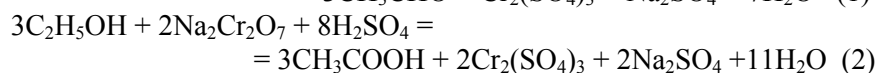
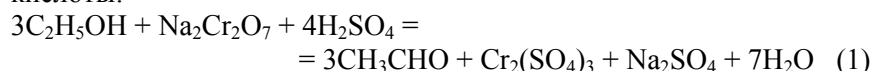


Задача 1 (автор С. С. Чуранов).

Окисление этанола могло привести к образованию ацетальдегида или уксусной кислоты:



Для проведения опытов было взято $n_1 = v \cdot \rho \cdot w / M = 40 \cdot 0,78 \cdot 0,96 / 46 = 0,65$ моль $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Количества окислителя $n_2 = 200 / 298 = 0,67$ моль и серной кислоты $n_3 = 400 \cdot 0,7 / 98 = 2,8$ моль достаточны для протекания реакций по любому из уравнений.

а) По объему газа, выделившегося при исследовании, можно вычислить количество уксусной кислоты



Одна проба содержит $n_4 = pV / RT =$

$$= (743 - 22) \cdot 130 / (760 \cdot 0,082 \cdot 291 / 1000) = 0,005 \text{ моль } \text{CH}_3\text{COOH}, \text{ другая проба } - n_5 = 0,035 \text{ моль } \text{CH}_3\text{COOH}.$$

б) По количеству образовавшегося бисульфитного производного $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{NaHSO}_3 = \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{SO}_3\text{Na}$ (4)

можно определить количества альдегида в обеих пробах:

$$n_6 = 1,5 / 148 = 0,01 \text{ моль } \text{CH}_3\text{CHO} \text{ и } n_7 = 0,04 \text{ моль } \text{CH}_3\text{CHO}.$$

в) Уксусный альдегид дает галоформенную реакцию $\text{CH}_3\text{CHO} + 3\text{I}_2 + 4\text{NaOH} = \text{CHI}_3 + \text{HCOONa} + 3\text{NaI} + 3\text{H}_2\text{O}$

(5)

$$n_8 = 5,9 / 394 = 0,015 \text{ моль } (> n_6 = 0,01 \text{ моль } \text{CHI}_3) \text{ и } n_9 = 0,05 \text{ моль } (> n_7 = 0,04 \text{ моль}).$$

Дополнительные количества CHI_3 могли образоваться за счет окисления иодом непрореагировавшего этанола



(6)

и тогда количества $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в пробах равны

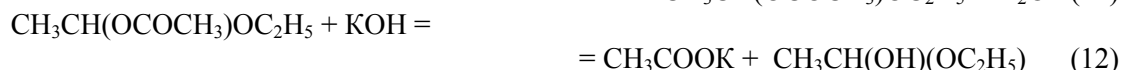
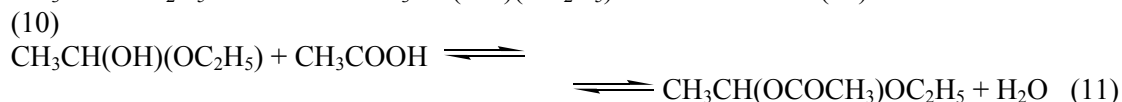
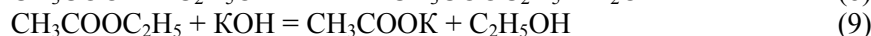
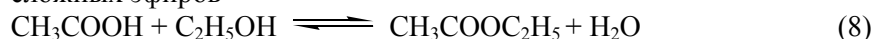
$$n_{10} = 0,015 - 0,01 = 0,005 \text{ моль и } n_{11} = 0,05 - 0,04 = 0,01 \text{ моль}.$$

г) Количество щелочи, прореагировавшее с пробами при нагревании (по данным обратного титрования)

