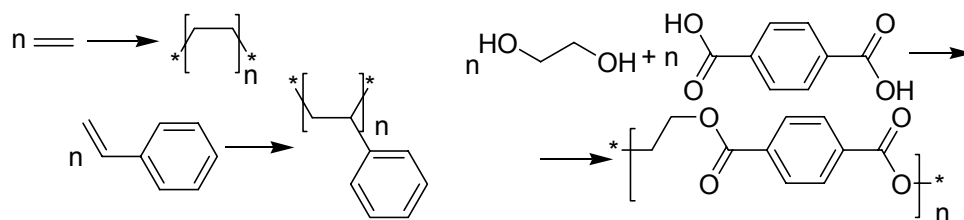


РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ 44 МЕЖДУНАРОДНОЙ МЕНДЕЛЕЕВСКОЙ ОЛИМПИАДЫ ШКОЛЬНИКОВ ПО ХИМИИ

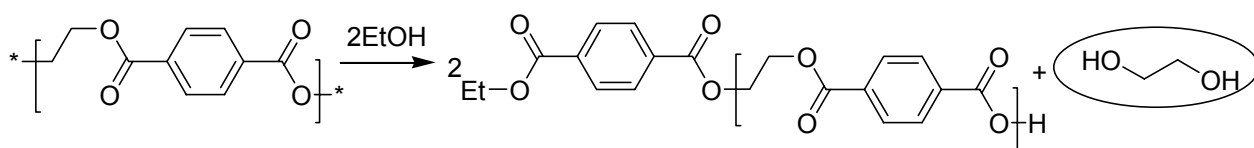
Задача 1 (авторы Е.А. Карпушкин, А.К. Беркович)

5. P1 и P2 получаются путем цепной полимеризации алкенов. P3 образуется конденсацией гидроксильных и карбоксильных групп (по 0.5 балла за каждую схему реакции, всего 1.5 балла).

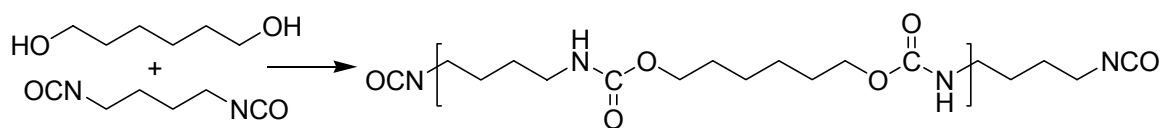


6. Из перечисленных полимеров два содержат ароматические фрагменты – P2 и P3. В то же время P3 (полиэтилентерефталат) является сложным полиэфиром – из него изготовлена сумка. Полимер – P2 (полистирол) – фляжка. Полиолефин, из которого был изготовлен плащ, полиэтилен – P1. Полиуретан P4 – продукт поликонденсации диола с диизоцианатом – материал для подошв сапог. (0.75 балла за 1 верное отнесение, 1.5 балла за 2 верных отнесения, 2 балла за полностью верный ответ)

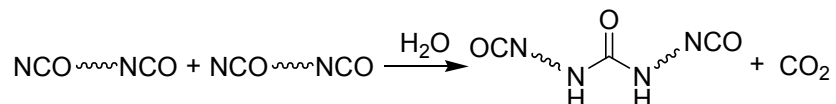
7. В контакте со спиртом может протекать реакция переэтерификации, приводящая к высвобождению токсичного этиленгликоля. Поэтому в ПЭТ тару крепкие спиртные напитки не разливают, а используют стеклянную или поликарбонатную посуду (1 балл за схему реакции, 0.75 балла за этиленгликоль, всего 1.75 балла).



8. Между спиртовыми и изоцианатными группами протекает реакция конденсации с образованием линейных полиуретанов. Поскольку диизоцианат был взят в избытке, именно изоцианатные группы будут находиться на концах полимерной цепи (1 балл за полиуретан, 0.75 балла за концевые группы, всего 1.75 балла):

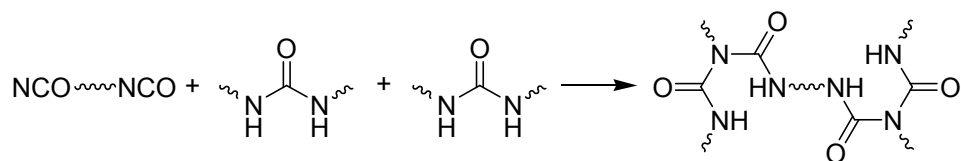


9. В присутствии воды при нагревании концевые изоцианатные группы полимера частично гидролизуются до остатков карбаминовой кислоты NHCOOH , которые декарбоксилируются с образованием аминогрупп, которые, в свою очередь, реагируют с оставшимися изоцианатными с образованием мочевиновых фрагментов. Суммарная реакция записывается так (здесь и далее волнистой линией обозначен полимерный фрагмент, не участвующий в реакции):



Выделяющийся углекислый газ вспенивает полимер (1 балл за уравнение реакции, приводящей к выделению CO_2 , принимается и просто декарбоксилирование карбаминовой кислоты без последующей конденсации).

