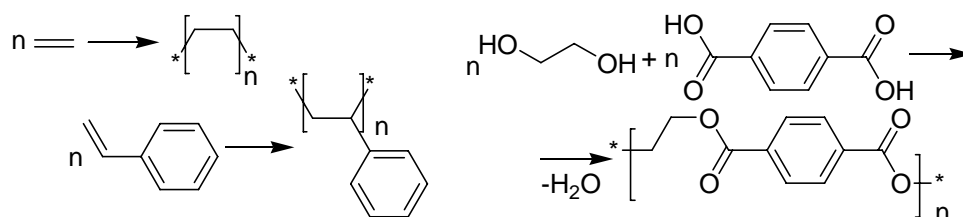


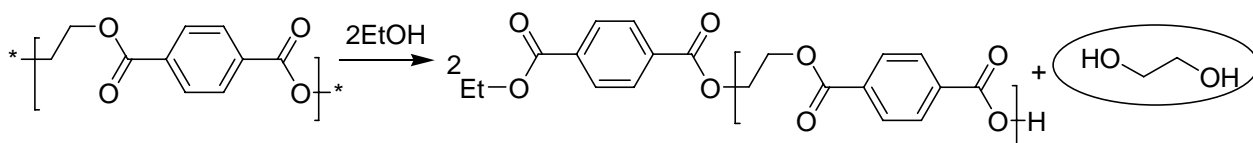
## Задача 1 (авторы Е.А. Карпушкин, А.К. Беркович)

1. **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).

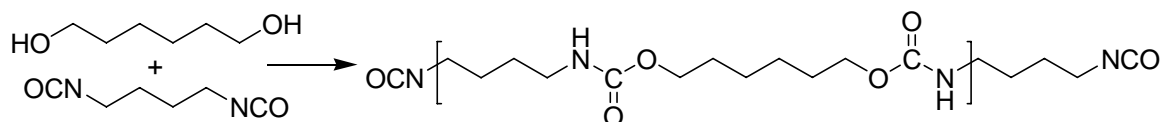


2. Из перечисленных полимеров два содержат ароматические фрагменты – **P2** и **P3**. В то же время **P3** (полиэтилентерефталат) является сложным полиэфиром – из него изготовлена сумка. Полимер – **P2** (полистирол) – фляжка. Полиолефин, из которого был изготовлен плащ, полиэтилен – **P1**. Полиуретан **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)

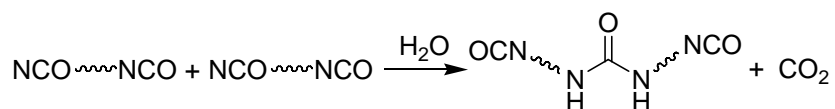
3. В контакте со спиртом может протекать реакция переэтерификации, приводящая к высвобождению токсичного этиленгликоля. Поэтому в ПЭТ тару крепкие спиртные напитки не разливают, а используют стеклянную или поликарбонатную посуду (1 балл за уравнение реакции, 0.75 балла за этиленгликоль, всего 1.75 балла).



4. 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):

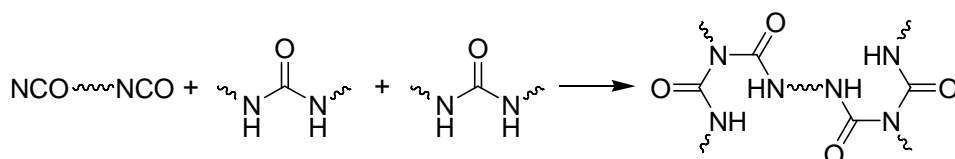


5. В присутствии воды при нагревании концевые изоцианатные группы полимера частично гидролизуются до остатков карбаминовой кислоты  $\text{NHCOOH}$ , которые декарбоксилируются с образованием аминогрупп, которые, в свою очередь, реагируют с оставшимися изоцианатными с образованием мочевиновых фрагментов. 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  $\text{CO}_2$ , принимается и просто декарбоксилирование карбаминной кислоты без последующей конденсации).

