

Задача 1. (автор Медведев Ю.Н.)

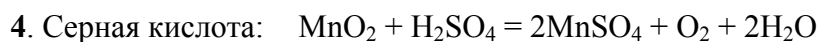
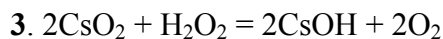
1. Кислород O_2 .

2. Из закона эквивалентов следует:

$$m(Cs)/\mathcal{E}(Cs) = m(A)/\mathcal{E}(A), \quad \mathcal{E}(A) = 133 \times 19,39:80,61 = 32 \text{ (г/моль)}$$

$$m(H)/\mathcal{E}(H) = m(A)/\mathcal{E}(A), \quad \mathcal{E}(A) = 1 \times 94,12:5,88 = 16 \text{ (г/моль)}$$

Эквивалентные массы 32 и 16 г/моль могут, конечно же, отвечать элементу сере, например в соединениях Cs_2S_2 и H_2S . Однако это противоречит указанию на газообразность простого вещества. А может ли кислород, для которого обычно эквивалентная масса равна 8 г/моль, проявлять другие эквивалентные массы? Оказывается, может. Первое соединение — надпероксид цезия CsO_2 , второе — пероксид водорода H_2O_2 .



5. Оксиды: MnO_2 ; NiO_2 ; TcO_2 ; ReO_2 . В оксидах - кислород (–2)

Пероксиды: CaO_2 ; BaO_2 ; MgO_2 . В пероксидах - кислород (–1).

Задача 2. (автор Еремин В.В.)

1. s -орбиталь: $l = 0$, $s = 1/2$, $m_s = \pm 1/2$. На каждой орбитали могут находиться два электрона с разными значениями m_s .

p -орбиталь: $l = 1$, $s = 1$, $m_s = 0, \pm 1$. На каждой орбитали могут находиться три электрона с разными значениями m_s .

d -орбиталь: $l = 2$, $s = 3/2$, $m_s = \pm 1/2, \pm 3/2$. На каждой орбитали могут находиться четыре электрона с разными значениями m_s .

2. Во втором периоде заполняются $2s$ и $2p$ -оболочки. Первая содержит одну орбиталь, вторая - три орбитали (по три электрона). Общее число элементов: $1 \times 2 + 3 \times 3 = 11$.

3. Щелочные металлы, как и в нашей Вселенной, содержат один электрон на валентной s -орбитали. Электронная конфигурация - ns^1 . Галогенам не хватает одного электрона до полностью заполненной валентной p -оболочки (3 орбитали по 3 электрона). Электронная конфигурация - $ns^2 np^8$. Максимальная степень окисления галогенов соответствует удалению всех десяти валентных электронов и равна +10.

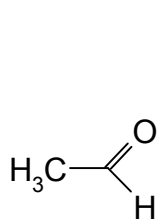
4. Электронная конфигурация 6-го элемента - такая же, как и в нашей Вселенной: $1s^2 2s^2 2p^2$. На внешнем уровне находится четыре электрона. Для завершения этого уровня не хватает семи электронов, которые могут быть взяты у атомов водорода. Формула водородного соединения: ЭН_7 .

5. Первые десять элементов имеют такую же конфигурацию, как и в нашей Вселенной. Электронная конфигурация 11-го элемента: $1s^2 2s^2 2p^7$.

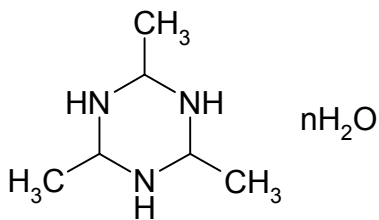
6. Квантовое уравнение движения электрона в нашей Вселенной называют уравнением Шредингера.

Задача 3. (автор Язев О. В.)

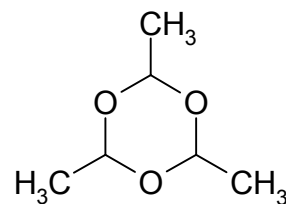
1.