10. Параллельно с реакцией гидролиза и образованием фрагментов мочевины протекает взаимодействие мочевиновых фрагментов с непрореагировавшими изоцианатными группами линейных полимеров. При этом две полимерные цепи, включающие фрагмент NHCONH , связываются между собой, образуя сшивку (1 балл за правильную схему реакции):



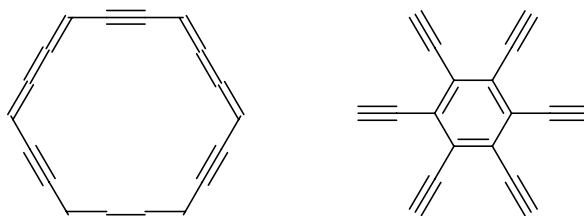
11. Давление химика на подошву ботинок: $P = 70 \cdot 9.8 / (200 \cdot 0.0001) = 34300 \text{ Па}$ (мы используем площадь одной подошвы, так как при ходьбе одна нога находится в воздухе). С учетом этого долговечность подошвы выразится как

$$\tau = 3.10 \cdot 10^8 \exp(-2.20 \cdot 10^{-4} \cdot 3.43 \cdot 10^4) = 163700 \text{ с}$$

Полностью один комплект сапог он снашивает за 327400 с, а 7 комплектов – за 2292000 с, и его путь составил примерно 2300 км (1 балл за верный расчет).

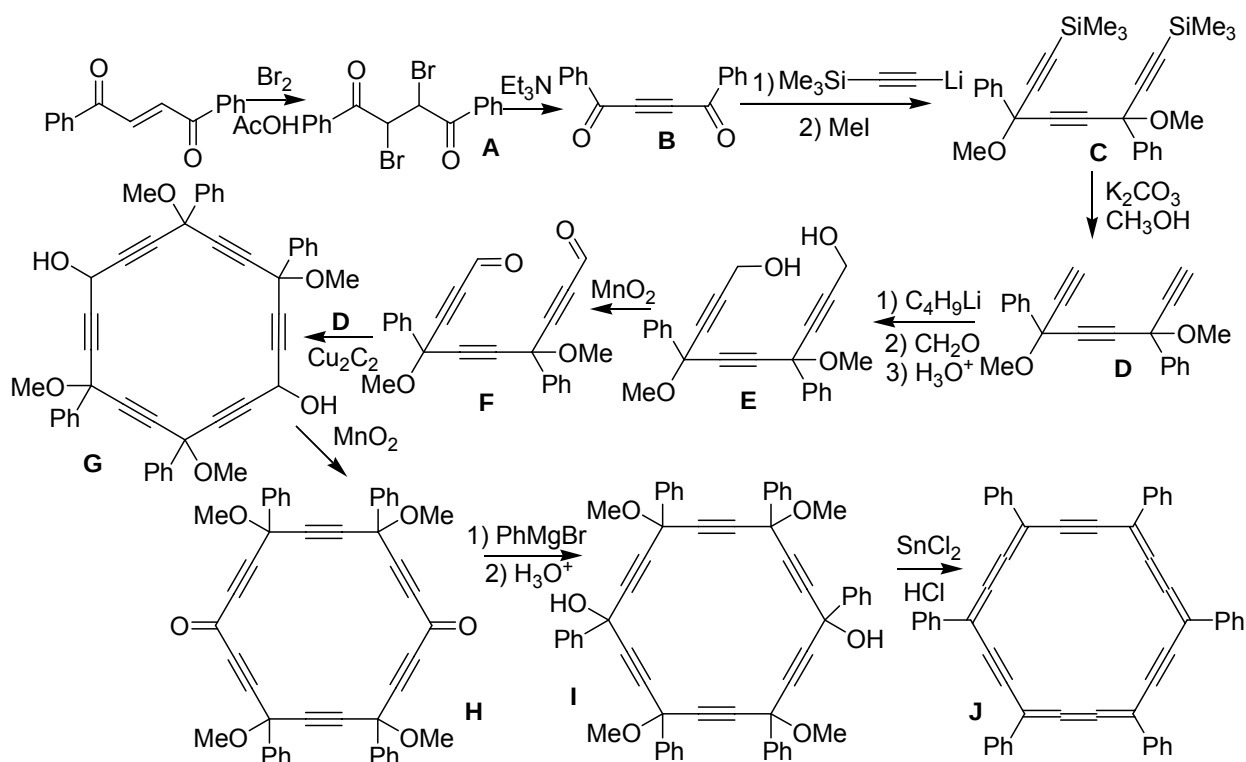
Задача 2 (автор Д.В. Кандаскалов)

12. Существует две возможности внедрения шести фрагментов $\text{C}(\text{sp})\text{--C}(\text{sp})$ в молекулу бензола с сохранением симметрии молекулы: по связям C--C и по связям C--H (две структуры по 0.5 балла, всего 1 балл).



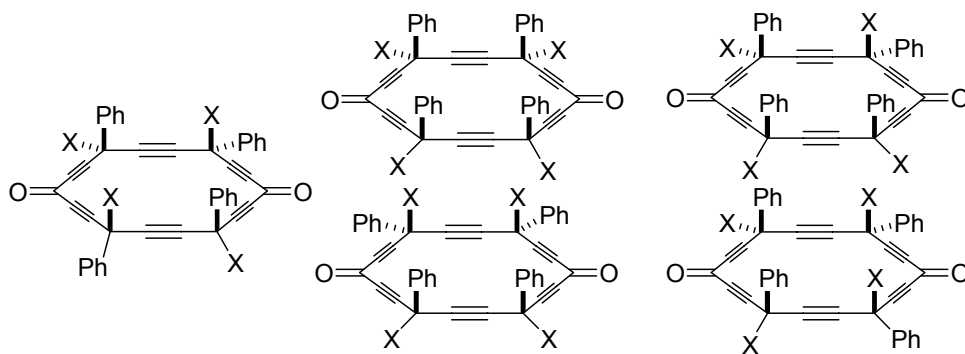
13. Карбобензол имеет 6 sp^2 -гибридизованных атомов С, каждый из которых вносит по 1 π -электрону, и 12 sp -гибридизованных атомов С, вносящих по 2 π -электрона. Всего π -электронов будет: $6 + 12 \cdot 2 = 30$. Другой способ подсчета π -электронов заключается в определении степени ненасыщенности молекулы (1 балл). Поскольку карбобензол является моноциклической молекулой, 15 степеней ненасыщенности обусловлено кратными связями. Следовательно, молекула имеет 30 π -электронов (0.5 балла).

