

$$x = 0,3533 \text{ моль} = \nu(\text{HCl}).$$

$$V(\text{HCl}) = 22,4 \cdot 0,3533 = 7,9 \text{ л.}$$

$$M_r(\text{смеси } \text{N}_2 \text{ и } \text{HCl}) = 22,4 \cdot 1,3 = 29,12 \text{ г/моль.}$$

**Составим уравнение:**

$$M_r(\text{HCl}) \cdot x + M_r(\text{N}_2) \cdot (1-x) = M_r(\text{смеси } \text{N}_2 \text{ и } \text{HCl}), \text{ где } x \text{ обозначает объёмную долю HCl.}$$

$$36,5x + 28 - 28x = 29,12.$$

$x=0,1318$  или 13,18%.

$V(\text{смеси } N_2 \text{ и } HCl)=7,9/13,18*100=60 \text{ л.}$

**Теперь вычислим объём смеси при 25° и давлении 58кПа:**

$V_0(\text{смеси}) * p_0 / T_0 = V(\text{смеси}) * p / T.$

Примем  $V(\text{смеси при } 25^0 \text{ и } 58\text{кПа})$  за  $x$  литров.

$58x/298=101,3*60/273.$

$x=114,4 \text{ л} = V(\text{смеси } N_2 \text{ и } HCl).$

**Масса растворов после пропускания газов:**

$m(1 \text{ раствора})=m(2 \text{ раствора})=122,25 \text{ г.}$

**Массы веществ в растворах:**

$v(K_2S)_{\text{изначального}}=0,23072 \text{ моль} \quad v(K_2S)_{\text{конечного}}=0,05407 \text{ моль.}$

$m(K_2S)_{\text{конечного}}=0,05407*110=5,9477 \text{ г.}$

$v(KCl)=0,3533 \text{ моль} \quad m(KCl)=26,32 \text{ г.}$

$v(CuSO_4)_{\text{изначального}}=0,193125 \text{ моль} \quad v(CuSO_4)_{\text{конечного}}=0,016475 \text{ моль.}$

$m(CuSO_4)=2,636 \text{ г.}$

$v(H_2SO_4)=0,17665 \text{ моль. } m(H_2SO_4)=17,3117 \text{ г.}$

**Массовые доли веществ:**

$\omega(K_2S)=5,9477/122,25*100=4,865 \%$

$\omega(KCl)=26,32/122,25*100=21,53 \%$

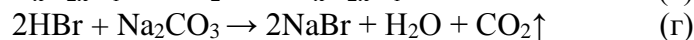
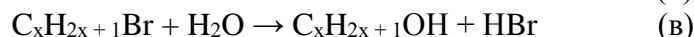
$\omega(CuSO_4)=2,636/122,25*100=2,156 \%$

$\omega(H_2SO_4)=17,3117/122,25*100=14,16 \%$

**Задание 6. 0,7 Моль смеси трех алкенов обработали избытком бромоводорода, и полученная смесь двух бромпроизводных с массовой долей углерода 36,47 % была гидролизována избытком воды при нагревании. Реакционная масса, полученная после гидролиза, была обработана избытком водного раствора карбоната натрия, объем газа, выделившегося при этом, составил 4,48 л (н.у.). Определите строение исходных алкенов, если известно, что молярная масса самого легкого компонента смеси в три раза меньше молярной массы самого тяжелого.**

*Вариант ответа Александра Олейниченко (10 класс «Б», школа № 1043, г. Москва, e-mail: [ao2310@yandex.ru](mailto:ao2310@yandex.ru))*

**Химизм:**



1) Т.к. при бромировании образовались два вещества (а не три), в исходной смеси трех алкенов два вещества из трех – изомеры.(н.у.).

2)  $n(CO_2) = V(CO_2) / V_m(\text{н.у.}) = 0,2 \text{ моль.}$

3) По уравнению реакции (г):  $n(HBr) = 2n(CO_2) = 0,4 \text{ моль}$

4) Необратимому гидролизу подвергаются только тяжелые бромалканы, а у легких эта реакция сильно обратима в водной среде. Поэтому по уравнению реакции (в)

$n(\text{тяжелого бромалкана}) = n(HBr) = 0,4 \text{ моль}$

5) По уравнению реакции (б):  $n(\text{тяжелого алкена}) = n(\text{тяжелого бромалкана}) = n_1 = 0,4 \text{ моль.}$

6)  $n(\text{легкого алкена}) = n_2 = 0,7 - 0,4 = 0,3 \text{ моль.}$

7) Введем обозначения:

$M_1$  – молярная масса легкого алкена.