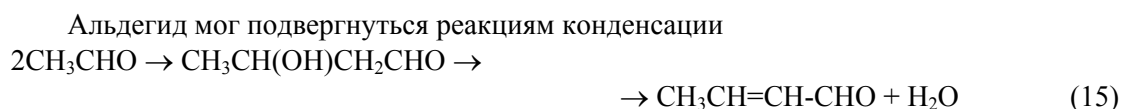


$$n_{12} = 0,025 \cdot 2 - 0,01 \cdot 1 = 0,04 \text{ моль и } n_{13} = 0,025 \cdot 2 - 0,02 \cdot 2,15 = 0,007 \text{ моль}.$$

Согласно пункту а), количества уксусной кислоты в пробах равны $n_4 = 0,005$ моль и $n_5 = 0,035$ моль. Следовательно, щелочи прореагировало больше ($0,04 > 0,035$ и $0,007 > 0,005$) по сравнению с количеством уксусной кислоты. Дополнительные количества щелочи могли быть затрачены на гидролиз образовавшихся частично сложных эфиров



(14)



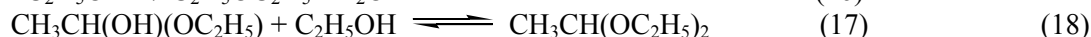
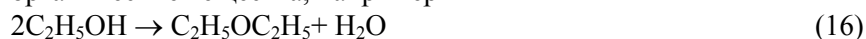
но расход щелочи при этом не изменяется.

Количества сложных эфиров: $n_{19} = 0.04 - 0.035 = 0.005$ моль и $n_{20} = 0.007 - 0.005 = 0.002$ моль.

Полученные данные относятся к аликвотам, составляющим 1/10 объема жидкостей А и В. Поскольку жидкость не может содержать одновременно 0,35 моль кислоты и 0,4 моль альдегида ($n_1 = 0,65 < 0,35 + 0,4$), то содержание органических компонентов в жидкости А и В может быть следующим:

	Жидкость А	Жидкость В
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0.1	0.05
CH_3CHO	0.4	0.1
CH_3COOH	0.05	0.35
сложные эфиры	0.02	0.05

В состав жидкостей могут также входить и другие побочно образующиеся органические вещества, например



но эти вещества использованными методами определить не удастся.

Степень превращения этанола в одном из опытов составляет $\alpha_1 = (0.65 - 0.1)/0.65 = 0.85$ или 85%, в другом $\alpha_2 = (0.65 - 0.05)/0.65 = 0.92$ или 92%.

Выход CH_3CHO в расчете на прореагировавший спирт для жидкости А:

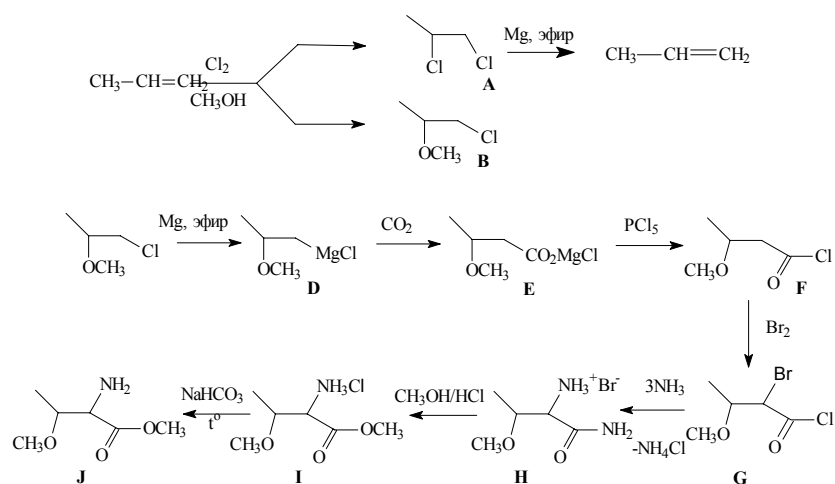
$$\eta_1 = 0.4/(0.65 - 0.1) = 0.73 \text{ или } 73\% \text{ и для жидкости В : } \eta_2 = 0.1/(0.65 - 0.05) = 0.17 \text{ или } 17\%.$$

Выход CH_3COOH для этих жидкостей: $\eta_3 = 0.5/0.55 = 0.09$ или 9% (А), $\eta_4 = 0.35/0.6 = 0.58$ или 58% (В).