14. Первые две стадии синтеза – бромирование двойной связи (дибромид **A**) и последующее отщепление двух молекул HBr с получением **B** ($\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2$). Этот diketон последовательно обрабатывали ацетиленидом лития и метилиодидом с образованием **C**. Поскольку соединение **E**, полученное из **C**, имеет формулу $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_4$, можно сделать вывод, что **E**: а) не содержит триметилсильную группу; б) образуется из **B** в результате присоединения **двух** фрагментов ацетилена, **двух** метильных групп и **двух** молекул формальдегида (молекулярные формулы отличаются на 8 атомов углерода). Таким образом, **C** – продукт двойного присоединения триметилсилил-ацетиленида лития по карбонильным группам с последующим метилированием образовавшихся алкоголят-ионов. Удаление силильных групп, согласно схеме, может пройти только на стадии $\text{C} \rightarrow \text{D}$. При этом образуется диацетилен **D** с молекулярной формулой $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Этот диацетилен при действии бутиллития теряет ацетиленовые атомы водорода, имеющие наибольшую кислотность в молекуле, после чего присоединяет две молекулы формальдегида (по одной на фрагмент ацетилена).



После нейтрализации реакционной смеси мы получаем продукт **E** ($\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_4$). Окисление фрагмента пропаргилового спирта оксидом марганца(IV) дает диальдегид **F**. Далее **F** ($\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_4$) взаимодействует с **D** ($\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_2$) с последующим образованием **H** ($\text{C}_{46}\text{H}_{32}\text{O}_6$). Можно сделать вывод, что происходит взаимодействие реагентов в соотношении 1:1 с образованием циклического (на следующих стадиях циклизация невозможна) диола **G** с формулой $\text{C}_{46}\text{H}_{36}\text{O}_6$, который окисляется MnO_2 в дикетон **H**. Присоединение реактива Гриньяра дает **I**, содержащий две третичных спиртовых группы. Последняя стадия достаточно необычна, но структуру продукта **J** можно написать, зная, что это, согласно условию, производное карбобензола $\text{C}_{54}\text{H}_{30}$ (10 структур по 0.75 балла, всего 7.5 баллов).

15. **H** содержит 4 асимметрических атома углерода. Теоретически число диастереомеров $2^{4-1} = 8$. Однако вследствие симметрии некоторые изомеры идентичны. Поэтому существует только 5 диастереомеров (2 ответа по 0.5 балла, всего 1 балл).



Задача 3 (автор П.В. Чулкин)

16. а) В 100 г раствора содержится 12 г NaOH, следовательно 0.3 моль NaOH содержится в 88 г воды и моляльность $m = 0.3 / 0.88 = 3.41$ моль/кг (0.5 балла).

б) $m_A = \frac{n_A}{m_B} = \frac{g \omega_A}{g \omega_B M_A} = \frac{\omega_A}{\omega_B M_A} = \frac{\omega_A}{(1 - \omega_A) M_A}$, где g – масса сплава (1 балл).

17. При данном составе сплава можно считать, что индий является растворителем, а галлий растворенным веществом. Найдем криоскопические константы металлов по

формуле (2): $K_{In} = \frac{RT_{пл}^2 M_{In}}{\Delta H_{плIn}} = 53.8 \text{ К} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$, $K_{Ga} = \frac{RT_{пл}^2 M_{Ga}}{\Delta H_{плGa}} = 9.51 \text{ К} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Моляльная концентрация галлия: $m_{Ga} = \frac{0.05}{0.95 \cdot 69.7 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}} = 0.755 \text{ (моль} \cdot \text{кг}^{-1}\text{)}$.

$t_{пл}$ сплава можно вычислить по формуле (1): $t_{p-p} = 156 - 53.8 \cdot 0.755 = 115^\circ\text{C}$ (1 балл).

18. Будем считать, что растворенное вещество – галлий. Тогда $156 - 53.8 m_{Ga} = 25$,

откуда $m_{Ga} = 2.44 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$. Из уравнения $m_{Ga} = \frac{\omega_{Ga}}{(1 - \omega_{Ga}) M_{Ga}}$ (0.5 балла) определим

массовую долю галлия $\omega_{Ga} = 0.145$ (0.5 балла). Если растворенным веществом является индий, то $29.8 - 9.51 m_{In} = 25$, откуда $m_{In} = 0.505 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$. Далее

$m_{In} = \frac{\omega_{In}}{(1 - \omega_{In}) M_{In}} = \frac{(1 - \omega_{Ga})}{\omega_{Ga} M_{In}}$ (0.5 балла), откуда $\omega_{Ga} = 0.945$ (0.5 балла). Итак,

температура плавления сплава ниже 25°C , если массовая доля галлия находится в интервале $[0.145; 0.945]$ (всего 2 балла).

19. Подставляя в формулу температуры плавления и удельной теплоты плавления

каждого металла, найдем криоскопические константы металлов $K = \frac{RT_{пл}^2 M}{\Delta H_{пл}} = \frac{RT_{пл}^2}{\Delta \lambda_{пл}}$

$K_A = 25.8 \text{ К} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$, $K_B = 8.4 \text{ К} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$ (1 балл).