$M_2$  – молярная масса тяжелого алкена.

8) По условию:  $3M_1 = M_2.$



9) Во всех алкенах  $\omega(C)$  постоянна и равна 0,857. Тогда:

$$\omega(C \text{ в смеси}) = (\omega(C) \cdot (M_1 \cdot n_1 + M_2 \cdot n_2)) / ((M_1 + M(HBr)) \cdot n_1 + (M_2 + M(HBr)) \cdot n_2);$$

$$0,3647 = (0,857 \cdot (M_1 \cdot 0,3 + M_2 \cdot 0,4)) / ((M_1 + 81) \cdot 0,3 + (M_2 + 81) \cdot 0,4).$$

Т.к.  $3M_1 = M_2$ ,  $0,3647 = (0,857 \cdot (M_1 \cdot 0,3 + 3M_1 \cdot 0,4)) / ((M_1 + 81) \cdot 0,3 + (3M_1 + 81) \cdot 0,4)$ .

Решив это уравнение, получаем:  $M_1 = 28$  г/моль

10) Формула легкого алкена –  $C_nH_{2n}$ .

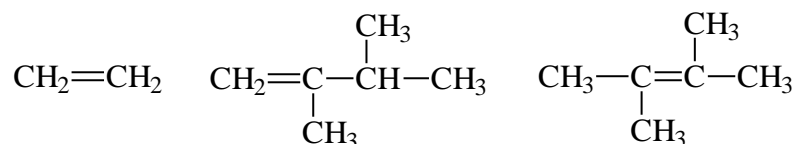
$$M(C_nH_{2n}) = A_r(C) \cdot n + A_r(H) \cdot 2n.$$

$$12n + 2n = 28.$$

$n = 2$ , значит легкий алкен – **этен  $C_2H_4$** .

11)  $3M_1 = M_2$ , следовательно, второй алкен – гексен (2 изомера).

12) При бромировании изомеров гексена должно образовываться одно и то же вещество. Возможные формулы таких изомеров:



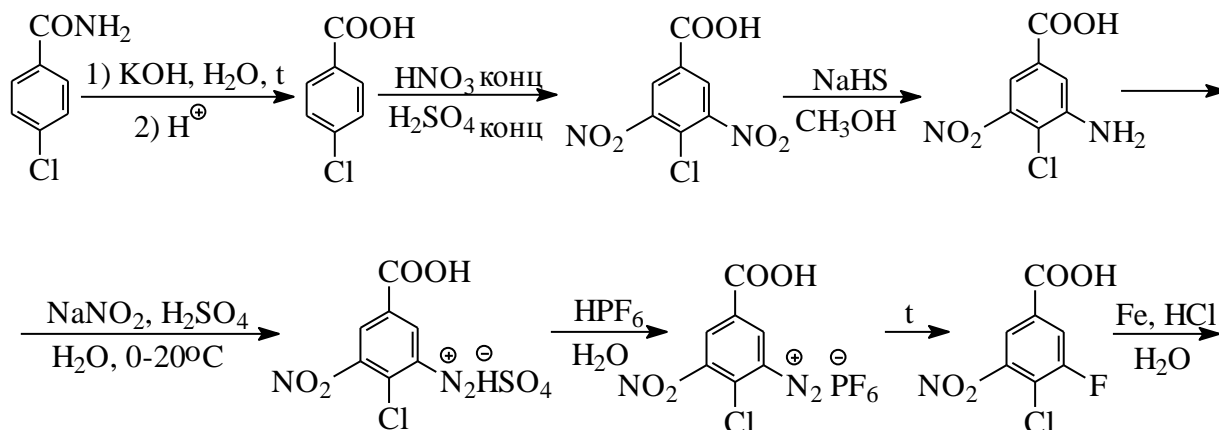
**Задание 7.** Установите строение *p*-дизамещенного ароматического соединения с содержанием углерода – **54,02** масс %, водорода – **3,86** масс %, если известно, что это соединение не растворяется в водных растворах щелочей и кислот при комнатной температуре, но растворяется в водном растворе щелочи при длительном нагревании с выделением газа. При растворении в избытке водного раствора гидроксида калия продуктов сгорания исходного соединения образуются две соли, молярные массы которых различаются почти в два раза.