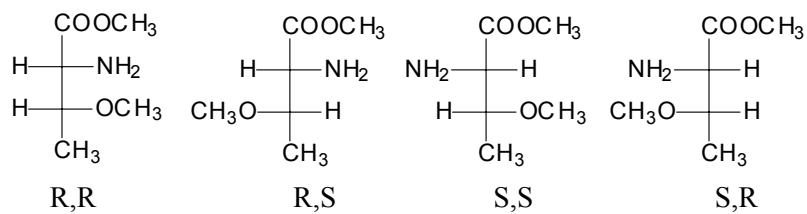
В опыте № 1, где легкокипящий CH_3CHO ($t_{\text{кип.}} = 21^\circ\text{C}$) удалялся из реакционной смеси по мере образования, была получена жидкость А. В ней значительно меньше количество CH_3COOH и меньше степень превращения спирта, также улетучивавшегося вместе с парами альдегида [$p(\text{CH}_3\text{CHO}) + p(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) + p(\text{H}_2\text{O}) = 743$ мм рт. ст.].

В опыте № 2 получена жидкость В, содержащая больше CH_3COOH - продукта окисления как спирта, так и альдегида.

Задача 2 (авторы Е. А. Катаев, С. С. Чуранов).



Диэтиловый эфир треонина имеет 2 хиральных центра – $2^2=4$ оптических изомера:

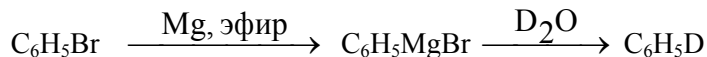


Задача 3 (автор М. Д Решетова).

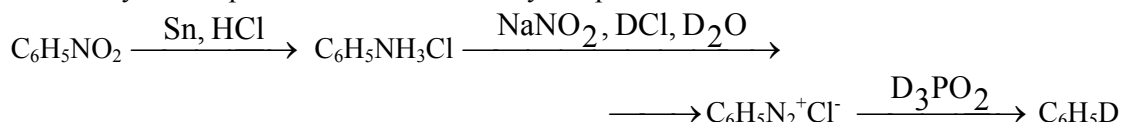
1. Несмотря на простоту решения $C_6H_5X \rightarrow C_6H_5D$, получить монодейтеробензол в одну стадию удастся в редких случаях. Проще всего это можно осуществить, исходя из бензойной кислоты:



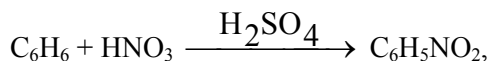
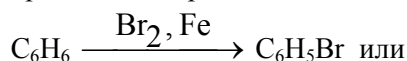
Образующаяся промежуточно Na-соль должна быть выделена и тщательно высушена нагреванием. Для проведения реакции с бромбензолом необходимы также две стадии:



В случае нитробензола необходимы уже три стадии:



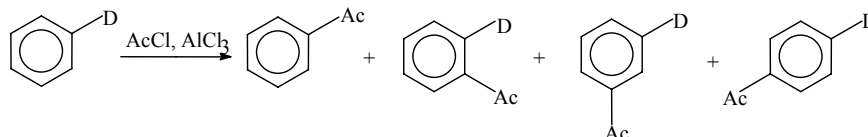
Реакция прямого превращения бензола в дейтеробензол в результате прямого электрофильного обмена H/D не приведет к образованию индивидуального продукта - образуется смесь полидейтерированных бензолов с неопределенным положением метки. Для этого случая необходимо получить одно из производных бензола, например, бром- или нитробензол:



а затем осуществить описанные выше реакции по замене группы X на дейтерий.

