

2. РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

2.1. Заключительный (городской) этап.

10 класс

1. Определим вещество Ж.

Пусть соединение содержит один атом калия, тогда справедлива пропорция:

$$39 - 36,69\%$$

$$16x - 30,03\%$$

$$\text{Тогда } x = 2$$

Определим третий элемент:

$$39 - 36,69\%$$

$$Y - (100 - 36,69 - 30,03) = 33,28\%$$

$$Y = 35,45 \text{ г/моль.}$$

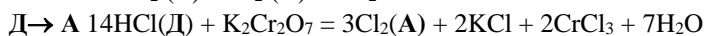
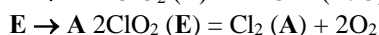
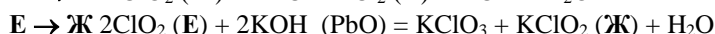
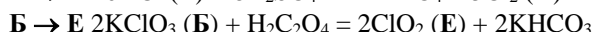
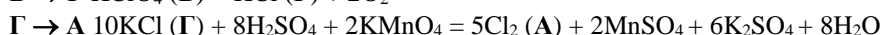
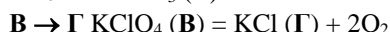
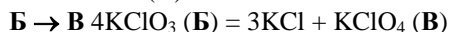
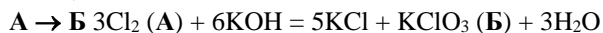
Элемент X – хлор, газ A – Cl₂. Его первое название – «галоген»

Соединение Ж – хлорит калия (KClO₂)

Тогда соединение B, названное в честь французского химика – бертолетова соль (KClO₃).

Желтый газ E – диоксид хлора, ClO₂.

Реакции:



2. Вероятно, в состав соединения входит только один атом хрома. На основании этих данных можно определить брутто-состав соединения. Пусть его формула CrCl_xH_yO_z.

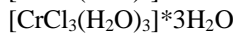
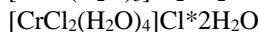
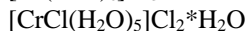
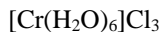
$$X = 51,996 \cdot 40 / (19,5 \cdot 35,453) = 3$$

$$Y = 51,996 \cdot 4,5 / (19,5 \cdot 1,008) = 12$$

$$Z = 51,996 \cdot 36 / (19,5 \cdot 15,999) = 6$$

Таким образом, брутто-формула соединения CrCl₃(H₂O)₆

Такой состав могут иметь следующие координационные соединения:



При диссоциации 1 моль первого из них будет образовываться 4 моль ионов, а при диссоциации 1 моль второго вещества – 3 моль ионов, третьего – 2 моль ионов, последнее вещество электролитом не является.

По условию задачи для криоскопических определений использовали раствор с концентрацией $26,6/266,351 = 0,0997$ моль/кг H₂O, а данные по измерению температуры замерзания соответствуют концентрации 0,194 моль/кг H₂O. Очевидно, концентрация частиц растворенного вещества в растворе в два раза больше, чем концентрация соли, что соответствует составу $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2H_2O$

При нагревании до 150 °C происходит отщепление только кристаллизационной воды.

Формуле CrCl₂(H₂O)₄⁺ соответствуют 2 изомера, содержащие хлорид-ионы в цис- и транс-положении, соответственно (координационный полиэдр иона хрома имеет форму октаэдра). Поскольку оба они имеют плоскость симметрии, они не обладают оптической активностью.

3. Определим газ E.

M = 1,25 * 22,4 = 28 г/моль – по-видимому, этот газ азот, а речь идет о солях кислородсодержащих кислот азота.