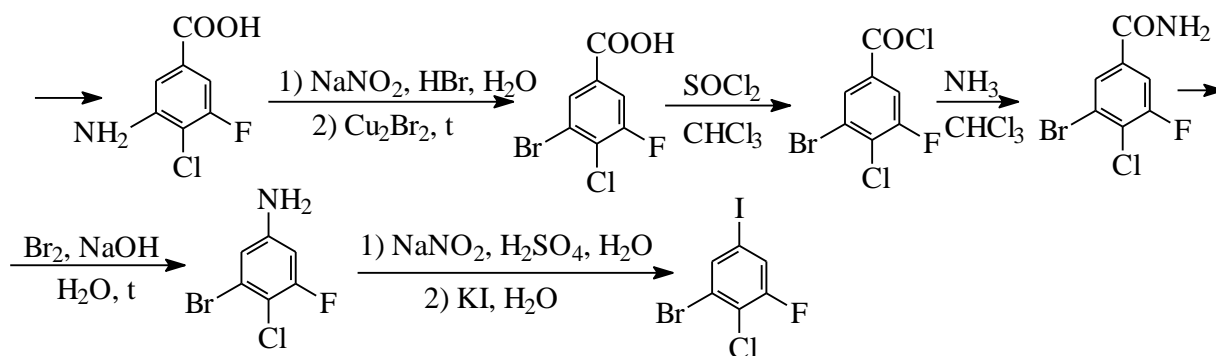
Используя *p*-дизамещенное ароматическое соединение как исходное, получите тетрагалогенбензол, содержащий в качестве заместителей фтор, хлор, бром и иод.

По условию задания исходное соединение не растворяется ни в водном растворе кислоты, ни в водном растворе щелочи при комнатной температуре, следовательно оно не является ни кислотой, ни основанием. При нагревании с водным раствором щелочи происходит, очевидно, гидролиз исходного соединения, выделяющийся газ, скорее всего аммиак. Среди продуктов сгорания органических соединений, способных дать соли, прежде всего углекислый газ, сернистый газ и галогены. В растворе обязательно присутствует карбонат калия ( $M=138$ ). Второй солью может быть хлорид калия ( $M=74,5$ ). Отношение их молярных масс близко к двум. Это не противоречит условию задачи.

Исходное *p*-дизамещенное ароматическое соединение – **амид *p*-хлорбензойной кислоты**. Проверка предлагаемой структуры по массовым долям водорода и углерода дает массовые доли, представленные в условии задачи.

**Возможная** схема синтеза тетрагалогензамещенного бензола:





Задание 8. Образцы изомерных сложных эфиров, количеством вещества по **0,1** моль, были гидролизрованы. Из реакционных смесей после гидролиза выделены равные массы (по **9,66** г) ароматических карбоновых кислот и отогнано по **4,07** мл и **6,76** мл метанола соответственно. Определите строение сложных эфиров и степени протекания реакций гидролиза. Известно, что производное одной из кислот содержится в цветах растения *spiraea ulmaria*. Объясните происхождение названия синтетического лекарственного средства на основе этой кислоты, выпускаемого в промышленных масштабах. Другая карбоновая кислота легко подвергается дегидратации. Проведите возможные схемы получения этих эфиров.

Схемы гидролиза сложных эфиров:

Эфир I –(гидролиз)–> Кислота I + метанол.

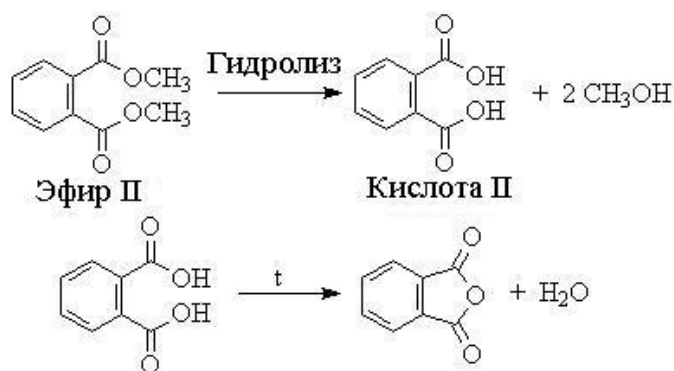
Эфир II –(гидролиз)–> Кислота II + метанол.