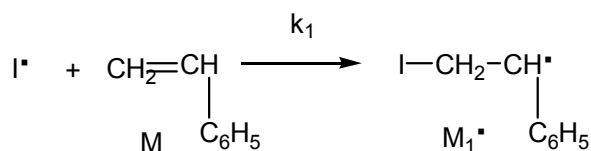
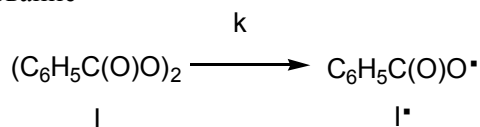
2. Изотопная чистота C_6H_5D будет определяться изотопной чистотой использованных в реакции NaOD (для C_6H_5COOH), D_2O (для C_6H_5Br), DCl, D_2O и D_3PO_2 (для $C_6H_5NO_2$).

3. При ацилировании монодейтеробензола образуется смесь четырех продуктов:

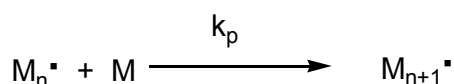


Задача 4 (автор В. Б. Голубев).

1.а) Инициирование



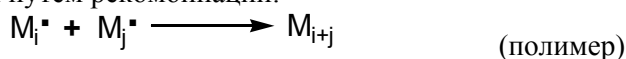
б) Рост цепи



Т.к. по принципу Флори реакционная способность не зависит от длины цепи, то в выражение для скорости роста V_p входит суммарная концентрация радикалов роста $[\text{M}^\bullet]$

$$V_p = k_p[\text{M}^\bullet][\text{M}]$$

в) Обрыв цепи путем рекомбинации:



С учетом принципа Флори скорость обрыва V_o равна:

$$V_o = k_o[\text{M}^\bullet]^2$$

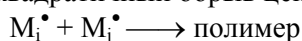
2. Мол. масса стирола 104. Средняя длина цепи полистирола $310000:104 = 2980$ (звеньев). Молекула полистирола получается из двух радикалов, поэтому средняя длина рекомбинирующих радикалов вдвое меньше, т.е. $2980:2 = 1490$ звеньев.

$$1490 = \frac{V_p}{V_o} = \frac{k_p[\text{M}^\bullet][\text{M}]}{k_o[\text{M}^\bullet]^2} = \frac{k_p}{k_o} \frac{[\text{M}]}{[\text{M}^\bullet]}$$

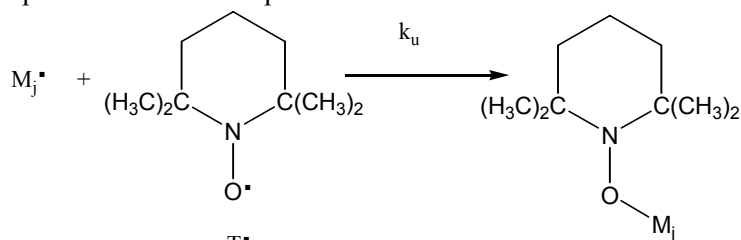
$$[\text{M}] = \frac{910\text{г/л}}{104\text{г/моль}} = 8,75\text{моль/л}; \quad [\text{M}^\bullet] = \frac{380 \cdot 8,75}{6 \cdot 10^7 \cdot 1490} = 3,7 \cdot 10^{-8}\text{моль/л}$$

Методом ЭПР обнаружить такую концентрацию нельзя.

3. В присутствии ингибитора квадратичный обрыв цепей



заменится обрывом на ингибиторе $\text{T}^\bullet$



$$V_u = k_u[\text{M}^\bullet][\text{T}^\bullet]$$

$$4. \quad 40 = \frac{V_p}{V_o} = \frac{k_p[\text{M}^\bullet][\text{M}]}{k_u[\text{M}^\bullet][\text{T}^\bullet]} = \frac{380 \cdot 8,75}{k_u \cdot 10^{-5}} \quad k_u = 8,3 \cdot 10^6 \text{ л/моль}\cdot\text{C}$$

Этот важный для радикальной полимеризации результат впервые экспериментально получен студенткой первого курса химического факультета МГУ Е.Леоновой (опубликовано в журнале «Высокомолекулярные соединения» №2 за 2001 г.)

Задача 5 (автор В. Е. Шварцман).