2. Определим молярные массы анионов каждой из солей и их возможный состав:

$$A: 39 \cdot 54,1/45,9 = 46 \text{ г/моль} - NO_2^- . \text{ Соль} - KNO_2$$

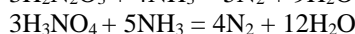
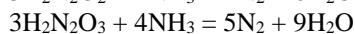
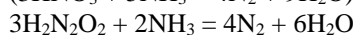
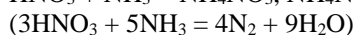
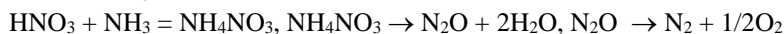
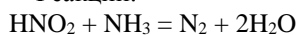
$$B: 39 \cdot 61,4/38,6 = 62 \text{ г/моль} - NO_3^- . \text{ Соль} - KNO_3$$

$$B: 39 \cdot 43,5/56,5 = 30 \text{ г/моль. Так как кислоты HNO не существует, удвоим брутто-формулу} - K_2N_2O_2$$

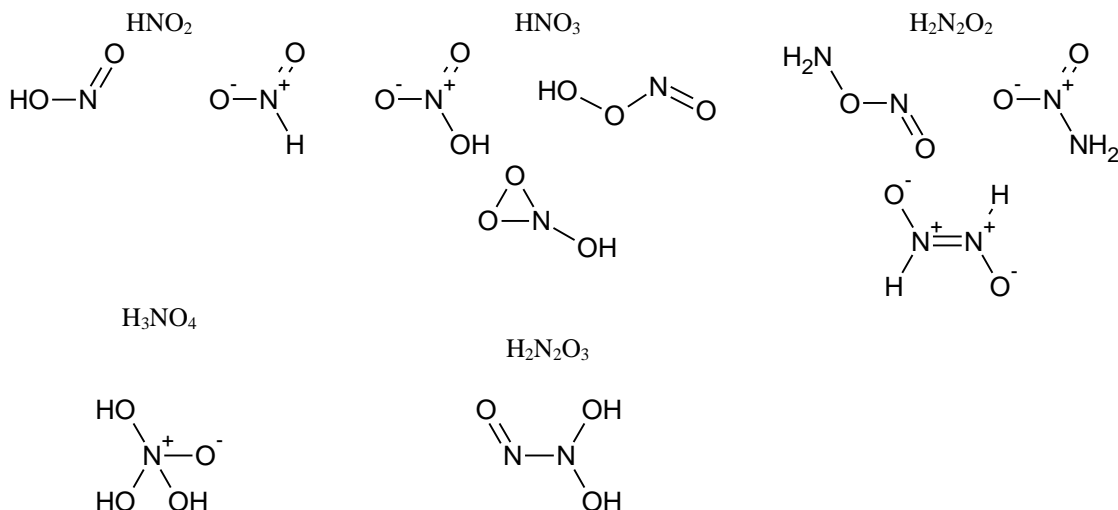
$$\Gamma: 39 \cdot 49,4/50,6 = 38 \text{ г/моль} - NO_{1,5}^- , \text{ соль } K_2N_2O_3$$

$$D: 39 \cdot 40/60 = 26 \text{ г/моль} - K_3NO_4$$

Реакции:

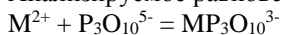


Структурные формулы



4. Ионы жесткости – это ионы кальция и магния. Для их удаления применяют (а) кипячение; (б) добавление соды и гидроксида кальция; (3) ионный обмен; (4) электродиализ; (5) осмос.

Анализируемое равновесие:



Константа равновесия: $[\text{MP}_3\text{O}_{10}^{3-}] / ([\text{M}^{2+}] * [\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}]) = 10^6$

По условию задачи равновесная концентрация ионов М составляет $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, а равновесная концентрация комплекса (т.е. связанных ионов металла) – $4,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Тогда равновесная концентрация триполифосфат-анионов составит:

$$[\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}] = 4,6 \cdot 10^{-3} / (4 \cdot 10^{-4} * 10^6) = 1,15 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

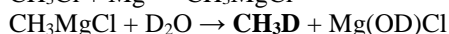
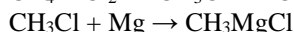
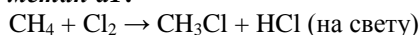
Количество триполифосфата натрия, которое следует добавить к 1 л воды, составит:

$$1,15 \cdot 10^{-5} + 4,6 \cdot 10^{-3} = 4,6115 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л, а к 30 л жесткой воды следует добавить, соответственно, 0,138}$$

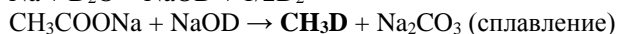
моль реагента.