Определим количество моль метанола, отогнанного после реакций гидролиза, учитывая, что  $\rho$  (метанола) = 0,7914 г/мл.

$\nu(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{I}} = 4,07 \cdot 0,7914 / 46 = 0,07$  моль,  $\nu(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{II}} = 6,76 \cdot 0,7914 / 46 = 0,116$  моль.

Из расчета следует, что эфир II возможно содержит две сложноефирные групп (но не одну), т.к. выход реакции не может превышать 100%. Если исходное количество эфира II составляет 0,1 моль, то выход реакции II составляет  $0,116 / 2 / 0,1 = 0,5815$  или 58,15%.

Отсюда  $M$  (кислоты II) =  $9,66 / 0,05815 = 166$  г/моль. Это соответствует бензолдикарбоновой кислоте. При условии, что эта кислота легко дегидратируется, то это - фталевая кислота, а эфир II – **диметилвый эфир фталевой кислоты**. При нагревании фталевая кислота отщепляет воду и образует фталевый ангидрид.



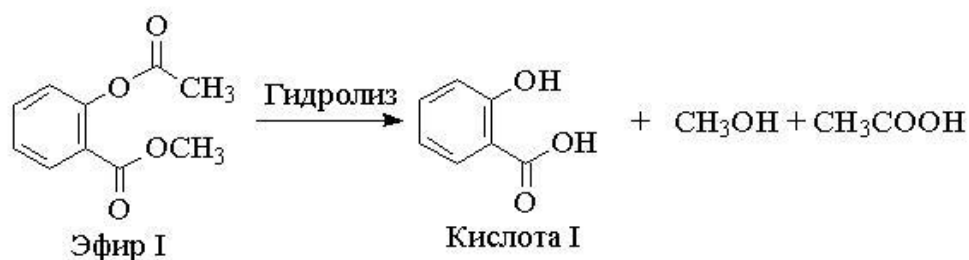
В предположении, что выход реакции гидролиза I составляет 70 %, то  $M$ (кислоты I) =  $9,66 / 0,07 = 138$  г/ моль. Эта кислота – монокрбоновая, расчет показывает наличие в кислоте I группы OH:

$$138 - 122 = 16.$$

В цветах растения *spiraea ulmaria* содержится о-гидроксibenзойная (салициловая) кислота в виде эфира уксусной кислоты – о-ацетилсалициловой кислоты. Этот эфир был введен в медицинскую практику еще в 1874 г, а как синтетическое лекарственное вещество стал выпускаться в промышленных масштабах в конце XIX века по название

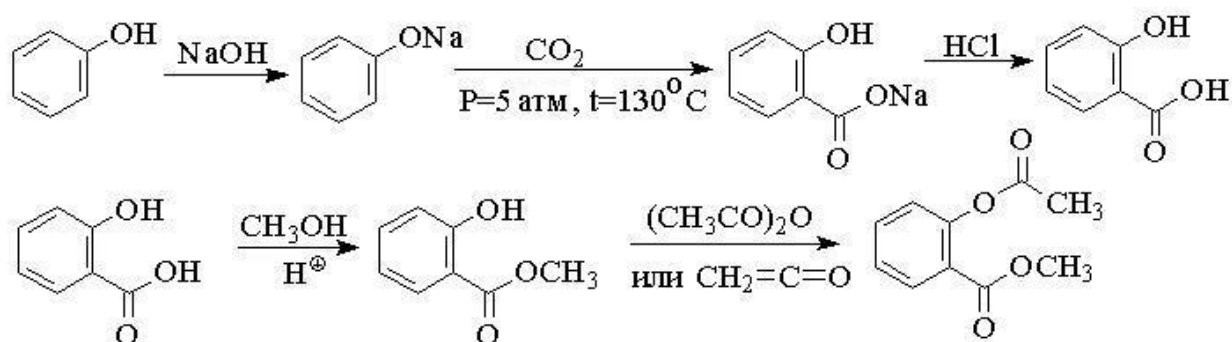
аспирин. Приставка «а» означала, что данное лекарственное вещество не добывается из спреи, а получено синтетическим путем.