1. Поглотитель с ангидроном количественно поглощает пары воды, а с аскаритом - CO_2 . В области температур до 200°C (дериватограф) обычно удаляется вода, а при температуре выше 800°C разлагаются карбонаты металлов. Пересчитаем изменение веса во всех случаях на одну исходную навеску, например, $m = 12$ мг.

Интервал т-ры	20 - 250°C	20- 530°C	20- 800°C	твердый остаток
Реальная потеря веса, мг	41	83	149	84
Потеря веса на 12 мг навески	2,112	2,163	3,399	4,326
Масса воды, поглощенная ангидроном, мг	2,090			
Масса CO_2 , поглощенная аскаритом, мг			6,813	
Твердый остаток, мг				4,335

Потеря веса при температурах до 200°C и масса воды, поглощенная ангидроном практически совпадают и составляют в среднем $(2,090+2,112)/2 = 2,10$ (мг) или $1,17 \cdot 10^{-4}$ моль.

Масса твердого остатка в обоих случаях практически одинакова и составляет в среднем 4,331 мг. Если принять, что потеря веса при температурах выше 530°C связана с выделением CO_2 , то окажется, что CO_2 выделяется практически вдвое меньше, чем при микроанализе: 3,399 мг и 6,813 мг, соответственно, $7,72 \cdot 10^{-5}$ и $1,54 \cdot 10^{-4}$ моль. Вероятнее всего при температурах $200-530^\circ\text{C}$ выделяется газ, содержащий углерод и не содержащий водорода. Напомним, что количество воды, выделившееся в обоих случаях одинаково. Это может быть только CO , который в процессе микроанализа количественно окисляется до CO_2 и поглощается аскаритом. Тогда количество вещества CO в пересчете на навеску 12 мг будет равно: $(2,163:28) \cdot 0,001 = 7,72 \cdot 10^{-5}$ (моль).

Таким образом, получаем, что при нагревании исходного вещества в пересчете на навеску 12 мг выделяется $1,17 \cdot 10^{-4}$ моль H_2O ; $7,72 \cdot 10^{-5}$ моль CO и $7,72 \cdot 10^{-5}$ моль CO_2 .

2. Термическое разложение, при котором на моль исходного вещества выделяется моль CO и моль CO_2 , характерно для оксалатов металлов. Тогда молярная масса исходного соединения будет равна: $12 \cdot 10^{-3} : 7,72 \cdot 10^{-5} = 155$ (г/моль). Кроме того, 1 моль оксалата содержит: $1,17 \cdot 10^{-4} : 7,72 \cdot 10^{-5} = 1,5$ (моль) H_2O . Т.е., формула оксалата: $\text{MC}_2\text{O}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$. Молярная масса оксалата равна 155 г/моль. Тогда молярная масса металла равна 40 г/моль - кальций и окончательная формула оксалата: $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$. Учитывая, что исходное вещество двухфазное и содержание фаз примерно одинаково, исходный порошок представляет собой смесь моногидрата и дигидрата оксалата кальция: $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, содержащихся в примерно равных количествах.

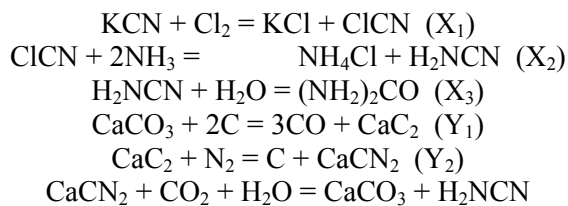
3. При нагревании образца происходят следующие процессы:

Интервал температур, $^\circ\text{C}$	Реакция
20-200	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O} = \text{CaC}_2\text{O}_4 + 1,5\text{H}_2\text{O}$
200-530	$\text{CaC}_2\text{O}_4 = \text{CaCO}_3 + \text{CO}$
выше 530	$\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$

P.S. Соединения такого состава встречаются в отложениях в виде камней в почках у людей.

Задача 6 (автор А. И. Жиров).

1.

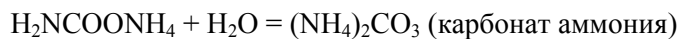


2. X_1 - ClCN : хлорциан (псевдогалоген), хлорангидрид циановой кислоты, хлорангидрид нитрила угольной кислоты.

X_2 - H_2NCN : цианамид, амид циановой кислоты, амид нитрила угольной кислоты.

3. $2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 = (\text{NH}_2)_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ (при нагревании и высоком давлении)

4. $(\text{NH}_2)_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{NCOONH}_4$ (карбамат аммония, карбаминовокислый аммоний)

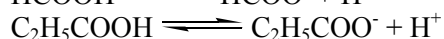
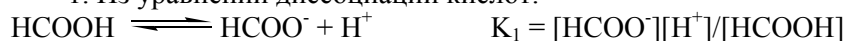


Дальнейшее нагревание может привести к разложению карбоната аммония:



Задача 7 (автор Ю. Н. Медведев).

1. Из уравнений диссоциации кислот:



$$K_2 = [\text{C}_2\text{H}_5\text{СОО}^-][\text{H}^+]/[\text{C}_2\text{H}_5\text{СООН}]$$

следует, что $[\text{H}^+] = [\text{НСОО}^-] + [\text{C}_2\text{H}_5\text{СОО}^-]$.

Подставляя сюда $[\text{НСОО}^-]$ и $[\text{C}_2\text{H}_5\text{СОО}^-]$, выраженные из констант кислотности:

$$[\text{H}^+] = K_1 \cdot [\text{НСООН}]/[\text{H}^+] + K_2 \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{СООН}]/[\text{H}^+].$$

Поскольку кислоты слабы, можно заменить равновесные концентрации на исходные, которые по условию равны $c = v/V = 0,3/1,5 = 0,2 \text{ М}$; $[\text{H}^+]^2 = K_1 \cdot c + K_2 \cdot c$, откуда $[\text{H}^+]^2 = 0,2(K_1 + K_2)$;

$$[\text{H}^+] = \{0,2(1,77 \cdot 10^{-4} + 1,34 \cdot 10^{-5})\}^{1/2} = 6,17 \cdot 10^{-3} \text{ М}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 2,21$$

2. В исходных растворах $[\text{H}^+] = (K \cdot c_0)^{1/2}$ (это следует из закона разведения В.Оствальда).

$$\text{Для муравьиной кислоты } c_0 = [\text{H}^+]^2/K_1 = (6,17 \cdot 10^{-3})^2/1,77 \cdot 10^{-4} =$$

$$= 0,215 \text{ М.}$$

$$\text{Для пропионовой кислоты } c_0 = (6,17 \cdot 10^{-3})^2/1,34 \cdot 10^{-5} = 2,841 \text{ М.}$$

3. Для приготовления смеси было взято V л муравьиной кислоты $(1,5-V)$ л пропионовой. По условию $V(\text{НСООН}) = v/c = 0,3/0,215 = 1395 \text{ мл}$. Тогда $V(\text{C}_2\text{H}_5\text{СООН}) = 1500 - 1395 = 105 \text{ мл}$.

$$4. \text{ До смешения } \alpha = \sqrt{K/c}.$$

$$\alpha(\text{НСООН}) = (1,77 \cdot 10^{-4}/0,215)^{1/2} = 2,87\%$$

$$\alpha(\text{C}_2\text{H}_5\text{СООН}) = (1,34 \cdot 10^{-5}/2,841)^{1/2} = 0,22\%$$

После смешения степень диссоциации можно найти как отношение вида:

$$\alpha = [\text{An}^-]/c_0.$$

Поскольку $[\text{An}^-] = K[\text{НА}]/[\text{H}^+] = K \cdot c_0/[\text{H}^+]$, то $\alpha = K/[\text{H}^+]$.

$$\alpha(\text{НСООН}) = 1,77 \cdot 10^{-4}/6,17 \cdot 10^{-3} = 2,87\%$$

$$\alpha(\text{C}_2\text{H}_5\text{СООН}) = 1,34 \cdot 10^{-5}/6,17 \cdot 10^{-3} = 0,22\%$$

Степень диссоциации не изменилась, поскольку не изменилась величина pH.

5. Удвоению степени диссоциации отвечает $\alpha = 2,87 \cdot 2 = 5,74\%$.

$$\alpha = K/[\text{H}^+], \text{ откуда } [\text{H}^+] = K/\alpha = 1,77 \cdot 10^{-4}/0,0574 = 3,08 \cdot 10^{-3} \text{ М.}$$

Поскольку $[\text{H}^+]^2 = c(K_1 + K_2)$, то $c = [\text{H}^+]^2/(K_1 + K_2) =$

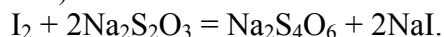
$$= (3,08 \cdot 10^{-3})^2/(1,77 \cdot 10^{-4} + 1,34 \cdot 10^{-5}) = 0,050 \text{ М;}$$

$$c = v/V, \quad V = v/c = 0,3/0,050 = 6 \text{ л.}$$

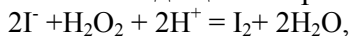
Отсюда объем добавленной воды $V(\text{H}_2\text{O}) = 6 - 1,5 = 4,5 \text{ л}$.

Задача 8 (автор А. А. Зайцев).

Окрашенные растворы соединений **II** – **IV**, титруемые раствором тиосульфата натрия, скорее всего, содержат иод (точнее, полииодид-ионы):



Выделение иода при действии на оттитрованные растворы кислого раствора перекиси водорода совершенно понятно – перекись окисляет находящиеся в растворе иодид-ионы:



однако объемы растворов тиосульфата натрия в этом случае больше (иод также выделяется и при действии перекиси на раствор соединения **I**), что говорит о том, что иодид-ионов во втором случае больше. Это, должно быть, связано с тем, что ионы I^- входят в состав соединений **I** – **IV**.

Рассчитаем соотношение объемов растворов тиосульфата натрия для второго и первого титрований для соединений **II** – **IV**:

Соединение	$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)_2 / V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)_1$
II	3:2
III	4:3
IV	5:4

Итак, соединения **II** – **IV**, скорее всего содержат в своем составе иодид ионы и атомы “активного” иода, т.е. иода, формально находящегося в степени окисления 0. причем их соотношение для указанных соединений равно 1:2, 1:3 и 1:4, соответственно. Соединение **I** “активных” атомов иода не содержит.

Скорее всего речь идет о полииодидах одного и того же металла $\text{Al}_n \cdot m_i \text{I}_2$, причем **I** – просто иодид ($m_i=0$).

Так как массы навесок взятых веществ одинаковы, можно рассчитать соотношение молярных масс.

Пусть x – масса навески, а M_i ($i = \text{I, II, III, IV}$) – молярные массы веществ **I** – **IV**. Тогда $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)_2(\text{I}) = nx/M_1$ и $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)_2(i) = (n+2m_i)/M_i$. Имеем:

$$\frac{M_i}{M_1} = \frac{(n+2m_i)V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)_2(i)}{nV(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)_2(\text{I})} = \frac{(n+2m_i)V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)_2(i)}{nV(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)_2(\text{I})}$$

Учтем также тот факт, что n и m_i однозначно друг с другом связаны:

Соединение	m_i			
	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=4$
II	1	2	3	4
III	1,5	3	4,5	6
IV	2	4	6	8

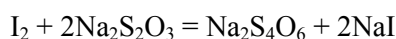
Во всех трех случаях, очевидно, получаем одно и тоже соотношение молярных масс:

$$\text{I:II:III:IV} = 1:1,974:2,464:2,962.$$

Проведя расчеты для любого из m_i и всех n , выясняем, что подходит только $n=1$ и $A = 133,7$, что соответствует цезию. Итак,

I – CsI , **II** – CsI_3 , **III** – CsI_4 (Cs_2I_8), **IV** – CsI_5 .

2.



3. Масса навески равна: $x = 260,7 \cdot 10^{-3} \cdot 0,05 = 0,1 \text{ г.}$

4.