5.

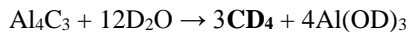
метан-d1:



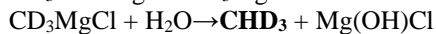
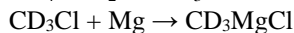
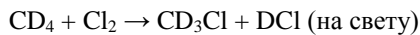
или



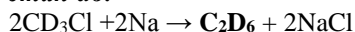
метан-d4:



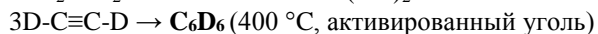
метан-d3:



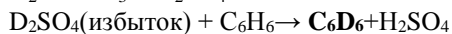
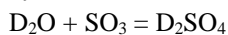
этан-d6:



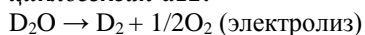
бензол-d6:

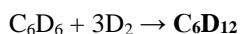


или



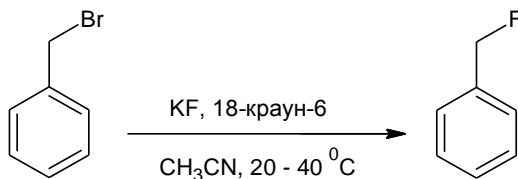
циклогексан-d12:



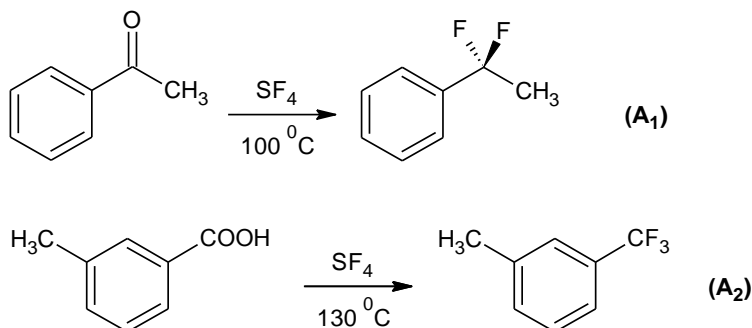


Для установления изотопной чистоты может использоваться масс-спектрометрия, а также спектроскопия ядерного магнитного резонанса на протонах (1H ЯМР).

6. 1) В протонных полярных растворителях фторид-ион плохой нуклеофил. По этой причине лучше использовать, например, ацетонитрил (для усиления нуклеофильных свойств). Но у фторида калия плохая растворимость в ацетонитриле, и чтобы фторид мог выступать в качестве нуклеофила, добавляют краун-эфир, образующий с ионами калия прочный комплекс.

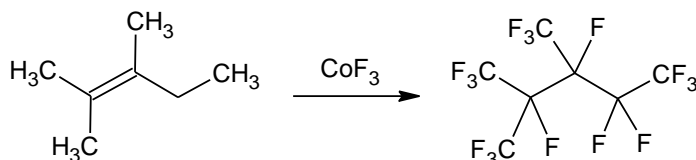


2) Для введения фтора в боковую цепь ароматических соединений был разработан весьма универсальный способ с использованием бинарного вещества **X**. Выведем его формулу в виде AF_x , тогда по условию $1 : x = \omega(A)/M(A) : \omega(F)/M(F) = (100 - 70,37)/M(A) : 70,37/19 = 1 : 0,125M(A)$. Т.е. $0,125M(A) = x$ или $M(A) = 8x$. Перебирая натуральные значения x , единственное рациональное решение получим при $x = 4$. $M(A) = 32$, **X** – SF_4 .