I (ацетальдегид)

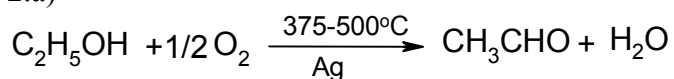


II

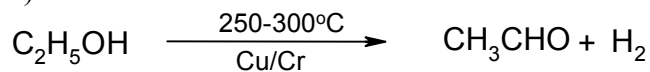


III (паральдегид)

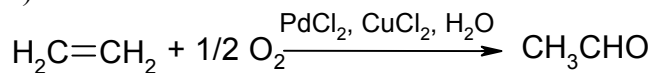
2. а)



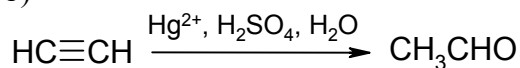
б)



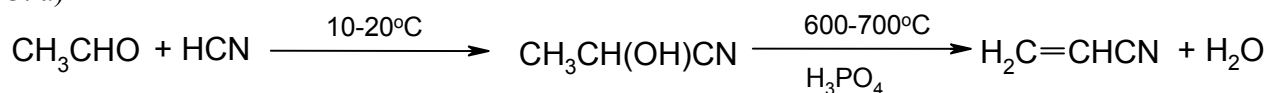
в)



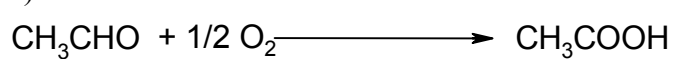
г)



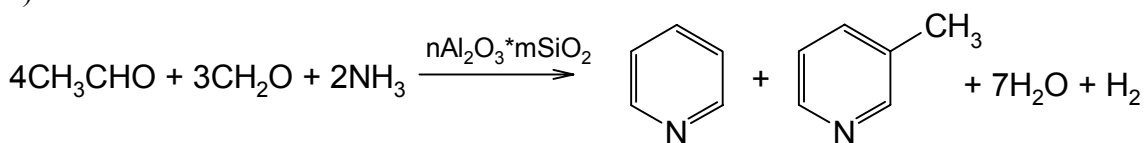
3. а)



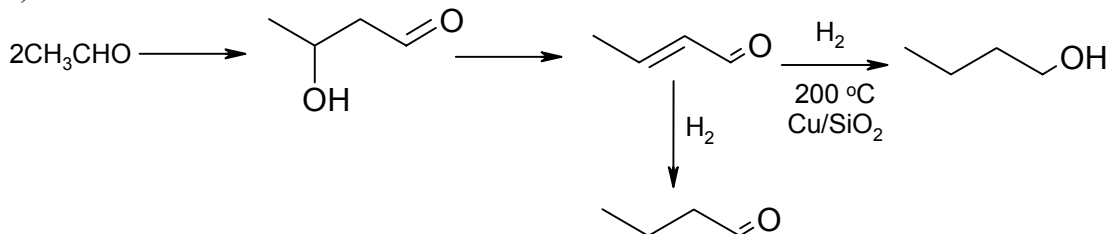
б)



в)



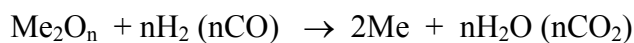
г)



Задача 4. (автор Предеус А.В.)

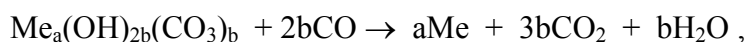
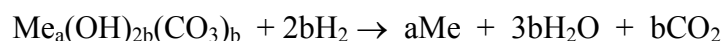


2. Количества воды и CO_2 : $\nu(\text{CO}_2) = \nu(\text{H}_2\text{O}) = 0.1011$ моль; первое предположение - оксид металла:

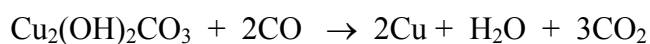
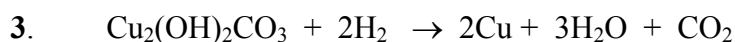


$M(\text{Me}) = 4.285 / (2 \cdot 0.1011 / n) = 21.2n$. Перебирая n , не находим приемлемых вариантов Me .