6. 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  $\text{NHCONH}$ , связываются между собой, образуя сшивку (1 балл за правильную схему реакции):



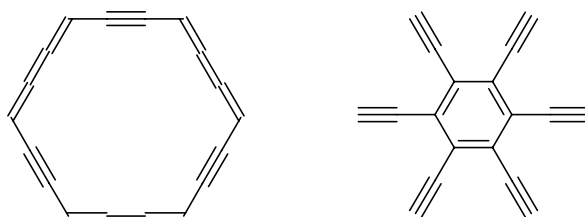
7. Давление химика на подошву ботинок:  $P = 70 \cdot 9.8 / (200 \cdot 0.0001) = 34300 \text{ Па}$  (мы используем площадь одной подошвы, так как при ходьбе одна нога находится в воздухе). С учетом этого долговечность подошвы выразится как

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

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).

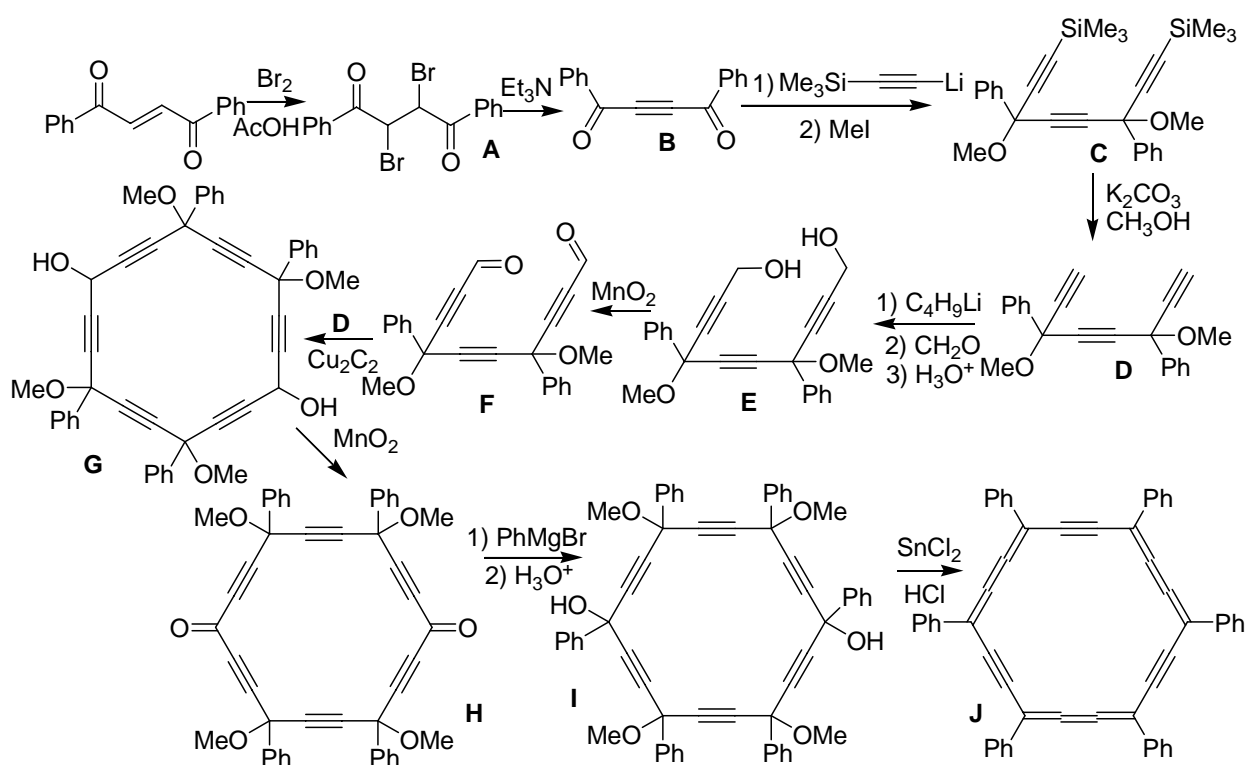
## Задача 2 (автор Д.В. Кандаскалов)

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



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

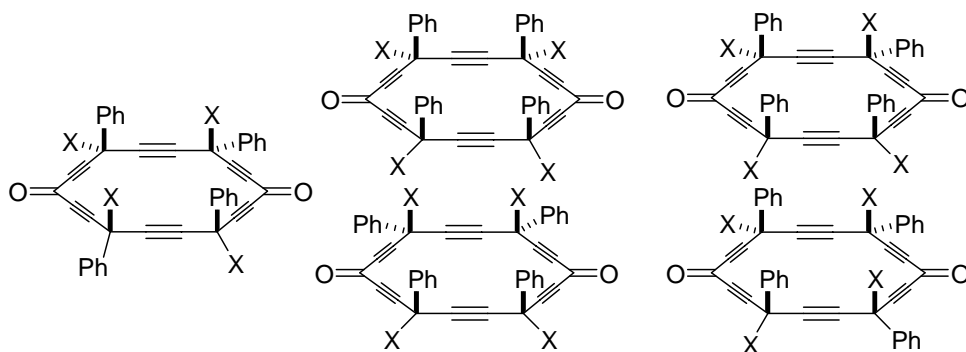
3. Первые две стадии синтеза – бромирование двойной связи (дибромид **A**) и последующее отщепление двух молекул HBr с получением **B** ( $C_{16}H_{10}O_2$ ). Этот diketон последовательно обрабатывали ацетиленидом лития и метилиодидом с образованием **C**. Поскольку соединение **E**, полученное из **C**, имеет формулу  $C_{24}H_{22}O_4$ , можно сделать вывод, что **E**: а) не содержит триметилсилильную 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 алколят-ионов. Удаление силильных групп, согласно схеме, может пройти только на стадии **C** → **D**. При этом образуется диацетилен **D** с молекулярной формулой  $C_{22}H_{18}O_2$ . 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** ( $C_{24}H_{22}O_4$ ). Окисление фрагмента пропаргилового спирта оксидом марганца(IV) дает диальдегид **F**. Далее **F** ( $C_{24}H_{18}O_4$ ) взаимодействует с **D** ( $C_{22}H_{18}O_2$ ) с последующим образованием **H** ( $C_{46}H_{32}O_6$ ). Можно сделать вывод, что происходит взаимодействие реагентов в соотношении 1:1 с образованием циклического (на следующих стадиях циклизация

невозможна) диола **G** с формулой  $C_{46}H_{36}O_6$ , 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  $C_{54}H_{30}$  (10 структур по 0.75 балла, всего 7.5 баллов).

4. **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)

1. а) В 100 г раствора содержится 12 г  $NaOH$ , следовательно 0.3 моль  $NaOH$  содержится в 88 г воды и моляльность  $m = 0.3 / 0.088 = 3.41$  моль/кг (0.5 балла).

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

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

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

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

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

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

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

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

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

температура плавления сплава ниже  $25^{\circ}\text{C}$ , если массовая доля галлия находится в интервале  $[0.145; 0.945]$  (всего 2 балла).

4. Подставляя в формулу температуру плавления и удельную теплоту плавления

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

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

$\omega_A = 0.630$ ,  $T = T_A - K_A m_B$ ,  $m_B = \frac{\omega_B}{\omega_A M_B} = \frac{0.587}{M_B}$  (1 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**:  $\omega_A = 0.441$ ,  $m_A = \frac{\omega_A}{\omega_B M_A} = \frac{0.587}{M_A}$ .

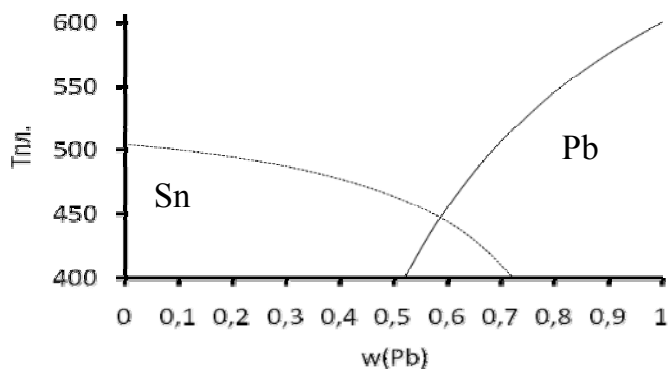
Решим уравнение и определим металл **A**:  $473 = 504.9 - 20.4 \cdot 0.789 / M_A$ . Получаем  $M_A = 0.207 \text{ кг}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Это свинец (Pb) (0.5 балла). Таким образом, **A** – свинец, **B** – олово (всего 3 балла).

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

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

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

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):

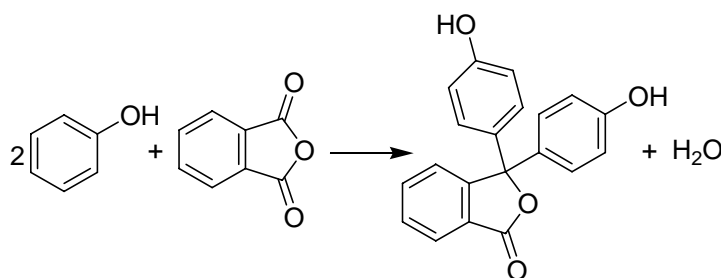
$$600.6 - 217.4 \frac{1-\omega}{\omega} = 504.9 - 40.54 \frac{\omega}{1-\omega}; 272.6\omega^2 - 530.5\omega + 217.4 = 0; \omega = 0.586$$

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

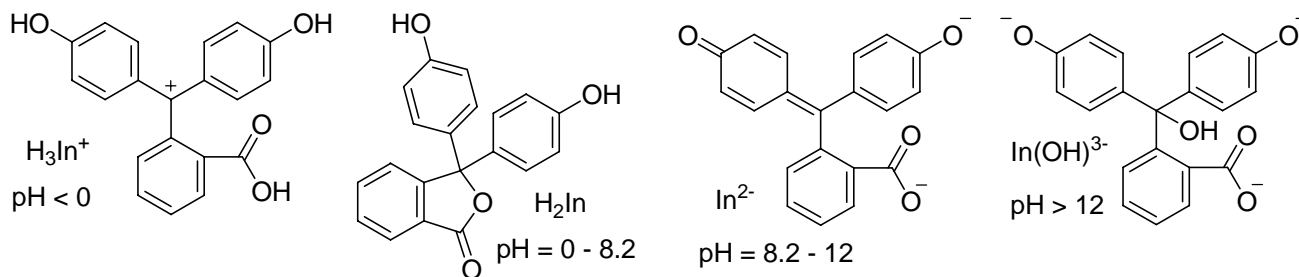
6. Минимальную температуру можно найти, подставив значение массовой доли свинца, полученное в пункте 4 в любую из формул (3), (4). В результате получим  $T = 447 \text{ K} = 174^\circ\text{C}$  (0.5 балла).

### Задача 4 (автор П.А. Кебец)

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



2. 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):



3. 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).

4. 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):

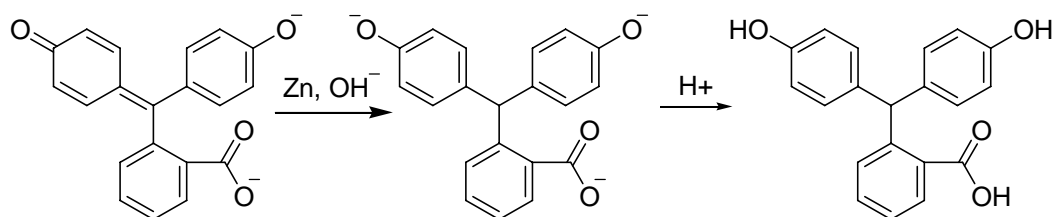


Если принять за  $x$  количество ионов  $\text{CO}_3^{2-}$ , а за  $y$  – количество  $\text{HCO}_3^-$ , то на титрование карбоната до  $\text{CO}_2$  пойдет  $2x$  моль кислоты, на титрование гидрокарбоната до  $\text{CO}_2$  –  $y$  моль кислоты, а на титрование карбоната до гидрокарбоната –  $x$ . Учитывая, что на титрование карбоната до гидрокарбоната затрачено в 3 раза меньше кислоты, чем на титрование смеси карбоната и гидрокарбоната до  $\text{CO}_2$ , получаем:

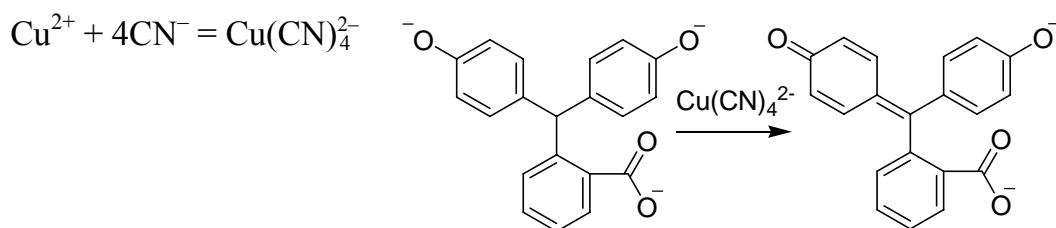
$$3x = 2x + y, \quad \text{или} \quad y = x,$$

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

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



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

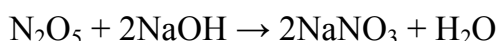
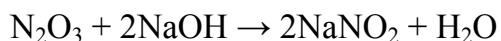


### Задача 5 (автор С.А. Серяков)

1. (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	$\text{N}_2\text{O}$	$\text{NO}$	$\text{N}_2\text{O}_3$	$\text{N}_2\text{O}_4$	$\text{N}_2\text{O}_5$
реакция с NaOH	—	—	+	+	+

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



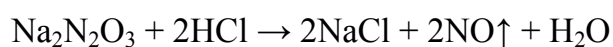
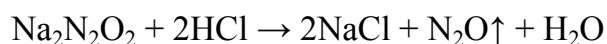
2. Продукты приведенных выше превращений отвечают азотистой  $\text{HNO}_2$  и азотной  $\text{HNO}_3$  кислотам (по 0.25 балла).

3. Несолеобразующие оксиды:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{SiO}$  (по 0.5 балла, всего 1 балл).

4. 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 гидросиламине 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  $\text{N}_2\text{O}$ , аналогичные расчеты для пары веществ гидросиламин – этилнитрат приводят к степени окисления азота в  $\text{NO}$   $+2$ . 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 гидросиламина нужно отнять три атома водорода: трудно себе представить, что ионы натрия смогут одновременно заместить водород  $\text{OH}$ -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  $\text{H}$ - при  $\text{OH}$ -группе и  $\text{C}_2\text{H}_5$ - сложноэфирной группировки. Синтез веществ (по 0.75 балла):



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

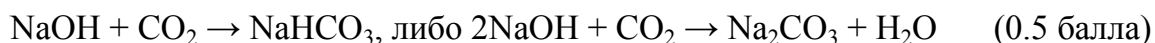


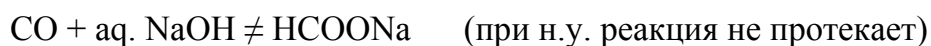
5. Структуры анионов гипонитрита натрия ( $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$ ) и соли Анджели ( $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_3$ ):



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

6. Из приведенного в п. 3 перечня несолеобразующих оксидов подходит только  $\text{CO}$  (0.5 балла), пару которому составляет  $\text{CO}_2$  (0.5 балла). Последний является солеобразующим оксидом, в то время как в условии описано разложение муравьиной кислоты в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – лабораторный способ получения  $\text{CO}$ .





### Задача 6 (автор Р.В. Панин)

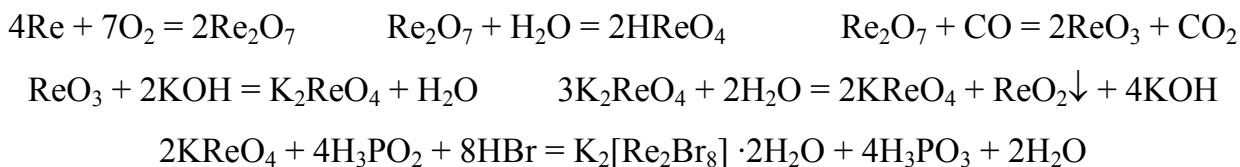
1. Исходя из приведенных в условии данных о составе **A**, можно рассчитать мольное отношение  $\text{Re} : \text{O} = 76.9 / 186.2 : 23.1 / 16 = 0.413 / 1.444 = 2 : 7$ , то есть формула оксида **A** =  $\text{Re}_2\text{O}_7$ . Гидратация этого оксида дает ренийевую кислоту  $\text{HReO}_4$  (**B**). 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** =  $\text{ReO}_3$ .

Оксид  $\text{ReO}_3$  растворяется в щелочи, при этом степень окисления  $\text{Re}$  не меняется, судя по отсутствию других ренийсодержащих веществ, в таком случае **D** =  $\text{K}_2\text{ReO}_4$ . 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** =  $\text{ReO}_2$ , **F** =  $\text{KReO}_4$ .

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) **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):



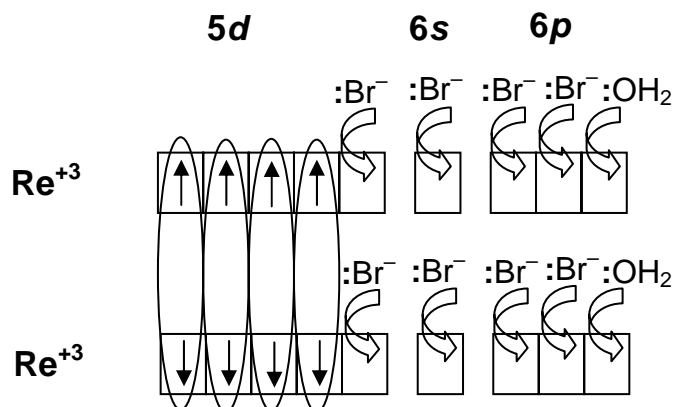
Уравнения реакций (по 0.5 балла, всего 3 балла):



2. В – сильная кислота, так как в ее молекуле содержится 3 концевых атома кислорода (0.5 балла).

3. Так как в элементарной ячейке  $\text{ReO}_3$  содержится 1 формульная единица  $\text{ReO}_3$ , 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).

4. 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  $\sigma$ -связь, две связи образованы перекрыванием  $d$ -орбиталей по обе стороны от оси  $z$ , то есть две  $\pi$ -связи, наконец, четвертая связи образована при перекрывании  $d$ -орбиталей в плоскости  $xy$  ( $\delta$ -связь). Таким образом, четырехкратная связь рений–рений в структуре  $\text{K}_2[\text{Re}_2\text{Br}_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  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)

1. Способность атомов углерода образовывать длинные цепочки общеизвестна. Необходимо выбрать два элемента из оставшихся. Очевидно, это не могут быть

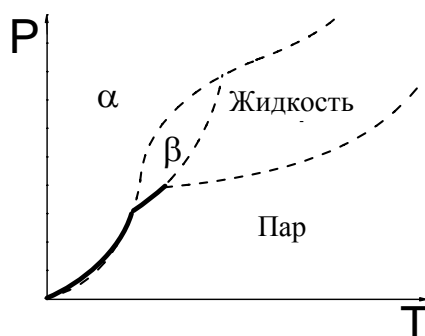
типичные металлы Be и Ca (связи в гомоцепных полимерах ковалентные). Кислород не образует длинные цепочки – в его случае выгоднее образовывать кратные связи в двух- или трехатомных молекулах. Электронная структура атома брома также не предполагает образования двух и более связей Br–Br. Остаются селен – 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).

2. 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:  $2(C_5H_5)_2TiS_5 + 2SO_2Cl_2 \rightarrow S_{10} + 2SO_2 + 2(C_5H_5)_2TiCl_2$ . 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 соединению и уравнение реакции – всего 2.5 балла).

3. 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  $(NH_4)_2[Pt(S_5)_3]$ , КЧ(Pt) = 6 (1.5 балла).

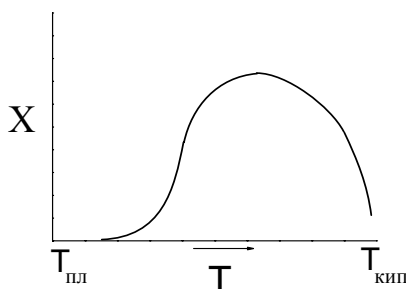
4. На диаграмме обозначена твердая  $\alpha$ -модификация серы. Из оставшихся полей газообразная фаза соответствует наиболее высокотемпературной (при низком давлении) модификации,  $\beta$ -серы (моноклинная) наиболее низкотемпературная модификация, жидкая сера существует при промежуточных температурах.

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



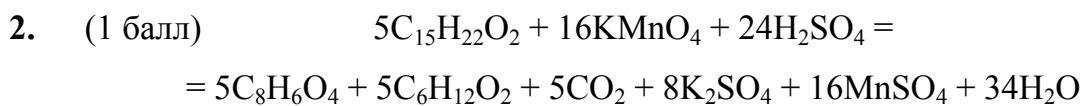
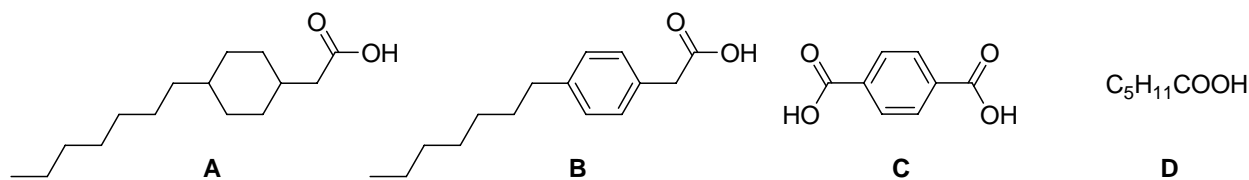
5. При температуре кипения давление насыщенного пара равно атмосферному, то есть  $\lg(101325) = 16.257 - 5082 / T$ , откуда  $T = 451.7 \text{ К}$  (1 балл).

6. 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):

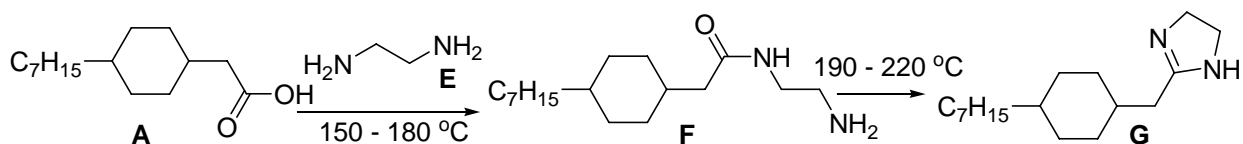


### Задача 8 (авторы И.Г. Назаров, И.В. Трушков)

1. В 8.33 мл 0.500 М содержится 0.004165 моль КОН. Тогда  $M_A = 240$ , а масса остатка  $R$  в  $RCOON$  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 –  $C_5H_{11}COON$ , 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),



3. 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).



4. 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),