Большой недостаток такого подхода – высокая токсичность газообразного SF_4 . В альтернативном варианте используют гораздо более безопасный жидкий диэтиламинотрифторид $(C_2H_5)_2NSF_3$.

1) Фторирование 2,3-диметилпент-2-ена с помощью CoF_3 :



AlF_3 вместо CoF_3 использовать нельзя, т.к. $Co(III)$, в отличие от $Al(III)$, сильный окислитель.

Стадии роста цепи свободнорадикального фторирования настолько экзотермичны, что это приводит к быстрому росту общего количества свободных радикалов фтора вследствие очень малой энергии связи F-F. Накопление радикалов фтора происходит быстрее, чем их расходование, что неизбежно приводит к взрыву. Поэтому прямое фторирование невозможно. Эту трудность можно легко обойти, если использовать сильно разбавленные газовые смеси фтора и алкана в инертном газе и смешивать их постепенно.

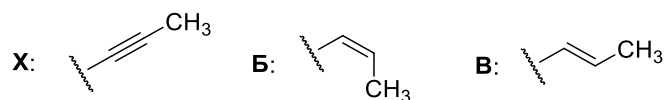
7. Из массового содержания углерода найдём состав углеводородов **X**, **A-B**.

Для **A**: $n(C) : n(H) = 84,28/12,01 : 15,72/1,008 = 7,017 : 15,595 = 1 : 2,222 = 9 : 20$. Т.е. брутто-формула углеводорода **A** – C_9H_{20} .

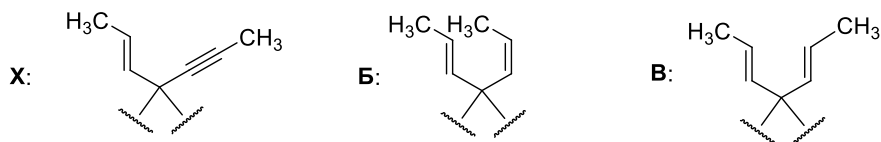
Для **X**: $n(C) : n(H) = 89,94/12,01 : 10,06/1,008 = 7,489 : 9,98 = 1 : 1,33 = 3 : 4$. Учитывая, что углеводород **A**, продукт исчерпывающего гидрирования **X**, содержит 9 атомов углерода, то брутто-формула углеводорода **X** – C_9H_{12} . Он содержит либо 4 двойные связи, либо 2 двойных и одну тройную связь, либо 2 тройных связи.

Для **B** и **B'**: $n(C) : n(H) = 88,45/12,01 : 11,55/1,008 = 7,365 : 11,458 = 1 : 1,556 = 9 : 14$. Т.е. брутто-формула изомерных углеводородов **B** и **B'** – C_9H_{14} . Это продукты присоединения 1 моля водорода к **X**.

Двойные связи $C=C$ с различным количеством заместителей не отличаются особой селективностью к гидрированию при гетерогенном катализе, поэтому, вероятно, 1 моль водорода присоединяется к тройной связи $C\equiv C$. В этом случае изомерные углеводороды **B** и **B'** должны отличаться лишь конфигурацией образующейся связи $C=C$. Известно, что восстановление тройной связи в присутствии катализатора Линдлара ($Pd/CaCO_3 - Pb(OCOCH_3)_2$) приводит к *цис*- (или *Z*-) алкену, а восстановление натрием в жидком аммиаке – к *транс*- (или *E*-) алкену. Тогда искомые углеводороды содержат следующие фрагменты:



Поскольку углеводород **X** после восстановления в **В** теряет оптическую активность, то можно сделать вывод, что в **X** присутствовал фрагмент, образующийся при восстановлении **X** до **В**. Тогда искомые углеводороды должны содержать следующие фрагменты:



Остаётся дорисовать недостающую двойную связь:

