

ЛІХ МОСКОВСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ ПО ХИМИИ

2002-2003 уч. год

11 класс

*Берем перо, легко наносим знаки
На белый лист уверенной рукой.
Они просты. Понять их может всякий,
Есть сумма правил для игры такой...*
Стихотворение "Буквы" из "Игры в Бисер" Г. Гессе

1. Соединение **A** состава $C_3H_8NO_2Cl$, выделенное из организма животного, обладает оптической активностью. При взаимодействии 1,000 г вещества **A** с раствором 0,3188 г **NaOH** образуется соединение **B**, не содержащее хлора и натрия. Реакция **A** с избытком **NaOH** приводит к образованию вещества **C** состава $C_3H_6NO_2Na$. Определите вещества **A**, **B** и **C**. Приведите тривиальное и номенклатурное название вещества **B**. С чем связана оптическая активность вещества **A**? Изобразите его пространственное строение.

2. Белое твердое вещество **A** растворяется в воде с образованием кислого раствора. При взаимодействии **A** с концентрированной H_2SO_4 происходит выделение газа с молярной массой 20 г/моль, содержащего элемент **X**. Определите вещество **A**, если известно, что массовая доля элемента **X** в нем равна 48,7 %. Почему раствор **A** в воде имеет кислую среду?

3. На нейтрализацию водного раствора, образовавшегося при гидролизе 1,000 г некоторого ангидрида **X**, было израсходовано 22,73 мл одномолярного раствора **NaOH**. Определите строение органического соединения **X** и предложите метод его получения из неорганических веществ.

4. Газ **A** реагирует с газом **B** в соотношении 1:2 с образованием белого кристаллического вещества **C**. При растворении **C** в воде образуется вещество **D**. Взаимодействие раствора 1,00 г **D** с избытком водного раствора $BaCl_2$ приводит к выпадению 2,05 г белого осадка **E**, который при действии **HCl** растворяется с выделением газа **A**. Определите вещества **A**, **B**, **C**, **D** и **E**.

5. Расшифруйте схему превращений органических веществ, если известно, что в каждом из соединений **A**, **D**, **E** и **F** атомы водорода не различимы. Приведите тривиальные названия веществ **A**, **B**, **C**, **D**, **E** и **F**.



6. Неорганические вещества **A** и **B** реагируют в соотношении 1:1 с образованием в качестве единственного продукта вещества **C**, имеющего молярную массу 100 г/моль. При реакции 1 моль **C** с 3 моль **NaOH** образуется 2 моль H_2O и эквимольная смесь двух солей **D** и **E**, молярные массы которых отличаются на 100 г/моль. Определите вещества **A**, **B** и **C**. Ответ подтвердите расчетом.

РЕШЕНИЕ

"...Все видно насквозь.
Для тех, кому не видно..."
А.А. Зайцев
"...I didn't say it would be easy.
I just said it would be the truth..."
Morpheus, The Matrix

1. Обратим внимание на реакцию **A** с избытком **NaOH**. Полученное в ней вещество **C** содержит натрий. Наиболее простой вариант – это натриевая соль карбоновой кислоты, общей формула которой **R-COONa**. Вычтем из молекулярной формулы **C** формулу остатка натриевой соли кислоты **COONa** и получим **R=C₂H₆N**. Перебирая возможные варианты структур, находим единственный, в котором есть асимметрический атом углерода – условие оптической активности соединения. Итак, **C** – это натриевая соль аланина, а **A** (из молекулярной формулы) – гидрохлорид аланина. Поскольку **B** не содержит ни натрия, ни хлора, то это сам аланин (это можно также получить из расчета). Аланин, выделенный из любого животного, может быть только L-конфигурации (бактерии, которые иногда содержат D-аминокислоты, за животных не считаются).

A - Гидрохлорид аланина

B - Аланин (по номенклатуре, например: α-аминопропионовая кислота)

C - Натриевая соль аланина

Оптическая активность возникает вследствие наличия асимметрического атома углерода. Природный изомер – L (S).

2. Газ с молярной массой 20 г/моль существует только один – это **HF** (можно, конечно, предложить еще **NHD₂**, но это слишком хитро). Итак, **A** – некий фторид (предположительно металла, так как он твердый). Пусть **A** имеет формулу вида **M_xF_y**, тогда молярная масса металла равна:

$M(M) = (y \times M(F) / \omega(F) - y \times M(F)) / x$. Перебором целых чисел x и y находим единственное решение $M=Ca$. Однако, **CaF₂** не растворим в воде. Дело в том, что фтор образует еще один класс солей – гидрофториды – соли с анионом **HF₂⁻**, который за счет гидролиза в воде образует кислую среду раствора. Учитывая этот анион, решение – **KHF₂** ($M(Ca)=M(K)+M(H)$).

Элемент **X** - F

Вещество **A** - KHF₂

Раствор имеет кислую реакцию вследствие гидролиза аниона **HF₂⁻**.

3. Предположим, что **X** – ангидрид карбоновой кислоты (другие предположения для большинства школьников не естественны). Общее уравнение гидролиза ангидридов карбоновых кислот:



Отметим, что в большинстве случаев (в школьной программе и на практике) **R=R'**, но это не обязательно. Из уравнения найдем молярную массу **X**:

$$M(X) = (1,000 / 0,02273) \times 2 = 88 \text{ г/моль.}$$

После вычитания молярной массы фрагмента **COOOC** остается:

$M(R+R')=16$, что может соответствовать только **R=H** и **R'=CH₃**. Таким образом, **X** – смешанный ангидрид муравьиной и уксусной кислоты. Один из кратчайших синтезов такой:





X - HC(O)O(O)CCH_3 смешанный ангидрид муравьиной и уксусной кислоты

Синтез может быть любым разумным.

4. Белый осадок **E**, растворяющийся с выделением газа, скорее всего карбонат бария. Рассчитаем отсюда молярную массу **D**:

$$M(\mathbf{D}) = (1,00/2,05) \times M(\text{BaCO}_3) = 96 \text{ г/моль.}$$

Вероятно, что **D** – также некий карбонат (общая формула MCO_3 или M_2CO_3), а реакция, приводящая к выпадению осадка, есть реакция обмена. Найдем молярную массу **M**:

$$M(\mathbf{M}) = 96 - 12 - 3 \times 16 = 36 \text{ (для формулы } \text{MCO}_3\text{)} \text{ или } M(\mathbf{M}) = (96 - 12 - 3 \times 16) / 2 = 18 \text{ (для формулы } \text{M}_2\text{CO}_3\text{)}.$$

При $M(\mathbf{M}) = 18$, $\mathbf{M} = \text{NH}_4^+$ (это можно также заключить из того, что вещество **D** получается из взаимодействия двух газов и воды, поэтому оно вряд ли содержит металл. Одним из наиболее распространенных, не содержащих металл катионов, является NH_4^+). Очевидно, что если $\mathbf{D} = (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, то **A** и **B** это CO_2 и NH_3 соответственно. Вещество **C** можно попытаться отгадать из его состава – $\text{CH}_6\text{N}_2\text{O}_2$. По аналогии с амидами карбоновых кислот, можно предложить формулу $\text{H}_2\text{NCOONH}_4$ – карбамат аммония.

A - CO_2

B - NH_3

C - $\text{NH}_2\text{COONH}_4$

D - $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

E - BaCO_3

5. Реакция с I_2/NaOH используется в органической химии практически только как качественная – иодоформная реакция, отсюда $\mathbf{F} = \text{CHI}_3$ (он образуется в обеих реакциях). В результате этой реакции образуются натриевые соли карбоновых кислоты. При условии эквивалентности всех атомов водорода вещества **A** и **D** могут быть только ацетоном и ацетатом натрия соответственно. Если школьнику не известна реакция ацетона с магнием, можно воспользоваться следующим предположением. Пусть **E** – соль простейшей карбоновой кислоты, содержащей только один тип атомов водорода, но не ацетат и не формиат. Тогда это – $(\text{CH}_3)_3\text{CCOONa}$, а исходное соединение **C** – соответствующий метилкетон - $(\text{CH}_3)_3\text{CCOCH}_3$. Образование этого кетона под действием кислоты – широко известная pinaколиновая перегруппировка.

Таким образом, **B** – это pinaкон – $(\text{CH}_3)_2\text{C(OH)-C(OH)(CH}_3)_2$.

A - ацетон

B - pinaкон

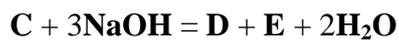
C - pinaколин

D - ацетат натрия

E - пивалоат натрия (натриевая соль триметилуксусной кислоты)

F - иодоформ

6. Запишем уравнения реакций, данные в задаче:



Исходя из имеющихся данных, составим систему уравнений:

$$M(\mathbf{D}) + M(\mathbf{E}) + 2 \times M(\mathbf{H_2O}) - 3 \times M(\mathbf{NaOH}) = 100$$

$$M(\mathbf{D}) - M(\mathbf{E}) = 100$$

Из решения этой системы получаем $M(\mathbf{E})=42$. Из всех солей натрия это может быть только NaF.

Масса аниона во второй соли равна:

$$100 + M(\mathbf{E}) - 2 \times M(\mathbf{Na}) = 96$$

Это хорошо известный анион – SO_4^{2-} . Итак **A** и **B** – это **HF** и **SO₃**, **C** = **HSO₃F**, а **D** и **E** – **NaF** и **Na₂SO₄**.

A и **B** - **SO₃** и **HF**

C = **HSO₃F**

D и **E** = **Na₂SO₄** и **NaF**