Для интервала $0.441 < \omega_A < 0.630$. При $\omega_A = 0.630$ температуру плавления можно рассчитать с помощью криоскопической константы металла **A** (раствор **B** в **A**). А при $\omega_A = 0.441$ температуру плавления сплава можно рассчитать, зная криоскопическую константу металла **B** (металл **B** выступает в роли растворителя) по формуле (1):

$$\omega_A = 0.630, T = T_A - K_A m_B, m_B = \frac{\omega_B}{\omega_A M_B} = \frac{0.587}{M_B} \quad (1 \text{ балл за подход}).$$

Решим уравнение, используя формулу (1): $473 = 600.6 - 25.8 \cdot 0.587 / M_B$, откуда получим $M_B = 0.119 \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Это олово (Sn) (0.5 балла). Аналогично определим металл **A**: $\omega_A = 0.441, m_A = \frac{\omega_A}{\omega_B M_A} = \frac{0.587}{M_A}$.

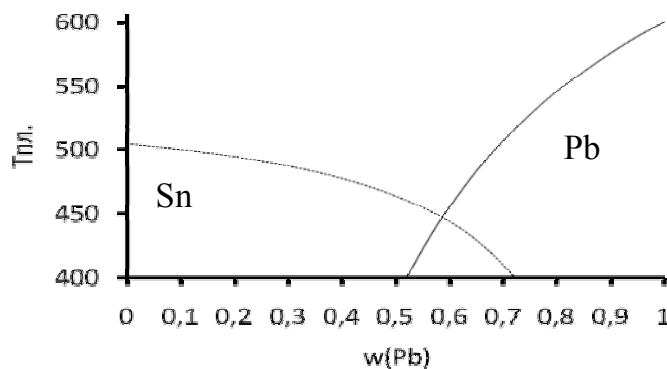
Решим уравнение и определим металл **A**: $473 = 504.9 - 20.4 \cdot 0.789 / M_A$. Получаем $M_A = 0.207 \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}$. Это свинец (Pb) (0.5 балла). Таким образом, **A** – свинец, **B** – олово (всего 3 балла).

20. Для упрощения преобразуем формулу (1) для каждого из металлов и выразим температуру плавления сплава через массовую долю свинца, обозначив ее ω :

$$T_{\text{сплав}} = T_{\text{Pb}} - K_{\text{Pb}} \frac{1 - \omega_{\text{Pb}}}{\omega_{\text{Pb}} M_{\text{Sn}}} = 600.6 - 217.4 \frac{1 - \omega}{\omega}, \quad (3)$$

$$T_{\text{сплав}} = T_{\text{Sn}} - K_{\text{Sn}} \frac{\omega_{\text{Pb}}}{(1 - \omega_{\text{Pb}}) M_{\text{Pb}}} = 504.9 - 40.54 \frac{\omega}{1 - \omega} \quad (4)$$

Как видно из рисунка, приведенного в условии, минимальная температура плавления соответствует точке пересечения линий, границ фаз. Ниже приведен график, построенный согласно формулам (3) и (4), задающим две кривые.



Точку пересечения линий можно найти, приравняв правые части уравнений (3), (4):

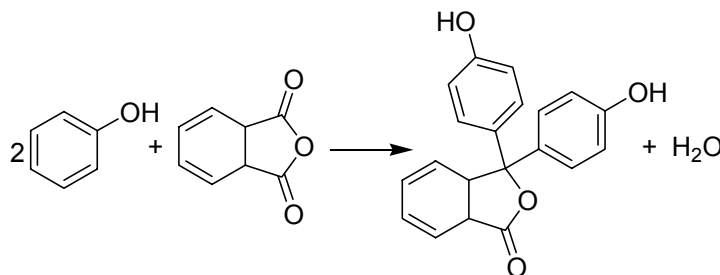
$$600.6 - 217.4 \frac{1 - \omega}{\omega} = 504.9 - 40.54 \frac{\omega}{1 - \omega}; 272.6\omega^2 - 530.5\omega + 217.4; \omega = 0.586$$

Таким образом, сплав должен содержать 58.6% свинца и 41.4% олова (2 балла).

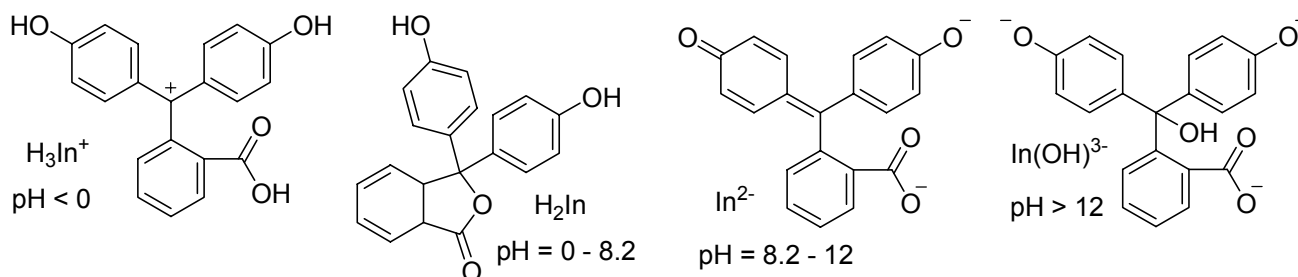
21. Минимальную температуру можно найти, подставив значение массовой доли свинца, полученное в пункте 4 в любую из формул (3), (4). В результате получим $T = 447 \text{ K} = 174^\circ\text{C}$ (0.5 балла).

Задача 4 (автор П.А. Кебец)

22. Фенолфталеин получают по следующей реакции (за верные структурные формулы фенола и фталевого ангидрида по 0.5 балла):



23. В зависимости от pH среды может происходить протонирование (в кислой среде) или депротонирование (в щелочной среде) молекулы фенолфталеина (по 1 баллу за структуру, всего 4 балла):



24. Вторым компонентом, обеспечивающим цвет чернил, является разбавленный раствор щелочи (0.25 балла).

Исчезновение чернил обусловлено взаимодействием щелочи с углекислым газом, содержащимся в воздухе (0.5 балла):



Для проявления чернил бумагу необходимо обработать раствором щелочи (0.25 балла).

25. Исходя из данных по pH перехода окраски индикаторов понятно, что с фенолфталеином титрование будет закончено при pH 8 – 10, а с метиловым оранжевым при 3 – 4. Таким образом, титрование с фенолфталеином будет идти до образования гидрокарбонат-иона из карбонат-иона (реакция 1), а с метиловым оранжевым и карбонат, и гидрокарбонат-ионы будут оттитрованы до углекислого газа (реакции 1 и 2):

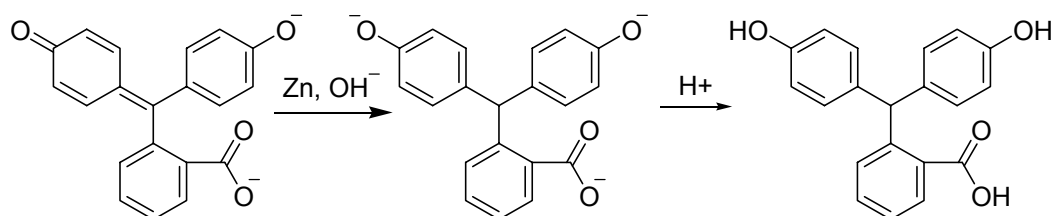


Если принять за x количество ионов CO_3^{2-} , а за y – количество HCO_3^- , то на титрование карбоната до CO_2 пойдет $2x$ моль кислоты, на титрование гидрокарбоната до CO_2 – y моль кислоты, а на титрование карбоната до гидрокарбоната – x . Учитывая, что на титрование карбоната до гидрокарбоната затрачено в 3 раза меньше кислоты, чем на титрование смеси карбоната и гидрокарбоната до CO_2 , получаем:

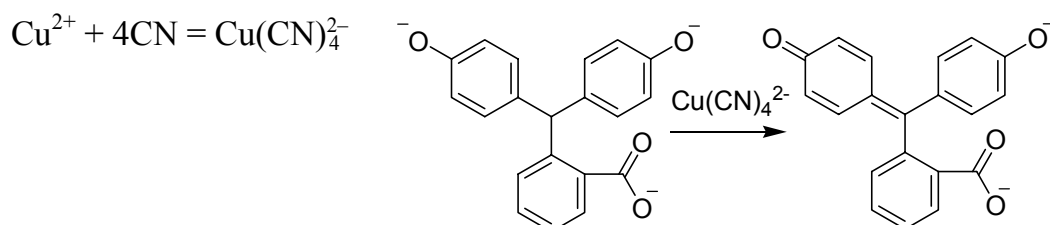
$$3x = 2x + y, \quad \text{или} \quad y = x,$$

т.е. исходный раствор содержал равные количества карбонат- и гидрокарбонат-ионов (1 балл).

26. В щелочной среде восстановление фенолфталеина до фенолфталина проходит по реакции (1 балл за верную структуру фенолфталина):



Обнаружение синильной кислоты в воздухе основано на образовании цианокупрата, который окисляет фенолфталин обратно в фенолфталеин, окрашивающийся в щелочной среде в малиновый цвет (по 0.5 балла за реакцию, всего 1 балл):

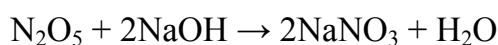
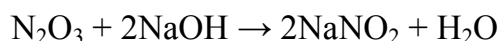


Задача 5 (автор С.А. Серяков)

27. (по 0.2 балла за формулу, по 0.2 балла за реакцию со щелочью, всего 2 балла)

Степень окисления N	+1	+2	+3	+4	+5
формула оксида	N_2O	NO	N_2O_3	N_2O_4	N_2O_5
реакция с NaOH	—	—	+	+	+

Уравнения реакций (по 0.5 за реакцию, всего 1.5 балла):



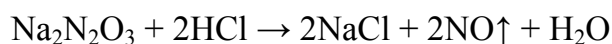
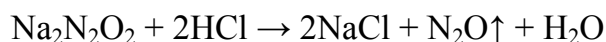
28. Продукты приведенных выше превращений отвечают азотистой HNO_2 и азотной HNO_3 кислотам (по 0.25 балла).

29. Несолеобразующие оксиды: H_2O , CO , SiO (по 0.5 балла, всего 1 балл).

30. Поскольку каждый из указанных в условии реагентов содержит лишь один атом азота, есть все основания предположить, что в состав продукта попадет по одному атому N от каждого из исходных веществ. Степень окисления азота в гидроксиламине составляет -1 , в этилнитрите $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$ $+3$, среднее значение для указанных веществ равно $+1$, т.е. отвечает степени окисления азота в N_2O , аналогичные расчеты для пары веществ гидроксиламин – этилнитрат приводят к степени окисления азота в NO $+2$. Подобное наблюдение наводит на мысль, что в ходе синтеза и последующего разложения кислотой не образуется других азотсодержащих продуктов, кроме тех, о которых идет речь в условии (соль оксокислоты и далее оксид азота). Вместе с тем, для образования средней соли у гидроксилamina нужно отнять три атома водорода: трудно себе представить, что ионы натрия смогут одновременно заместить водород OH-группы и азота. В таком случае единственный разумный вариант – замещение остатком $=\text{N}-\text{OH}$ одного из атомов кислорода в нитрит- и нитрат-ионах, соответственно; при этом натрий заместит H– при OH–группе и C_2H_5 – сложноэфирной группировки. Синтез веществ (по 0.75 балла):



Взаимодействие с соляной кислотой (по 0.5 балла, всего 2.5 балла):



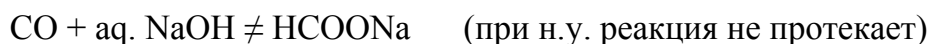
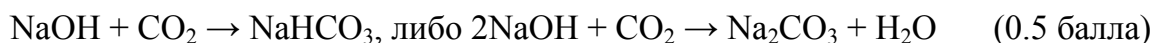
31. Структуры анионов гипонитрита натрия ($\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$) и соли Анджели ($\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_3$):



Из-за наличия двойной связи $\text{N}=\text{N}$, анионы являются плоскими (по 0.5 балла, всего 1 балл).

32. Из приведенного в п. 3 перечня несолеобразующих оксидов подходит только CO (1 балл), пару которому составляет CO_2 (0.5 балла). Последний является

солеобразующим оксидом, в то время как в условии описано разложение муравьиной кислоты в присутствии H_2SO_4 – лабораторный способ получения CO .



Задача 6 (автор Р.В. Панин)

33. Исходя из приведенных в условии данных о составе **A**, можно рассчитать мольное отношение $\text{Re} : \text{O} = 76.9 / 186.2 : 23.1 / 16 = 0.413 / 1.444 = 2 : 7$, то есть формула оксида **A** = Re_2O_7 . Гидратация этого оксида дает ренийевую кислоту HReO_4 (**B**). Исходя из рисунка очевидно, что атомы рения находятся в вершинах кубической элементарной ячейки, а атомы кислорода – на серединах всех ребер куба. Учитывая, что у куба 8 вершин и 12 ребер, а также тот факт, что атом, находящийся в вершине куба, принадлежит одновременно 8 элементарным ячейкам, а атом, расположенный на ребре, четверем, то можно рассчитать, что в элементарной ячейке оксида **C** содержится $8 \cdot 1/8 = 1$ атом рения и $12 \cdot 1/4 = 3$ атома кислорода, то есть формула оксида **C** = ReO_3 .

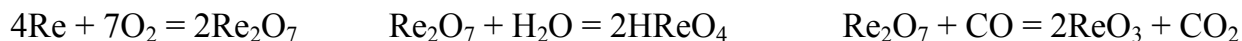
Оксид ReO_3 растворяется в щелочи, при этом степень окисления Re не меняется, судя по отсутствию других ренийсодержащих веществ, в таком случае **D** = K_2ReO_4 . При разбавлении водой раствор рената ведет себя аналогично раствору манганата, то есть диспропорционирует, при этом цвета соответствующих соединений рения схожи с цветами аналогичных соединений марганца: **E** = ReO_2 , **F** = KReO_4 .

Используя данные элементного анализа, для соли **G** получаем $\text{K} : \text{Re} = 6.95 / 39.1 : 33.08 / 186.2 = 0.177 / 0.177 = 1 : 1$. Очевидно, что сумма массовых долей калия и рения составляет менее 50%, значит, в формулу соли **G** входят другие довольно тяжелые элементы. Из имеющихся в системе в первую очередь следует предположить бром. Тогда предварительная оценка молярной массы **G** даст величину $186.2 / 0.3308 = 562.9$ г/моль, из них на рений и калий приходится 225.3 г/моль, остается 337.6 г/моль, что отвечает $337.6 / 79.9 = 4.23$ атомам брома. Если взять максимально возможное в данном случае целое число 4, это будет соответствовать $4 \cdot 79.9 = 319.6$ г/моль, остаток $337.6 - 319.6 = 18$ г/моль. Нетрудно догадаться, что это

отвечает молекуле воды. Тогда состав соли **G** может быть записан в виде $\text{KReBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а формула (с учетом наличия двух атомов рения в формульной единице) $\text{G} = \text{K}_2[\text{Re}_2\text{Br}_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Формулы веществ (по 0.5 балла, всего 3.5 балла):



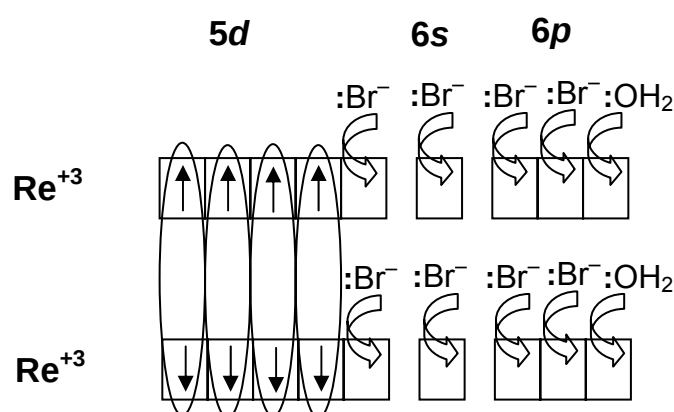
Уравнения реакций (по 0.5 балла, всего 3 балла):



34. **B** – сильная кислота, так как в ее молекуле содержится 3 концевых атома кислорода (0.5 балла).

35. Так как в элементарной ячейке ReO_3 содержится 1 формульная единица ReO_3 , то $\rho(\text{ReO}_3) = m / V = (M(\text{ReO}_3)) / (N_A \cdot a^3) = (1 \cdot 0.2342 \text{ кг/моль}) / (6.02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot (3.734 \cdot 10^{-10} \text{ м})^3) = 7472.5 \text{ кг/м}^3$ (1 балл).

36. Атом рения в степени окисления (+3) имеет электронную конфигурацию $5d^4 6s^0 6p^0$. Учитывая диамагнетизм соединения $\text{K}_2[\text{Re}_2\text{Br}_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, можно предположить, что имеет место спаривание всех неспаренных электронов двух соседних атомов рения с образованием одной четырехкратной связи рений–рений (1 балл). Схема образования соединения в терминах метода валентных связей может быть представлена в следующем виде:



Так как в образовании связи металл–металл участвуют d -электроны атомов рения, то, исходя из числа и формы d -орбиталей, можно сделать вывод, что одна из связей образована перекрыванием d -орбиталей по линии, соединяющей атомы рения

(пусть это будет ось z), то есть σ -связь, две связи образованы перекрыванием d -орбиталей по обе стороны от оси z , то есть две π -связи, наконец, четвертая связь образована при перекрывании d -орбиталей в плоскости xy (δ -связь). Таким образом, четырехкратная связь рений-рений в структуре $K_2[Re_2Br_8] \cdot 2H_2O$ может быть представлена как $(1\sigma + 2\pi + 1\delta)$ – связь (1 балл, всего 2 балла).

Задача 7 (авторы Е.А. Карпушкин, А.К. Беркович)

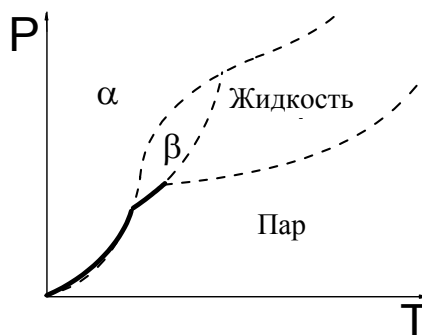
37. Способность атомов углерода образовывать длинные цепочки общеизвестна. Необходимо выбрать два элемента из оставшихся. Очевидно, это не могут быть типичные металлы Be и Ca (связи в гомоцепных полимерах ковалентные). Кислород не образует длинные цепочки – в его случае выгоднее образовать кратные связи в двух- или трехатомных молекулах. Электронная структура атома брома также не предполагает образования двух и более связей Br–Br. Остаются селен – аналог серы по группе – и фосфор, для которого также известна полимерная аллотропная форма (по 0.5 балла за элемент – всего 1.5 балла, лишние плюсы – штраф по 0.5 балла).

38. Взаимодействие хлорсульфана S_6Cl_2 с сульфаном H_2S_4 предполагает замыкание цикла путем обмена концевых групп серосодержащих фрагментов $S_6Cl_2 + H_2S_4 \rightarrow S_{10} + 2HCl$. Таким образом, **A1** – S_{10} . Взаимодействие $(C_5H_5)_2TiS_5$ с SO_2Cl_2 протекает по иному механизму. В этом случае S_{10} образуется конденсацией двух фрагментов S_5 из комплексного соединения: $2(C_5H_5)_2TiS_5 + 2SO_2Cl_2 \rightarrow S_{10} + 2SO_2 + (C_5H_5)_2TiCl_2$. При получении **A2** протекает обменная реакция $(C_5H_5)_2TiS_5 + S_6Cl_2 \rightarrow S_{11} + (C_5H_5)_2TiCl_2$ (по 0.5 балла по соединение и уравнение реакции – всего 2.5 балла).

39. Соотношение массовых долей платины и серы приводит к мольному соотношению $Pt : S = 1 : 15$. Можно предположить, что в этом соединении на 1 атом платины приходится три бидентатных лиганда (S_5), причем с учетом массовой доли платины на каждый фрагмент $Pt(S_5)_3$ приходится 35.9 г/моль других фрагментов. Легко получаем осмысленный вариант $(NH_4)_2[Pt(S_5)_3]$, $KЧ(Pt) = 6$ (1.5 балла).

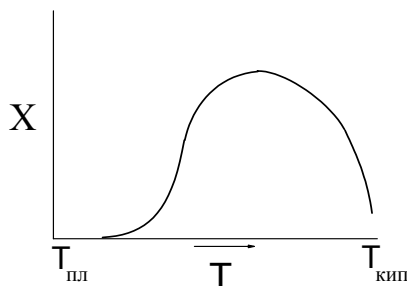
40. На диаграмме обозначена твердая α -модификация серы. Из оставшихся полей газообразная фаза соответствует наиболее высокотемпературной (при низком давлении) модификации, β -сера (моноклинная) наиболее низкотемпературная модификация, жидкая сера существует при промежуточных температурах.

Сублимация – фазовый переход твердого состояния в газообразное. Процессу сублимации соответствуют две линии – границы между α -серой и газообразной серой, а также β -серой и газообразной серой (по 0.5 балла за верные фазы, 1 балл за верное выделение линий, всего 2 балла).



41. При температуре кипения давление насыщенного пара равно атмосферному, то есть $\lg(101325) = 16.257 - 5082 / T$, откуда $T = 453.9$ К (1 балл).

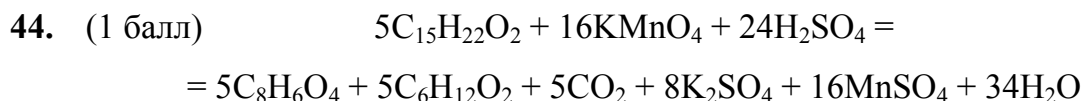
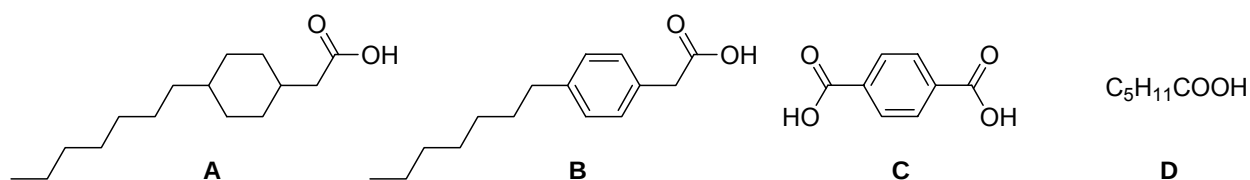
42. При отсутствии химических превращений вязкость расплава падает с ростом температуры. Наблюдаемое для серы возрастание вязкости и появление радикалов объясняется возрастанием ее степени полимеризации X . При дальнейшем увеличении температуры происходит деструкция макромолекул (резко возрастает концентрация радикалов, а вязкость расплава падает), X при этом уменьшается (1.5 балла):



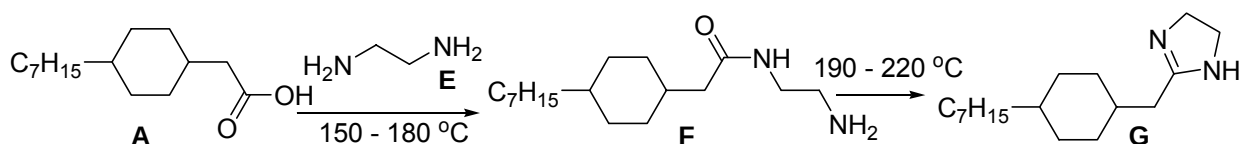
Задача 8 (авторы И.Г. Назаров, И.В. Трушков)

43. В 8.33 мл 0.500 М содержится 0.004165 моль КОН. Тогда $M_A = 240$, а масса остатка R в RCOOH равна 195. Это возможно, если $R = C_{14}H_{27}$, т.е. содержит либо одну двойную связь, либо цикл. Поскольку алкены, в отличие от циклоалканов, в нефтях практически отсутствуют, можно предположить, что R содержит именно цикл. При нагревании в присутствии Pd/C происходит ароматизация, что подтверждает предположение о присутствии цикла в структуре A. Тогда B – ароматическое соединение, при окислении которого перманганатом калия образуется

соединение, имеющее два типа атомов водорода и три типа атомов углерода. Это может быть терефталевая кислота, 1,3,5-бензолтрикарбоновая кислота или 1,2,4,5-бензолтетракарбоновая кислота. Исходя из количества щелочи, потребовавшейся для нейтрализации **D**, получаем $M_D = 116$ (для одноосновной кислоты). Это – $C_5H_{11}COOH$, т.е. **C** не может быть 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислотой, т.к. она содержит 10 атомов углерода, а **A** и **B** по 15 атомов. Тогда **B** – либо 3-гептил-5-метилбензойная кислота (образует 1,3,5-бензолтрикарбоновую кислоту), либо 4-гептилфенилуксусная кислота (образует терефталевую кислоту). При термоллизе происходит реакция декарбоксилирования. При этом 3-гептил-5-метилбензойная кислота превращается в 3-гептилтолуол, который не может при окислении дать 1,3,5-бензолтрикарбоновую кислоту. А 4-гептилфенилуксусная кислота дает при декарбоксилировании 4-гептилтолуол, который при окислении превращается в терефталевую кислоту **C**. Таким образом (4 структуры по 1 баллу, всего 4 балла),



45. Из данных по составу соединения **E** определяем его молекулярную формулу как $(CH_4N)_n$. Единственно возможным решением является соединение с молекулярной формулой $C_2H_8N_2$. Это – этилендиамин ($M_E = 60$). При взаимодействии **A** с **E** в отношении 1 : 1 образуется соединение **F** с $M_F = (240 + 60) \cdot 0.94 = 282$. Потеря массы равна 18, т.е. соответствует одной молекуле воды. Таким образом, **F** – амид кислоты **A**, $RCO-NHCH_2CH_2NH_2$. Потеря массы при образовании **G** равна 36, т.е. соответствует двум молекулам воды. Это соединение образуется в результате внутримолекулярной атаки группы $-NH_2$ по карбонильному атому углерода (3 структуры по 1 баллу, всего 3 балла).



46. Соединение **L** образуется из молекулы этилендиамина и трех молекул формальдегида с отщеплением двух молекул воды. Следовательно, **L** имеет молекулярную формулу $C_5H_{10}N_2O$. Наличие в молекуле трех типов атомов углерода и присутствие фрагмента NCH_2CH_2N подразумевает, что 5 атомов углерода делятся на три группы: 2, 2 и 1. Логично предположить, что молекула **L** имеет какой-либо элемент симметрии. Аналогично, соединение **M** образуется из этилендиамина и двух молекул формальдегида с отщеплением двух молекул воды ($C_4H_8N_2$). Этой формуле соответствует соединение со степенью ненасыщенности 2. Поскольку **N** не содержит кратных связей, оно образуется из **M** в результате олигомеризации с участием кратных связей, присутствующих в **M**. При этом **N** является высокосимметричным соединением (один тип атомов азота, два типа атомов углерода, два типа атомов азота). Итак (2 структуры по 1 баллу, всего 2 балла),