Учитывая, что исходные эфиры – изомеры, эфир I – это метиловый эфир ацетилсалициловой кислоты.

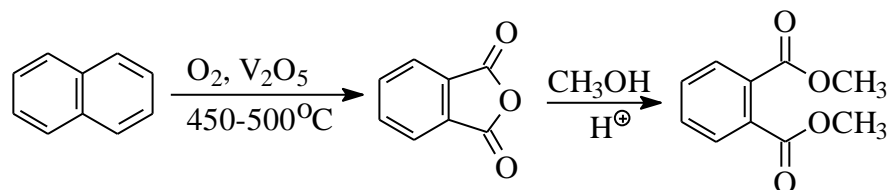


Возможные варианты синтезов:

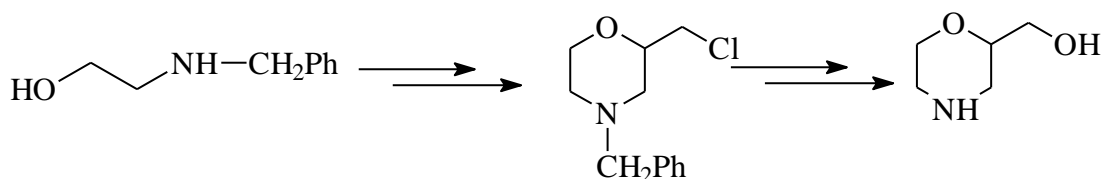
1.



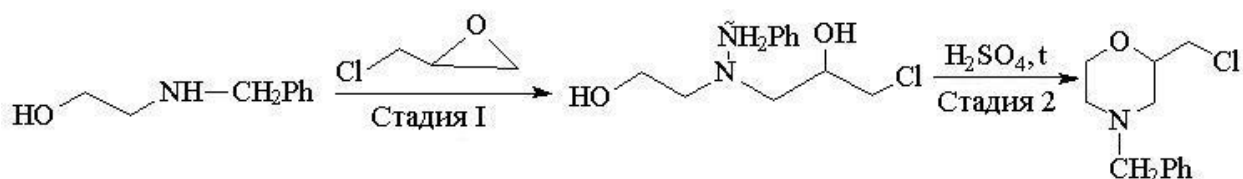
2.



Задание 9. Укажите реагенты, с использованием которых могут быть проведены превращения:

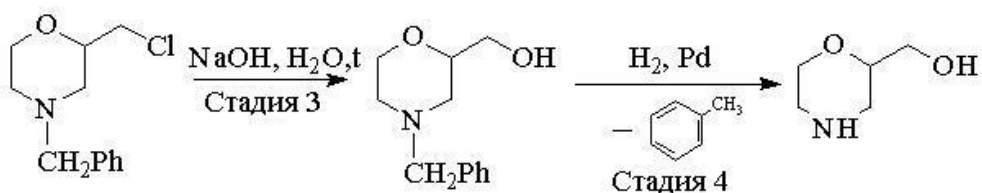


Дайте обоснование применению этих реагентов и напишите уравнения реакций.



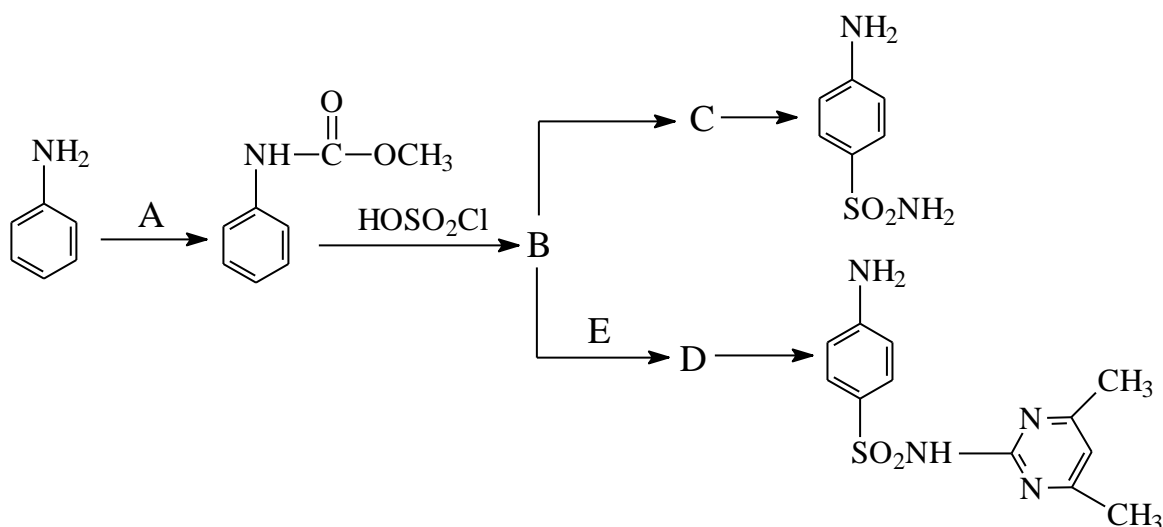
На первой стадии эпоксидный цикл эпихлоргидрина раскрывается действием более нуклеофильного атома – азота- по механизму  $S_N2$  с образованием диола. Вторая стадия – образование морфолинового фрагмента в кислой среде по механизму  $S_N1$ , через

протонирование вторичной гидроксигруппы и образование катилонного центра у этого атома углерода.

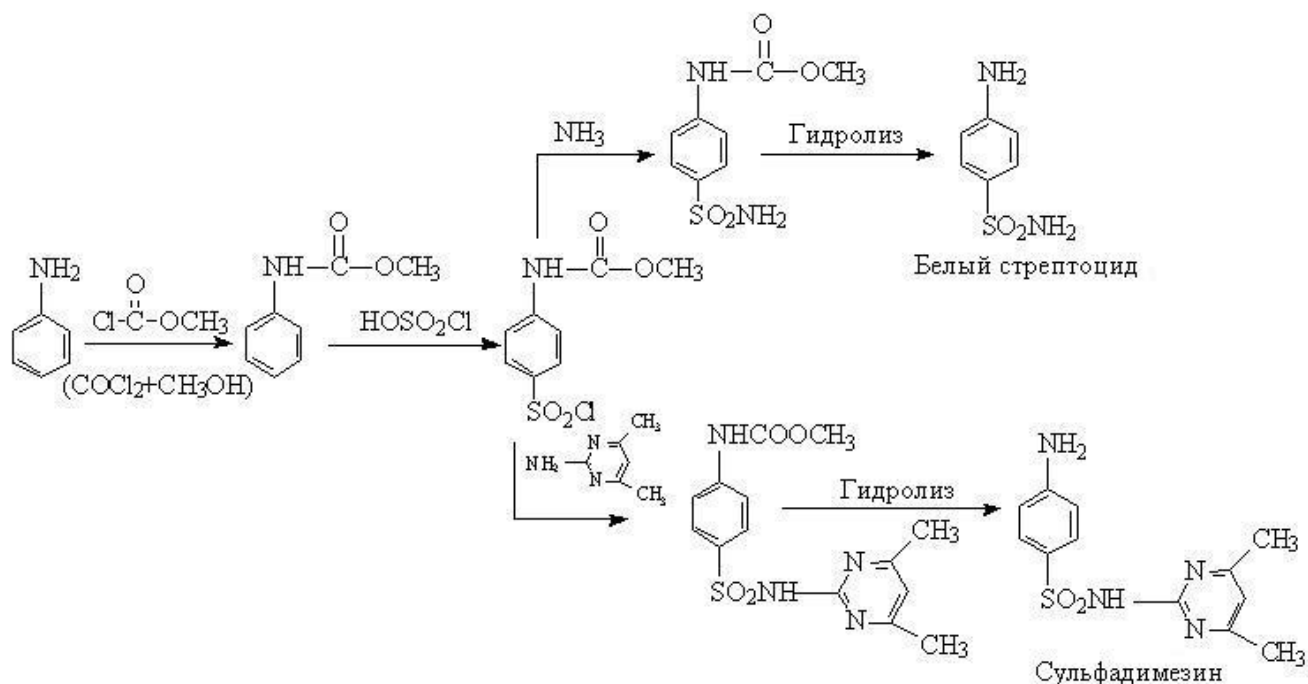


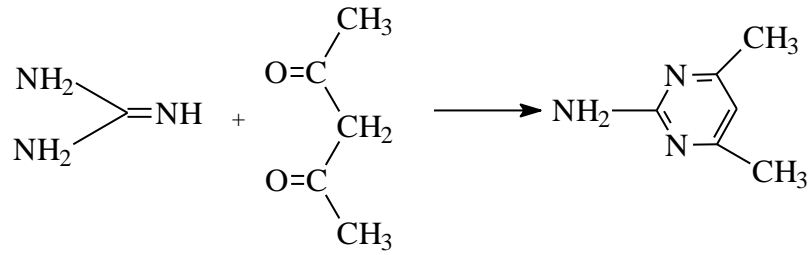
Далее проводится гидролиз (стадия 3) и каталитическое дебензилирование в обычных условиях.

Задание 10. Укажите соединения **A-J** (соединение **E** образуется реакцией конденсации амина **F** и кетона **J**), приведите уравнения реакций, соответствующие схеме превращений:

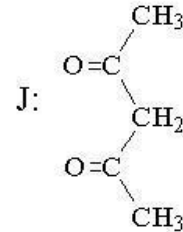
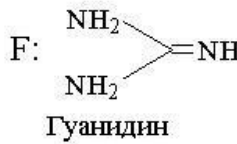
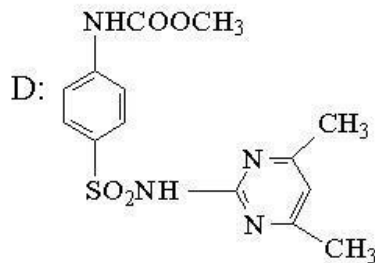
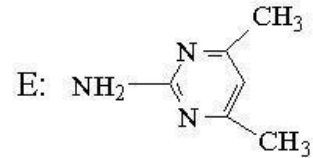
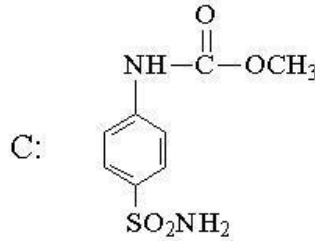
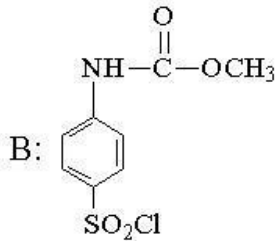


Где применяются конечные продукты данной схемы синтеза? Что означает выражение П.Эрлиха о том, что эти препараты подобны «чудесной пуле»?





A:  $\text{Cl}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OCH}_3$  - установка карбоаматной защиты аминогруппы



Белый стрептоцид и сульфадимезин принадлежат к группе бактерицидных сульфамидных препаратов. Все эти препараты подобно «чудесной пуле» (термин введен основоположником химиотерапии П. Эрлихом) метко поражают бактерии и не наносят вреда живым клеткам. Микроорганизмы в своем развитии синтезируют фолиевую кислоту, чрезвычайно важную для жизнедеятельности бактерий. Фолиевая кислота контролирует биосинтез аминокислот, пуриновых и пиримидиновых оснований. Сульфаниламиды убивают бактерии, включаясь в биосинтез фолиевой кислоты.

Структура нормальной фолиевой кислоты содержит фрагмент *p*-аминобензойной кислоты.

#### Фолиевая кислота



Сульфаниламид мешает синтезу фолиевой кислоты, конкурируя с *para*-аминобензойной кислотой за включение в молекулу фолиевой кислоты. По своей структуре и размерам сульфаниламид и *para*-аминобензойная кислота очень близки, что позволяет молекуле сульфаниламина «ввести в заблуждение» ферменты, отвечающие за связывание всех трех частей молекулы фолиевой кислоты. Сульфаниламид занимает место *para*-аминобензойной кислоты в «ложной» молекуле фолиевой кислоты, которая не способна выполнять жизненные функции истинной молекулы фолиевой кислоты внутри бактерии.