Рассмотрим другие варианты. Вещество может представлять собой гидроксид, карбонат, или основной карбонат металла. Возможно только последнее, так как количества CO_2 и H_2O одинаковы. Общий вид реакций:



откуда получаем $M(\text{Me}) = 4.285 / (0.1011a / 3b) = 127 (b/a)$. При $b = 1$, $a = 2$ получаем $M(\text{Me}) = 63.5$, $\text{Me} - \text{Cu}$, вещество - $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (малахит). Перебор других вариантов не дает приемлемого решения.



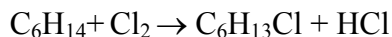
Задача 5. (авторы Чуранов С.С., Белых З.Д.)

1,2. Молекулярная масса соединений **B** и **C** с общей формулой $C_xH_yCl_z$

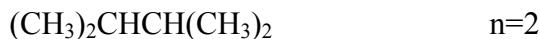
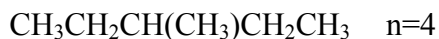
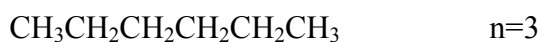
$$M = 12x + y + 35.5z = 35.5z / 0.295 = 120.3$$

При $z=1$ из выражения $12x + y = 85$ получается $x=6$, $y=13$.

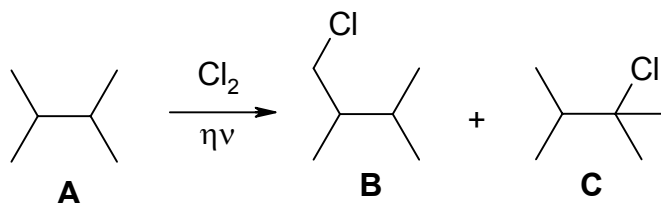
Молекулярные формулы соединений **B** и **C** $C_6H_{13}Cl$, и они были получены при свободнорадикальном хлорировании одного из изомеров гексана C_6H_{14} :



Существует 5 изомерных углеводородов состава C_6H_{14} , каждый из которых может при хлорировании дать n изомерных моноклорпроизводных:



Следовательно, **A** представляет собой 2,3-диметилбутан (диизопропил), который образует смесь 1-хлор- и 2-хлор-2,3-диметилбутанов:

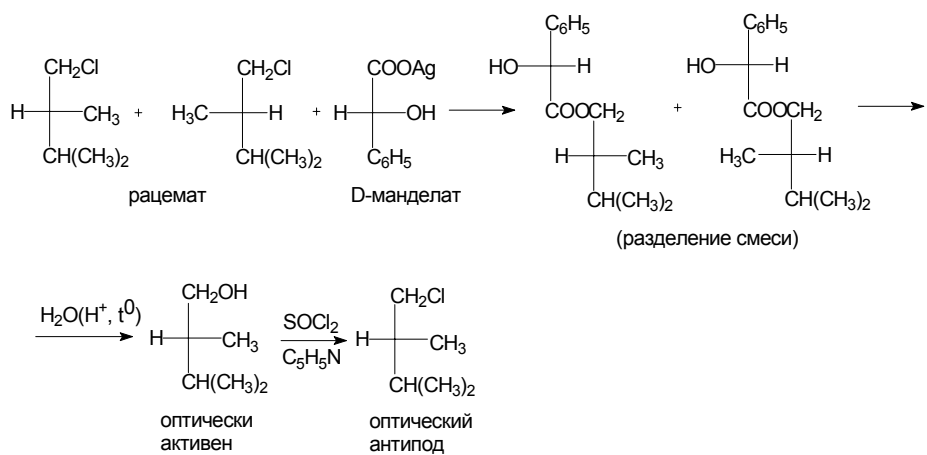


2. Соотношение количеств **B** и **C** в смеси определяется вероятностным фактором (числом связей C–H, которые подвергаются атаке атомом хлора) и энергетическим фактором (относительные скорости замещения):

$$n(B)/n(C) = 6v_1/v_3 = 6v_1/5v_1 = 6:5 = 1,2:1$$

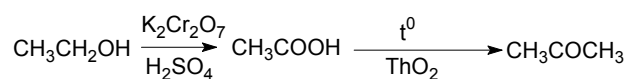
3. В структурах **A** и **C** отсутствуют хиральные центры, и они не могут иметь стереоизомеров. В структуре **B** имеется асимметрический атом углерода, и вещество **B**, образовавшееся при хлорировании, является рацематом - смесью равных количеств двух оптических антиподов.

4. Свойства зеркальных антиподов в ахиральном окружении. Для разделения рацемата необходимо реакцией с хиральным реагентом превратить его в смесь диастереоизомеров, отличающихся по физическим свойствам. Смесью диастереоизомеров можно разделить физическими методами (перегонка, кристаллизация, вымораживание, и т.д.) и из полученных оптически активных диастереоизомеров регенерировать уже оптически активные (зеркальные) антиподы. В качестве расщепляющих реагентов можно использовать природные хиральные кислоты (D-винную, D-яблочную, D-миндальную) или их производные, например:

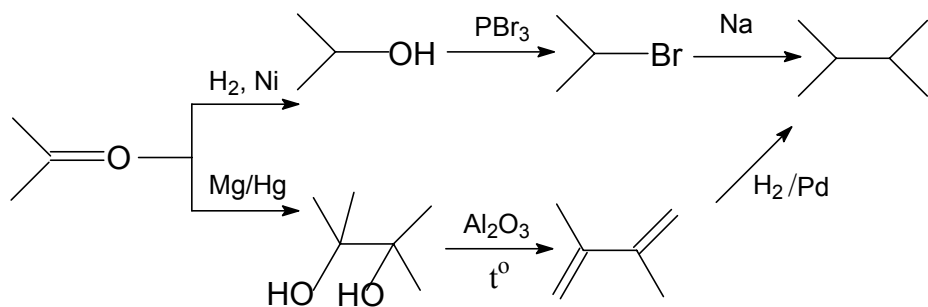


(для второго диастереоизомера аналогично).

5. Кратчайший путь синтеза диизопропила из этанола (5 стадий) включает кетонизацию уксусной кислоты с образованием ацетона:

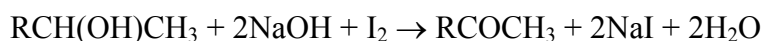


Далее возможны несколько путей, например:

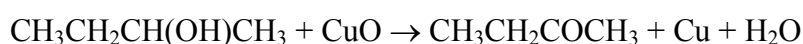


Задача 6. (автор Калугин С.Н.).

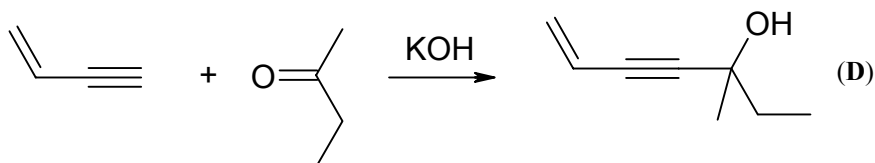
В соединении **B** на один атом иода приходится $M = 127 \cdot 0.033 / 0.967 = 4.33$ у.е., и только при наличии трех атомов иода эта величина превышает атомную массу углерода $M(C+H) = 4.33 \cdot 3 = 13$, что соответствует формуле CHI_3 (иодоформа) (**B**). Галоформную реакцию дают соединения с группировками $RCH(OH)CH_3$ и $RCOCH_3$:



Следовательно, из 7 возможных изомеров состава $C_4H_{10}O$ (4 спирта и 3 простых эфира) только бутанол-2 дает галоформную реакцию. Бутанол-2 (**A**) при окислении образующимся на поверхности меди оксидом образует кетон - бутанон-2 (**C**):



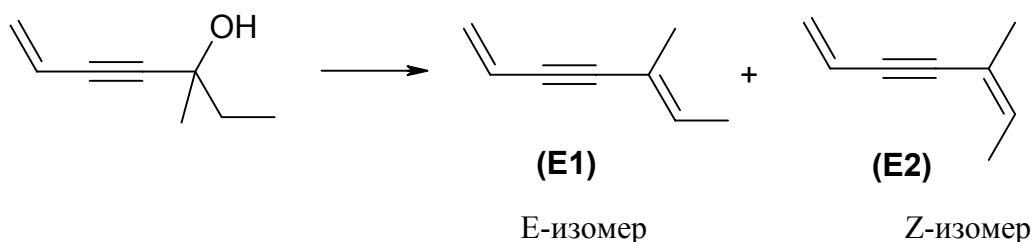
Карбонильные соединения в присутствии сильных оснований присоединяют терминальные ацетилены (реакция Фаворского):



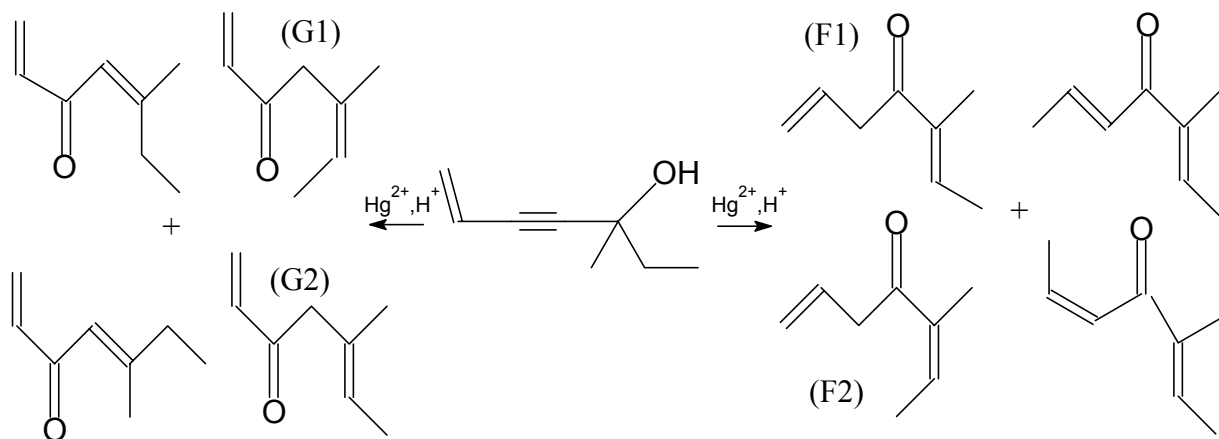
D – третичный спирт 3-метилгептен-6-ин-4-ол-3.

Соли ртути в кислых растворах являются катализаторами гидратации алкинов (реакция Кучерова). Серная кислоты является катализатором процессов гидратации-дегидратации (образование алкенов, спиртов и простых эфиров).

Превращение **D** в **E** сопровождается потерей молекулы воды по правилу Зайцева и приводит к образованию алкадиенина с сопряженными связями. **E** – 3-метилгептадиен-2,6-ин-4. Это соединение может существовать в форме геометрических изомеров (цис-транс или E-Z):



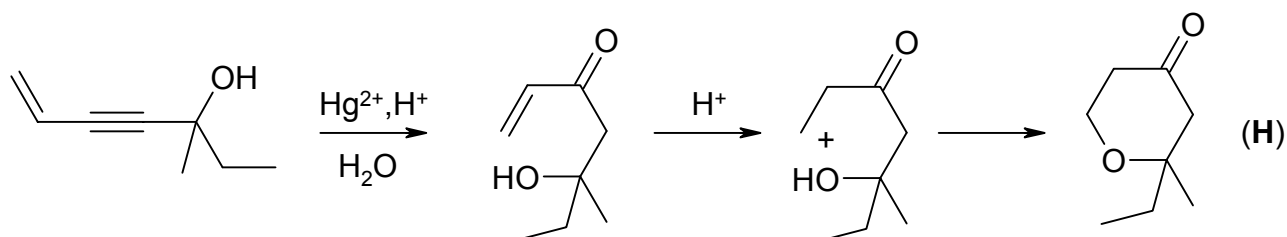
Состав веществ **D**, **F** и **G** одинаковый. Формально можно подумать об изомеризации **D**, однако соль ртути катализирует реакцию гидратации, а серная кислота может вызвать дегидратацию третичного спирта. Дегидратация должна привести к возникновению группировки $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_3$ (правило Зайцева). Гидратация $\text{C}\equiv\text{C}$ -связи в присутствии катализатора протекает по обоим возможным направлениям:



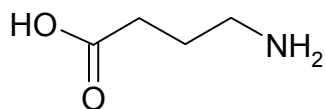
G – 3-метилгептадиен-2,6-он-4 (**Z-E** изомеры) **F** – 5-метилгептадиен-1,5-он-3 (**Z-E** изомеры)

Гипотеза о ступенчатом протекании процесса с первоначальным образованием кетоспирта и его последующей дегидратацией позволяет расшифровать структуру **H**.

Формально превращение **D** в **H** отвечает присоединению воды, однако в ИК-спектре **H** отсутствует характерное поглощение групп OH ($3100-3300\text{ см}^{-1}$). Можно предположить, что промежуточно образуется кетоспирт **Z**, в котором винильная группа активирована карбонильной группой. Катализируемая кислотой циклизация приводит к образованию **H**, структура которого соответствует приведенному ИК спектру.

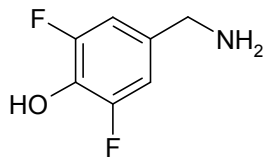


Задача 7. (автор Ткаченко С.Е.)

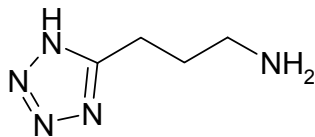


1. Гамма-аминомасляная кислота (ГАМК):

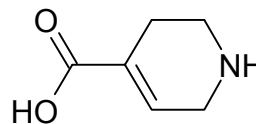
2. Биоизостерными по отношению к гамма-аминомасляной кислоте являются структуры **A**, **C** и **F**:



A



C

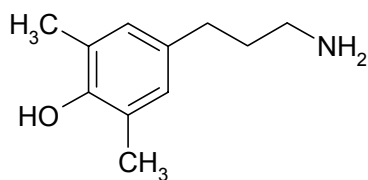


F

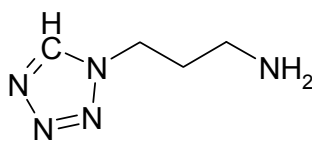
Структура A представляет собой биоизостерный аналог ГАМК, поскольку амино-группа и фенольный гидроксил находятся на расстоянии, подобном расстоянию между амино-группой и карбоксилем в ГАМК. Кроме того, 2,6-дифторфенол обладает свойствами сильной кислоты, подобной карбоновым кислотам.

Структура C - биоизостер ГАМК. Такой тетразол - довольно сильная кислота.

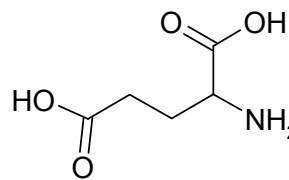
Структура F - изогувацин - биоизостер ГАМК. Является сильным агонистом ГАМК-рецепторов. Расстояние между функциональными группами и их кислотно-основные свойства в ГАМК и изогувацине практически одинаковые. Изогувацин представляет собой так называемый «конформационно закрепленный» аналог ГАМК.



B



D



E

3. **Структура B** - не биоизостер ГАМК. Различаются расстояния между функциональными группами. Кроме того, 2,6-диметилфенол значительно уступает по кислотности карбоновым кислотам.

Структура D - не биоизостер ГАМК. Такой тетразол совершенно лишен кислотных свойств.

Структура E - глутаминовая кислота - не биоизостер ГАМК. Очень сильно различаются основности амино-групп в этих аминокислотах. Более того, глутаминовая кислота играет в организме роль, противоположную ГАМК. ГАМК - основной эндогенный центральный тормозной медиатор. Глутаминовая кислота является возбуждающим нейромедиатором.

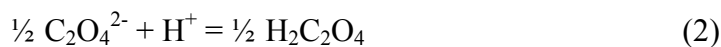
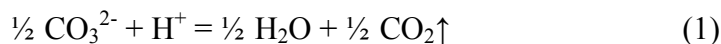
4. Атомы фтора обладают отрицательным индуктивным эффектом, а метильные группы положительным, следовательно в соединении **B** кислотность фенольной группы будет понижена

(более слабая кислота), по сравнению с фенолом, а в соединении **A** повышена (более сильная кислота).

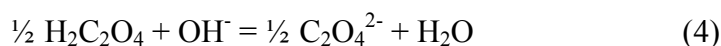
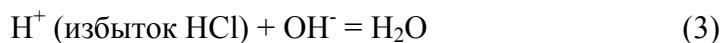
Задача 8. (автор Гармаш А. В.)

1. Первое титрование:

а) кипячение с HCl:

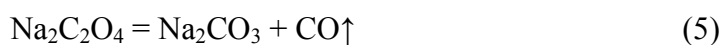


б) собственно титрование:

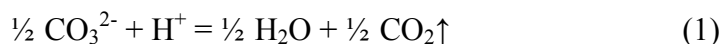


Второе титрование:

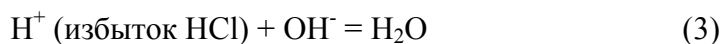
а) прокаливании смеси:



б) кипячение с HCl:



в) собственно титрование:



2. Первое титрование:

Исходное количество HCl равно

$$n_0 = 20.00 \cdot 0.2000 = 4.0000 \text{ ммоль}$$

После кипячения остался в сумме – избыток HCl и $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

$$n_1 = 8.24 \cdot 0.1016 = 0.8372 \text{ ммоль}$$

Количество $\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3$ в навеске $m = 0.7371 \text{ г}$ равно

$$n_2 = 4.0000 - 0.8372 = 3.1628 \text{ ммоль}$$

а массовая доля

$$\omega (\text{Na}_2\text{CO}_3) = n_2 \cdot \frac{1}{2} M_r(\text{Na}_2\text{CO}_3) / m = 3.1628 \cdot 10^{-3} \cdot 0.5 \cdot 105.99 / 0.7371 = 0.2274 (22.74\%)$$

Второе титрование.

Исходное количество HCl равно

$$n_0 = 50.00 \cdot 0.2000 = 10.0000 \text{ ммоль}$$

После кипячения остался избыток HCl

$$n_1 = 14.72 \cdot 0.1016 = 1.4956 \text{ ммоль}$$

Суммарное количество $\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3 + \frac{1}{2} \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в навеске $m = 0.6418 \text{ г}$ равно

$$n_2 = 10.0000 - 1.4956 = 8.5044 \text{ ммоль}$$

Из них количество $\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3$ составляет

$$n_3 = m \cdot \omega (\text{Na}_2\text{CO}_3) / (\frac{1}{2} M_r(\text{Na}_2\text{CO}_3)) = 0.6418 \cdot 0.2274 / (0.5 \cdot 105.99) = 2.7539 \cdot 10^{-3} \text{ моль} = 2.7539 \text{ ммоль}.$$

Отсюда количество $\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ равно

$$n_4 = 8.5044 - 2.7539 = 5.7505 \text{ ммоль},$$

а массовая доля

$$\omega(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = n_4 \cdot \frac{1}{2} M_r(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) / m = 5.7505 \cdot 10^{-3} \cdot 0.5 \cdot 134.00 / 0.6418 = 0.6003 \text{ (60.03\%)}.$$

По разности находим массовую долю NaCl, равную

$$\omega(\text{NaCl}) = 17.23\%$$