

МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ ПО ХИМИИ

МЕТОДИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ
ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНОГО ЭТАПА

(критерии и методика оценивания)

Белгород

2021

Методические материалы для проведения заключительного
этапа (задания)

Авторы и составители: Апяри В.В., Архангельская О.В.,
Бачева А.В., Болматенков Д.Н., Веденский В.А., Гаркуль И.А.,
Долженко В.Д., Ерёмин В.В., Зима А.М., Ильин М.А., Каргов С.И.,
Котовщиков Ю.Н., Курамшин Б.К., Любушкин Р.А., Матвеев М.В.,
Ожималов И.Д., Плодухин А.Ю., Пошехонов И.С., Птицын А.Д.,
Сальников О.Г., Седов И.А., Трофимов И.А., Трушков И.В.,
Швед А.М.

Под редакцией председателя центральной
предметно-методической комиссии
Всероссийской олимпиады школьников по химии,
члена корреспондента РАН, профессора,
декана Химического факультета МГУ
имени М. В. Ломоносова
С. Н. Калмыкова

© Центральная предметно-методическая комиссия
Всероссийской олимпиады школьников по химии, 2021 г.

Оглавление

<i>Решения заданий 1 теоретического тура</i>	5
<i>Девятый класс</i>	5
Решение задачи 9-1 (автор: Курамшин Б.К.)	5
Решение задачи 9-2 (автор: Седов И.А.)	6
Решение задачи 9-3 (автор: Долженко В.Д.)	9
Решение задачи 9-4 (автор: Птицын А.Д.)	12
Решение задачи 9-5 (автор: Болматенков Д. Н.)	16
<i>Десятый класс</i>	19
Решение задачи 10-1 (автор: Курамшин Б.К.)	19
Решение задачи 10-2 (автор: Трофимов И.А.)	21
Решение задачи 10-3 (автор: Долженко В.Д.)	26
Решение задачи 10-4 (автор: Плодухин А.Ю.)	32
Решение задачи 10-5 (автор: Курамшин Б. К.)	34
<i>Одиннадцатый класс</i>	37
Решение задачи 11-1 (автор: Пошехонов И.С.)	37
Решение задачи 11-2 (автор: Долженко В.Д.)	40
Решение задачи 11-3 (автор: Трушков И.В.)	47
Решение задачи 11-4 (автор: Швед А.М.)	49
Решение задачи 11-5 (автор: Ерёмин В.В.)	55
<i>Решения заданий 2 теоретического тура</i>	60
Решение задачи 1 (автор: Птицын А.Д.).....	60
Решение задачи 2 (автор: Матвеев М.В.).....	64
Решение задачи 3 (автор: Серяков С.А.).....	69

Решение задачи 4 (авторы: Гаркуль И.А., Ильин М.А.).....	73
Решение задачи 5 (автор: Матвеев М.В.).....	79
Решение задачи 6 (автор: Трофимов И.А.)	84
Органическая химия	89
Решение задачи 1 (автор: Зима А.М.).....	89
Решение задачи 2 (автор: Котовщиков Ю.Н.)	94
Решение задачи 3 (автор: Котовщиков Ю.Н.)	98
Решение задачи 4 (автор: Трофимов И.А.)	104
Химия и жизнь	110
Решение задачи 1 (автор: Ожималов И.Д.).....	110
Решение задачи 2 (автор: Зима А.М.).....	114
Решение задачи 3 (автор: Веденский В.А.)	119
Физическая химия	124
Решение задачи 1 (автор: Седов И.А.)	124
Решение задачи 2 (автор: Седов И.А.)	126
Решение задачи 3 (авторы: Зима А.М., Курамшин Б.К.).....	127
<i>Решения заданий экспериментального тура</i>	<i>131</i>
<i>Девятый класс</i>	<i>131</i>
Реактивы, оборудование и методические указания.....	134
<i>Десятый класс</i>	<i>135</i>
Реактивы, оборудование и методические указания.....	137
<i>Одиннадцатый класс</i>	<i>139</i>

Решения заданий 1 теоретического тура

Девятый класс

Решение задачи 9-1 (автор: Курамшин Б.К.)

1. **Алена – лжец**, так как противоречит сама себе в первой реплике (заявляя, что X хорошо растворим при любых pH) и в следующей (когда говорит, что X не растворяется в соляной кислоте при кипячении).

Значит, оба утверждения в скобках являются неверными. Это означает, что X растворим по крайней мере в соляной кислоте. Кроме того, неверным является утверждение «в X элементов-металлов не меньше двух». Значит, в X только 1 элемент-металл, и именно он обуславливает цвет пламени (по версии Игоря – яблочно-зеленый, Олега – фиолетовый).

Допустим, что Олег – рыцарь. Тогда X – соль калия, состоящая из трех элементов, растворимая в щелочах и, как установлено ранее, в соляной кислоте. Однако утверждение « X хорошо растворимо при любых pH » неверно (т.к. его автор – Алена, лжец), значит, X без добавления кислот или щелочей нерастворим. Обратите внимание – это не значит, что среда нейтральная, например, чистый силикат калия или хлорид железа растворимы сами по себе, а вот при pH 7 выпадет осадок. Нерастворимые в воде трехэлементные соли калия – перхлорат, $K_2[PtCl_6]$ но их растворимость не увеличивается в щелочной среде, а при прокаливании масса твердой фазы не может увеличиваться. Значит, если Алена лжец, то и **Олег – лжец**.

Тогда **Игорь – рыцарь**.

2. Итак, суммирую высказывания Игоря и некоторые неверные факты из высказываний Алены и Олега, можно следующим образом описать X .

- 1) X состоит из 4 элементов;
- 2) при прокаливании масса X немного уменьшается, твердый остаток состоит из 3 элементов;
- 3) X содержит атомы только 1 металла, окрашивающего пламя в яблочно-зеленый цвет;

- 4) **X** нерастворимо в воде;
 5) **X** растворимо в соляной кислоте (по крайней мере при кипячении);
 6) в серной кислоте **X** превращается в другое нерастворимое вещество той же массы.

По цвету пламени и нерастворимости сульфата однозначно можно определить катион **X** – это барий.

Анион **X** состоит из 3 элементов, а при прокаливании масса **X** уменьшается с образованием трехэлементного вещества. Это говорит о том, что **X** – кислая соль.

Кислая соль, нерастворимая в воде, которая при превращении в сульфат бария не изменяет массы, должна содержать анион с молярной массой 96 г/моль (в случае двухзарядного аниона). Единственный анион кислой соли с такой массой – гидрофосфат: $1 + 31 + 64 = 96$ г/моль.

Значит, **X** – BaHPO_4 .

Уравнения реакций:

- 1) разложение при нагревании: $2\text{BaHPO}_4 \rightarrow \text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$
 2) взаимодействие с серной кислотой: $\text{BaHPO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4\downarrow + \text{H}_3\text{PO}_4$

Других верно описанных реакций в диалоге нет.

3. В растворе фосфорной кислоты **X** растворится (по первой ступени она заметно сильнее, чем по второй):



Андрей – рыцарь.

Система оценивания:

1	Верно определенные лжецы и рыцари – по 2 балла	6 баллов
2	Катион вещества X – 3 балла, анион – 3 балла 2 реакции по 2 балла	10 баллов
3	Андрей – рыцарь – 2 балла Уравнение реакции – 2 балла	4 балла
ИТОГО: 20 баллов		

Решение задачи 9-2 (автор: Седов И.А.)

1, 2. Задачу можно решить совершенно разными способами. В приведенном ниже решении мы будем исходить из того, что ничего не знаем об истории открытия элементов и опираемся только на их физические и химические свойства.

Прежде всего отметим, что масса фторида, получаемого окислением 1 г элемента, равна $(M+19n)/M=1+19 n/M$, где M – атомная масса элементов, n – число атомов фтора, приходящихся на 1 атом элемента во фториде. Поэтому массы фторидов (и аналогичным образом оксидов) возрастают в порядке, обратном возрастанию отношений M/n , т.е. эквивалентов.

Эквиваленты в реакции со фтором возрастают в ряду: $1 < 8 < 3 < 10 < 7 < 2 < 9 < 4 < 6 < 5$. Эквиваленты в реакции с кислородом возрастают в ряду: $1 < 8 < 6 < 3 < 10 < 5 < 7 < 2 < 9 < 4$.

Обращают на себя внимание элементы 5 и 6. Они имеют низкую температуру плавления и плотность, большой атомный радиус. Кроме того, эквиваленты всех остальных элементов для реакций со фтором и кислородом изменяются в одном и том же порядке, а у 5 и 6 эквиваленты для реакции со фтором выше, чем с кислородом. Кислород обычно не окисляет элементы до более высокой степени окисления, чем фтор, однако щелочные металлы за исключением лития при сгорании образуют пероксиды или надпероксиды, поэтому эквивалент снижается в 2 или 4 раза по сравнению с оксидами. Итак, 5 и 6 – щелочные металлы, причем высокие по сравнению с другими элементами значения атомных радиусов и эквивалентов в реакции со фтором дают возможность полагать, что 5 – Cs, 6 – Rb. Отметим, что среди оставшихся элементов нет s-элементов и элементов с максимально возможной степенью окисления +1.

Обратим внимание на то, что атомная масса элемента 7 ниже, чем у цезия, но его эквивалент в реакции с кислородом выше, чем у цезия, а у элемента 4 выше чем у 7, при том что его атомная масса ниже, чем у 7. Вероятнее всего, элемент 7 окисляется кислородом до степени окисления +3, а элемент 4 – до +2. Значит, 4 – Cd, а 7 (с большей атомной массой) – In. Элемент 3 имеет

атомную массу и эквивалент в реакции с кислородом между рубидием и цезием, значит, он окисляется до степени окисления +4, а так как его атомная масса меньше, чем у кадмия, то это Zr.

Среди оставшихся элементов больше нет элементов с максимальной возможной степенью окисления меньше +4. Эквивалент элемента 10 лежит в промежутке между цезием и цирконием (от 22,8 до 33,2), а атомная масса выше, чем у цезия. Если он окисляется кислородом до степени окисления +5, то его атомная масса лежит в пределах 133–166 – элементов с такими свойствами нет. Если он окисляется до степени окисления +6, диапазон возможных атомных масс составляет 137–199, сюда попадают W и Re. Для +7 подходит только Re. Прежде чем сделать выбор, рассмотрим элементы 9 и 2 с еще большими атомными массами и эквивалентами. Из условия следует, что элемент 2 открыт раньше многих других элементов, а потому он не может быть искусственно полученным. Окисляться кислородом до +4 и выше из встречающихся в природе элементов с атомной массой больше, чем у рения, могут только Th, Pa и U. Однако эквивалент тория при окислении кислородом до Th+4 (58) больше эквивалента кадмия (56), и он не подходит. Значит, 2 – U, 9 – Pa. Уран проявляет максимальную степень окисления +6, поэтому элемент 10 может быть только рением Re.

Теперь известно, что 1 и 8 – p-элементы 2–4 периодов с максимальными степенями окисления +4 и +5. Они не могут быть газами судя по плотности и температуре плавления. Легкоплавкий элемент 1 – P. Другой элемент 8 с большей атомной массой и максимальной степенью окисления +4 – Ge (названный в честь Германии).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Элемент	P	U	Zr	Cd	Cs	Rb	In	Ge	Pa	Re
Оксид	P ₂ O ₅	U ₃ O ₈	ZrO ₂	CdO	CsO ₂	RbO ₂	In ₂ O ₃	GeO ₂	Pa ₂ O ₅	Re ₂ O ₇
Фторид	PF ₅	UF ₆	ZrF ₄	CdF ₂	CsF	RbF	InF ₃	GeF ₄	PaF ₅	ReF ₇ или ReF ₆

3. Последними элементами, открытыми в Германии, являются искусственно полученные элементы от 107-го до 112-го: Bh, Hs, Mt, Ds, Rg, Cn. Они были синтезированы на ускорителе в городе Дармштадт, в честь которого получил название элемент дармштадтий (Ds).

4. $4\text{Cs} + \text{Ge} = \text{Cs}_4\text{Ge}$, $\text{In} + \text{P} = \text{InP}$

Варианты: $4\text{Rb} + \text{Ge} = \text{Rb}_4\text{Ge}$, $2\text{Cs} + 5\text{P} = \text{Cs}_2\text{P}_5$;

$4\text{Cs} + \text{Ge} = \text{Cs}_4\text{Ge}$, $3\text{Cd} + 2\text{P} = \text{Cd}_3\text{P}_2$ и другие комбинации реакций металлов с германием и фосфором

Система оценивания:

1.	По 1 баллу за каждое верное соответствие номера и элемента	10 баллов
2.	По 0.3 балла за каждую формулу из 20 перечисленных <i>засчитываются даже если перепутан номер элемента</i>	6 баллов
3.	По 0.25 балла за каждый верный символ элемента, 0.5 балла за название города	2 балла
4.	По 1 баллу за уравнения реакций	2 балла
ИТОГО: 20 баллов		

Решение задачи 9-3 (автор: Долженко В.Д.)

На входе в реактор 1 поток газа равен $80+240$ моль/с, на выходе – 480 моль/л, т.е. $480/(240+80) = 1.5$, значит при нагревании смеси воды и метана число моль газа увеличивается в 1.5 раза.

1) а) $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ 2моль \rightarrow 4моль при этом 2 моль воды не участвуют в реакции, т.е. из 4 моль образуется 6 моль газов.

б) $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$ 3моль \rightarrow 5моль, а с учетом избытка 1 моль воды – из 4 моль образуется 6 моль, т.е. по количествам вещества оба процесса удовлетворяют условию. Однако, молекулы H_2 и CO_2 неполярные, а по условию в смеси газов присутствует только один из них, значит протекает реакция а.

В реакторе 2 только кислород может вступать в реакцию:

2) $\text{O}_2 + 2\text{H}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$

Еще одна реакция, которая требует катализатора и протекает

без изменения количества вещества, это реакция угарного газа с водой:



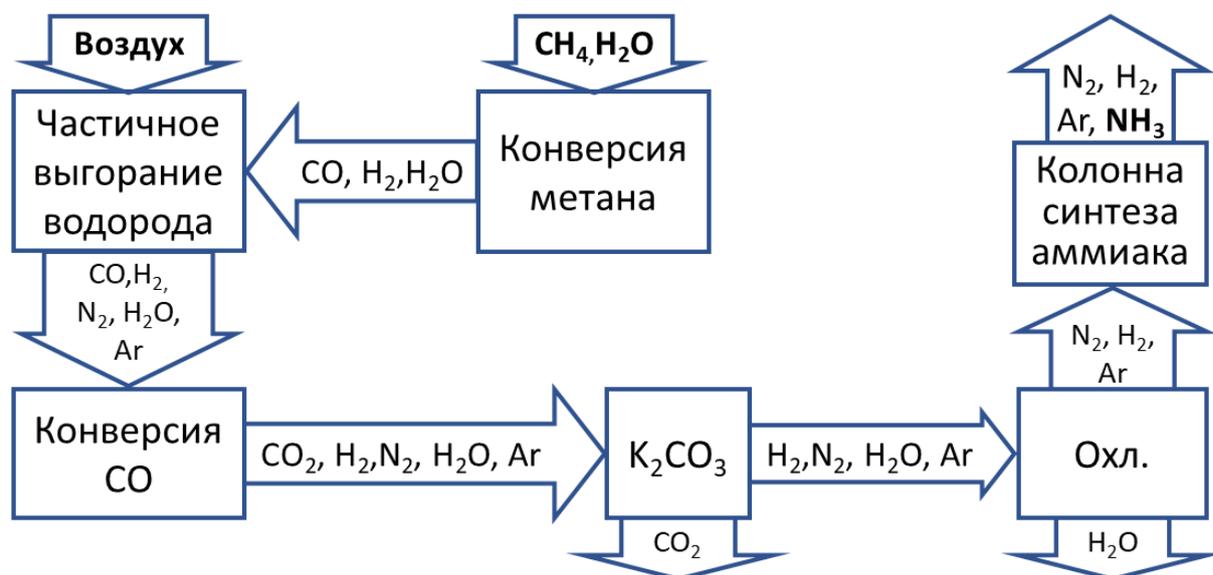
Водный раствор карбоната калия под высоким давлением поглощает углекислый газ:



При охлаждении газовой смеси вода конденсируется и остается только 3 компонента: азот (N_2), водород (H_2) и аргон (Ar). Указанная смесь под большим давлением поступает в реактор, где протекает реакция:



Причем в реакторе в лучшем случае достигается равновесие, реакция протекает неполностью.



Вычислим потоки газов:

а) При условии, что реакции протекают количественно, в первом реакторе вода находится в избытке, а количество угарного газа определяется потоком метана, поток CO равен потоку метана, т.е. 80 моль/с. На 1 моль метана образуется 3 моль водорода, т.е. поток водорода 240 моль/с.

б) Воздух содержит 21 % кислорода, т.е. поток кислорода составляет $0.21 \cdot 115 = 24.15$ моль/с, аналогично потоки азота и аргона составляют: 89.7 моль/с и 1.15 моль/с, соответственно.

Водород с кислородом реагируют в соотношении 2 : 1, т.е. поток водорода

снижается на 48.3 моль/с , поток воды возрастает на 48.3 моль/с , а поток кислорода падает до нуля.

в) При реакции CO с водой поток воды уменьшается, а углекислого газа и водорода возрастает на 80 моль/с .

г) В реакторе 3 происходит поглощение CO₂, потоки других газов можно считать неизменными. При охлаждении большая часть воды конденсируется, а при осушении поток воды снижается до 0.

В таблице приведены потоки газов между «реакторами» в моль/с :

Газ	а	б	в	г
CO	80	80		
H ₂ O	160	208.3	128.3	
H ₂	240	191.7	271.7	271.7
N ₂		89.7	89.7	89.7
Ar		1.15	1.15	1.15
CO ₂			80	

На вход в реактор 5 в секунду поступает $271.7 + 89.7 + 1.15 = 362.55 \text{ моль}$ газовой смеси, а на выходе $\frac{pV}{RT} = \frac{1.8 \cdot 10^7 \cdot 103 \cdot 10^{-3}}{8.314 \cdot 707} = 315.41 \text{ моль}$.

Согласно уравнению *p-ции 5* разность ($362.55 - 315.41 = 47.14 \text{ моль}$) соответствует числу моль аммиака, выходящему из реактора в секунду.

Если поток аммиака составляет 47.14 моль/с , то азота $89.7 - 23.57 \approx 66.13 \text{ моль/с}$, а водорода $271.7 - 70.71 = 200.9 \text{ моль/с}$, поток аргона не изменяется.

Мольные доли газов в итоговой смеси могут вычислены как скорости потока газа, отнесенные к общей скорости:

Газ	Скорость моль/с	Мольная доля, %	T _{кип} , К
H ₂	200.9	63.7	20.2
N ₂	66.13	21.0	77.4
Ar	1.15	0.4	87.3
NH ₃	47.14	14.9	240

При атмосферном давлении температуры кипения приведены в таблице выше. Температуры кипения зависят от энергии межмолекулярных взаимодействий. В жидком аммиаке такое взаимодействие осуществляется за счет водородных связей, а в остальных случаях только за счет дисперсионных

взаимодействий*. Таким образом $T_{пл}(NH_3) \gg \{T_{кип}(N_2), T_{кип}(H_2), T_{кип}(Ar)\}$. Сила дисперсионного взаимодействия зависит от поляризуемости частицы[†], которая в свою очередь зависит от размеров частицы (см. таблицу ниже). Самой маленькой частицей из рассматриваемых является молекула водорода, для водорода следует ожидать самой низкой температуры кипения.

$$\underline{T_{кип}(H_2) < T_{кип}(N_2) \approx T_{кип}(Ar) \ll T_{пл}(NH_3)}.$$

	Ковалентный радиус, пм	Поляризуемость, Å ³
H	31	0.667
N	70	1.10
Ar	106	1.64

3) Из-за различий в температуре кипения аммиака и остальных компонентов смеси удобнее всего отделять его охлаждением смеси, при этом аммиак конденсируется.

В сутки образуется $47.14 \text{ моль/с} \cdot 17 \text{ г/моль} \cdot 60 \cdot 60 \cdot 24 \approx 69 \text{ тонн}$.

Система оценивания:

1.	Уравнения реакций (1 – 5) по 2 балла	10 баллов
2.	Скорости потоков газов по 1 баллу за «стрелку»	4 балла
2.	Мольные доли газов в итоговой смеси, 4 газа по 0.25 балла Указание, что $T_{кип}(NH_3)$ больше остальных – 1 балл Указание, что $T_{кип}(H_2)$ меньше остальных – 1 балл Указание на водородные связи для аммиака и маленький размер для водорода, как причину – по 0.5 балла	4 балла
3.	Охлаждение, как способ отделения – 1 балл Расчет массы аммиака в сутки – 1 балл	2 балла
ИТОГО: 20 баллов		

Решение задачи 9-4 (автор: Птицын А.Д.)

1. Рассчитаем массу вещества **D**, взятого для синтеза **Y**:

* Дисперсионные – взаимодействия между частицами за счет образования мгновенных диполей.

† Поляризуемость характеризует способность образования диполя нейтральной частицей в электрическом поле. В слабых электрических полях наведённый дипольный момент пропорционален напряжённости электрического поля: $\mu = \alpha e E$, где коэффициент αe – количественная мера поляризуемости.

$$m(\mathbf{D}) = 40 \cdot 0.85 = 34 \text{ г.}$$

При этом образуется 42 г **Y**. Т.е. анализируемая навеска вещества может быть получена из $\frac{34}{42} \cdot 0.4456 = 0.3607$ г вещества **D**. Известно также, что оно превращается в желтый осадок (вещество **C**), который может быть или иодидом или фосфатом серебра.

В случае иодида:

$$\nu(\text{AgI}) = \frac{1.5409}{234.78} = 6.56 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

Тогда молярная масса **D** в расчете на 1 атом иода:

$$M(\mathbf{D}) = \frac{0.3607}{6.56 \cdot 10^{-3}} = 54.98 \text{ г/моль} < 126.9 \text{ г/моль} = M(\text{I}), \text{ чего не может быть.}$$

В случае фосфата серебра:

$$\nu(\text{P}) = \nu(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = \frac{1.5409}{418.58} = 3.68 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

Тогда молярная масса **D** в расчете на 1 атом фосфора:

$$M(\mathbf{D}) = \frac{0.3607}{3.68 \cdot 10^{-3}} \approx 98 \text{ г/моль}, \text{ что соответствует } \mathbf{\textit{фосфорной кислоте}}.$$

Из условия известно, что при нагревании раствора фосфорной кислоты (**D**) образуется вещество **B**, причем потеря массы составляет ~30.6%. Из них 15% - это вода, т.к. раствор 85%-ный, а остальное (15.6%) – потеря воды при разложении фосфорной кислоты, важно понимать что это доля от исходной массы, для того, чтобы вычислить долю от массы фосфорной кислоты необходимо $\frac{0.156}{0.85} = 0.184$. Т.к. молярная масса кислоты составляет 98 г/моль, потеря массы – $0.184 \cdot 98 = 18$ г/моль, что соответствует отщеплению одной молекулы воды с образованием $\mathbf{\textit{метафосфорной кислоты}}$ (вещество **B**).

Теперь рассмотрим вещество **X**, которое содержит два элемента третьего периода, один из которых – это фосфор. Второй элемент вводится в виде белого порошка **A**. Вещество **A**, образующееся при прокаливании студенистого осадка, выпадающего при нейтрализации раствора, скорее всего является оксидом кремния или алюминия, т.к. выпадает из щелочного раствора.

Судя по изображению в структуре **X** присутствуют фрагменты $\{\text{Э}_2\text{O}_7\}$ (наличие

кислорода следует из того, что в качестве исходного вещества используют метафосфорную кислоту). Так как для фосфора характерно образование подобного аниона, $\{P_2O_7\}^{4-}$, рассмотрим возможные варианты. Из рисунка не следует стехиометрия, поэтому заряд катиона вычислить из имеющихся данных мы не можем. Количество вещества фосфора в анализируемой навеске **X**:

$$\nu(P) = \nu(Ag_3PO_4) = \frac{2.7697}{418.58} = 6.62 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

Рассмотрим оба варианта (кремний и алюминий):

A	$\nu_A = \frac{0.1988}{M(A)}$, ммоль	ν_P / ν_A	$M(X)$, г/моль на 1 моль A	Состав соединения X
SiO ₂	3.31	2.00	202	SiP₂O₇[‡]
Al ₂ O ₃	1.95	3.39	343	–

Определим теперь состав **Y** на основании результатов анализа:

$$\nu(P) = \nu(Ag_3PO_4) = \frac{1.5409}{418.58} = 3.68 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$\nu(Si) = \nu(SiO_2) = \frac{0.1843}{60.084} = 3.07 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

Для определения числа атомов кремния и фосфора в формульной единице представим число атомов фосфора в виде $\frac{3.68}{3.07} \cdot n$, где **n** – число атомов кремния. Перебором **n** получаем, что при **n** = 5, $\frac{3.68}{3.07} \cdot n = 5.99$, т.е. на формульную единицу приходится 5 атомов кремния и 6 атомов фосфора. Молярная масса:

$$M(Y) = \frac{0.4456}{3.68 \cdot 10^{-3}} \cdot 6 = 726.5 \text{ г/моль},$$

что соответствует формуле Si₅O(PO₄)₆[§] или Si₅P₆O₂₅.

Вещество **Z** образуется при взаимодействии эквимольных количеств Si₅O(PO₄)₆ и SiO₂, т.е. число атомов фосфора и кремния становится равным, по условию на формульную единицу приходится по одному атому фосфора и

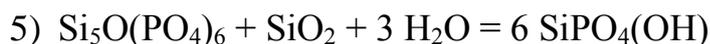
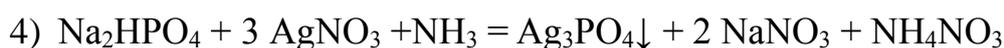
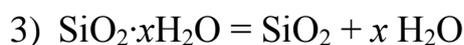
‡ K. Huttner. *Über die Einwirkung der Phosphorsäure auf Kieselsäure und Silikatgläser* // Z. AAC **59**, 216 – 224 (1908)

§ Poojary, D.M., Borade, R.B., Clearfield, A., *Structural characterization of silicon orthophosphate* // Inorg. Chim. Acta **208**, 23 – 29 (1993)

кремния, при этом число атомов кислорода $25+2=27$ не кратно 6, т.е. необходимо добавить 3 молекулы воды (см. уравнение реакции 5) $Z = \text{SiPO}_4(\text{OH})^{**}$.

X	Y	Z	A	B	C	D
SiP_2O_7	$\text{Si}_5\text{O}(\text{PO}_4)_6$	$\text{SiPO}_4(\text{OH})$	SiO_2	HPO_3	Ag_3PO_4	H_3PO_4

2. Уравнения реакций:



4. В структуре вещества **Y** фосфор находится в тетраэдрическом окружении, а кремний и в тетраэдрическом, и в октаэдрическом окружении атомов кислорода. Это можно понять, если сосчитать количество «концевых» атомов кислорода в фосфатных группах и прибавить валентность атома кислорода: $6 \cdot 3 + 2 = 20$, т.е. в среднем на 1 атом кремния должно приходиться 5 связей, а т.к. в условии предложен выбор между 4 и 6, то половина атомов кремния имеет $kч = 6$, а половина – $kч = 4$.

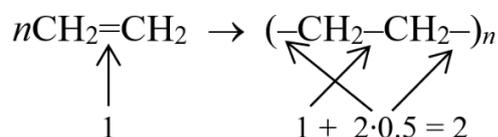
Система оценивания:

1	Элементы Э ₁ и Э ₂ по 1 баллу	2 балла
	Вещества X, Y и Z по 1 балл	3 балла
	Вещества A – D по 1.5 балла	6 баллов
2	Уравнения реакций 1 – 5 по 1.5 балла	7.5 баллов
3	Координационные число P - 0.5 балла	1.5 балла
	Координационные числа Si – 1 балл	
ИТОГО: 20 баллов		

** L. A. Stearns, T. L. Groy, K. Leinenweber, *High-pressure synthesis and crystal structure of silicon phosphate hydroxide, SiPO₄(OH)* // J. Solid State Chem., **178**, 2594 – 2601 (2005)

Решение задачи 9-5 (автор: Болматенков Д. Н.)

1. В ходе реакции полимеризации формально разрывается n связей C=C и образуется $2n$ связей C–C:



Из этого следует, что энтальпия реакции полимеризации составит $(588 \cdot n - 332 \cdot 2 \cdot n)/n = -76$ кДж/моль.

2. Выразим энтальпию реакции полимеризации с учётом инициатора через энергии связи:

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= n \cdot E(\text{C}=\text{C}) + E(\text{O}-\text{O}) - 2 \cdot E(\text{C}-\text{O}) - (2 \cdot n - 1) \cdot E(\text{C}-\text{C}) = \\ &= 588n + 188 - 666 - 664n + 332 = -146 - 76n \end{aligned}$$

В расчёте на 1 моль этилена энтальпия составит $(-146 - 76n)/n$. По условию, данное значение не должно отличаться от рассчитанного в пункте 1 более чем на 0.1 %, то есть:

$$\frac{\frac{-146 - 76n}{n} - (-76)}{-76} = 0.001$$

Отсюда $n = 1921$, то есть при степенях полимеризации, превышающих данное значение, вкладом инициатора можно пренебречь.

3. Из текста задачи следует, что полиэтилен – аналог бесконечно длинного алкана. Видно, что энтальпия образования алканов в зависимости от числа атомов углерода линейно растёт. Найдём параметры этой зависимости, решив систему уравнений:

$$\begin{aligned} -84 &= A \cdot 2 + B \\ -105 &= A \cdot 3 + B \\ -126 &= A \cdot 4 + B \end{aligned}$$

Любая пара уравнений даёт параметры $A = -21$ и $B = -42$. Следовательно, для алкана с числом атомов углерода m энтальпия образования составит $(-21 \cdot m - 42)$ кДж/моль. Энтальпия образования в расчёте на фрагмент $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ составит $(-21 \cdot m - 42) \cdot 2/m$. В случае бесконечно длинной цепи ($m \rightarrow \infty$) имеем:

$$\lim_{m \rightarrow \infty} \frac{(-21 \cdot m - 42) \cdot 2}{m} = -42 \text{ кДж/моль}$$

Это и будет энтальпия образования фрагмента полиэтилена $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$.

Энтальпия реакции полимеризации, согласно закону Гесса, составит:

$$-42 - 52.4 = -94.4 \text{ кДж/моль.}$$

4. Из данных таблицы следует, что между энтальпиями испарения и плавления и числом атомов углерода в молекуле углеводорода существуют линейные зависимости, как указано в пункте 3. Найдём коэффициенты этих зависимостей и оценим из этих данных энтальпии плавления и испарения фрагмента $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ полимерной цепи:

Для энтальпии испарения получим следующую зависимость:

$$\Delta_{\text{исп.}} H^\circ = (4.75m + 2.733).$$

На фрагмент $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ придётся:

$$\lim_{m \rightarrow \infty} \frac{(4.75 \cdot m + 2.733) \cdot 2}{m} = 9.5 \text{ кДж/моль}$$

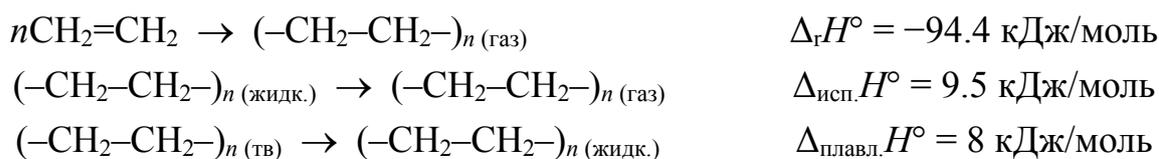
Это будет энтальпия испарения фрагмента полиэтилена.

Для энтальпии плавления получим следующую зависимость:

$$\Delta_{\text{плавл.}} H^\circ = (4m - 11).$$

Для фрагмента $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ значение составит 8 кДж/моль.

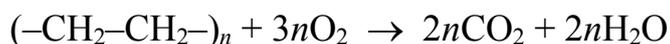
Рассмотрим имеющиеся данные (в расчёте на $n = 1$):



Тогда энтальпия реакции полимеризации с образованием твёрдого полиэтилена составит:

$$-94.4 - 9.5 - 8 = -111.9 \text{ кДж/моль.}$$

5. Молярная масса фрагмента $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ равна 28 г/моль, следовательно, мольная энтальпия сгорания этого фрагмента составит: $28 \cdot (-46.50) = -1302$ кДж/моль. Запишем реакцию сгорания и воспользуемся законом Гесса, чтобы найти энтальпию образования полиэтилена:



$$\Delta_r H^\circ = 2n \cdot (-393.5) + 2n \cdot (-285.8) - n \cdot x = -1302n.$$

Решив уравнение, получим $x = -56.6$ кДж/моль.

Энтальпия реакции полимеризации составит:

$$-56.6 - 52.4 = -109 \text{ кДж/моль.}$$

6. Энтальпия реакции полимеризации с образованием кристаллического полимера равна -111.9 кДж/моль. В условиях указано, что аморфный полимер можно рассматривать как жидкость. Энтальпия реакции полимеризации с образованием жидкого полимера составит, согласно данным из пункта **4**, $-94.4 - 9.5 = -103.9$ кДж/моль. Полученное из экспериментальных данных значение равно -109 кДж/моль и находится между этими двумя величинами.

Пусть доля кристаллического полимера равна x , а аморфного $(1 - x)$. Тогда

$$-111.9 \cdot x + (-103.9) \cdot (1 - x) = -109.$$

Отсюда получаем, что $x \approx 0.64$, или 64 %.

Система оценивания:

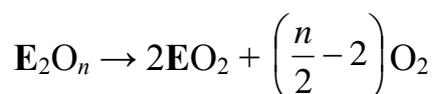
1.	Энтальпия реакции полимеризации	2 балла
2.	Определите значение n	3 балла
3.	Энтальпия образования фрагмента – 2 балла Энтальпия реакции полимеризации – 2 балла	4 балла
4.	Энтальпия испарения фрагмента – 1 балл Энтальпия плавления фрагмента – 1 балл Энтальпия полимеризации с образованием тв. полиэтилена – 2 балла	4 балла
5.	Мольная энтальпия сгорания – 1 балл Уравнение реакции сгорания полиэтилена – 1 балл Энтальпия образования полиэтилена – 2 балла Энтальпия реакции полимеризации – 1 балл	5 баллов
6.	Оценка степени кристалличности	2 балла
	ИТОГО:	20 баллов

Десятый класс

Решение задачи 10-1 (автор: Курамшин Б.К.)

1. Из $3d$ -элементов только цинк и скандий не могут в силу электронного строения иметь степень окисления +4. Значит, **А** – Sc (устойчив в степени окисления +3), а **Б** – Zn (типичная степень окисления +2).

Определим элемент **Е** по потере массы при прокаливании высшего оксида (E_2O_n) с образованием оксида **Е**(IV). Уравнение реакции в общем виде имеет вид:



Потерю массы выразим через молярные массы оксида и кислорода:

$$0.1600 = \frac{\left(\frac{n}{2} - 2\right) \cdot 32}{2M(E) + 16n} = \frac{8n - 32}{M(E) + 8n}$$

$$0.16M(E) + 1.28n = 8n - 32$$

$$M(E) = 42n - 200$$

Возможны значения n от 5 до 7.

n	$M(E)$, г/моль	Е и E_2O_n
5	10	–
6	52	Cr и CrO_3
7	94	–

Таким образом, **Е** – Cr.

Оксид четырехвалентного $3d$ -металла, встречающийся в природе в виде минерала – это пиролюзит, диоксид марганца. Значит, **Ж** – это Mn.

Вещество Z_5 , образующееся при прокаливании вещества Z_4 – скорее всего, оксид. Элемент **З** можно также найти из массовой доли металла в оксиде: пусть он имеет формулу Z_2O_m .

$$w(Z) = 0.6994 = \frac{2M(Z)}{2M(Z) + 16m} = \frac{M(Z)}{M(Z) + 8m}$$

$$0.6994M(Z) + 5.595m = M(Z)$$

$$M(Z) = 18.61m$$

m	$M(\mathbf{З}), \text{ г/моль}$	$\mathbf{З}$ и $\mathbf{З}_2\text{O}_m$
1	18.61	F (???)
2	37.22	–
3	55.83	Fe и Fe₂O₃
4	74.44	As и AsO ₂ (?)
5	93.05	Nb и Nb₂O₅
6	111.66	Cd и CdO ₃ (?)

Получаем 2 разумных варианта – железо и ниобий. Однако ниобий не расположен в третьем периоде, таким образом, **З** – Fe.

Устойчивые растворимые в воде соединения в степени окисления +4 образуют ванадий и титан. Бесцветный хлорид, раствор которого восстанавливается с образованием сиренево-фиолетового раствора, - это TiCl₄, а VCl₄ в воде гидролизует с образованием голубого раствора VO²⁺. То есть **К** – это V, **И** – Ti.

Осталось только три переходных элемента 3 периода: медь, никель и кобальт, и нерасшифрованные **В**, **Г** и **Д**. Цезиевые соли **В**₁, **Г**₁, **Д**₁ содержат октаэдрические комплексные частицы, содержащие атомы металла в степени окисления +4. То есть их общая формула – Cs₂[MF₆]. Молярные массы металлов растут в ряду Ni, Co, Cu, поэтому массовая доля цезия будет возрастать в обратном порядке: Cs₂[CuF₆], Cs₂[CoF₆], Cs₂[NiF₆], что соответствует ряду **Д**₁, **Г**₁, **В**₁ в условии. Значит, **В** – Ni, **Г** – Co, **Д** – Cu.

В итоге получаем:

А	Б	В	Г	Д	Е	Ж	З	И	К
Sc	Zn	Ni	Co	Cu	Cr	Mn	Fe	Ti	V

2. Фторидные комплексы были соотнесены в п.1: **В**₁ – Cs₂[NiF₆], **Г**₁ – Cs₂[CoF₆], **Д**₁ – Cs₂[CuF₆].

Пероксид натрия реагирует с одним из оксидов железа (**З**₂). Это либо FeO, либо Fe₃O₄. Найдем мольное соотношение Na₂O₂ : **З**₂ для обоих случаев из навесок, данных в условии.

$$n(\text{Na}_2\text{O}_2) : n(\text{FeO}) = \frac{m(\text{Na}_2\text{O}_2)}{M(\text{Na}_2\text{O}_2)} : \frac{m(\text{FeO})}{M(\text{FeO})} = \frac{2.84}{77.98} : \frac{1.31}{71.85} = 2.00 : 1$$

$$n(\text{Na}_2\text{O}_2) : n(\text{Fe}_3\text{O}_4) = \frac{m(\text{Na}_2\text{O}_2)}{M(\text{Na}_2\text{O}_2)} : \frac{m(\text{Fe}_3\text{O}_4)}{M(\text{Fe}_3\text{O}_4)} = \frac{2.84}{77.98} : \frac{1.31}{231.55} = 6.43 : 1$$

Как видим, отношение целых чисел получается только в случае оксида FeO, значит, З_2 – это FeO. Тогда реагируют Na_2O_2 с FeO в соотношении 2 : 1, то есть в З_1 на 1 атом Fe приходится 4 атома Na. Поскольку степень окисления железа по условию +4, а натрия – +1, то формула З_1 – Na_4FeO_4 .

При гидролизе Na_4FeO_4 образуется красно-фиолетовый раствор З_3 и бурый осадок З_4 , при прокаливании образующий З_5 (Fe_2O_3). З_4 – это $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (или $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Тогда в З_3 степень окисления железа должна быть выше +4. Такой солью является феррат(VI) натрия, устойчивый только в сильнощелочной среде, а потому при пропускании углекислого газа окисляющий воду. З_3 – Na_2FeO_4 .

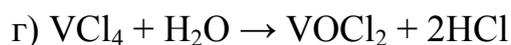
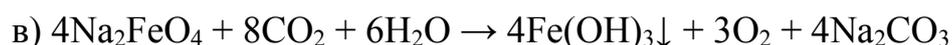
Итого:

В_1	Г_1	Д_1	З_1	З_2	З_3	З_4	З_5
$\text{Cs}_2[\text{NiF}_6]$	$\text{Cs}_2[\text{CoF}_6]$	$\text{Cs}_2[\text{CuF}_6]$	Na_4FeO_4	FeO	Na_2FeO_4	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Fe_2O_3

3. Уравнения реакций:



или другие варианты с образованием фторидов хлора (ClF , ClF_3 или ClF_5);



Система оценивания:

1	Элементы А – К по 1 баллу Cr и Fe без подтверждения расчетом – по 0.5 балла.	10 баллов
2	Вещества В_1 , Г_1 , Д_1 , З_1 – З_5 – по 1 баллу. Na_4FeO_4 без расчета – 0.5 балла.	8 баллов
3	Уравнения реакций а) – г) – по 0.5 балла.	2 балла
ИТОГО: 20 баллов		

Решение задачи 10-2 (автор: Трофимов И.А.)

1. Наиболее разумно предположить, что раз выделяющийся при

растворении в HCl газ даёт осадок с баритовой водой, то это либо углекислый либо сернистый газ. Согласно условию, всего выделилось моль газа:

$$v(\text{газа}) = \frac{pV}{RT} = \frac{1 \text{ атм} \cdot 0.123 \text{ л}}{0.082 \frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 300 \text{ К}} = 0.005 \text{ моль.}$$

Из условий можно понять, что масса выделившегося газа **G** равна 0.22 г. Получим, что его молярная масса – 44 г/моль, а значит **G** – CO₂. Другой продукт реакции **A** с соляной кислотой – это раствор соли **B**, которая при взаимодействии с сероводородом даёт осадок.

Установить металл, входящий в состав веществ на схеме можно предположив, что лёгкий элемент, входящий в состав **F** (X_mS_n) – это сера. Исходя из этого можно рассчитать молярную массу металла:

$$M_r(\text{X}) = \frac{1}{m} \left(\frac{32.06n \text{ г/моль}}{0.18709} - 32.06n \text{ г/моль} \right) = \frac{139.3n}{m} \text{ г/моль.}$$

<i>m</i> \ <i>n</i>	1	2	3
1	139.3 (Ce?)	278.6 (Mt?)	417.9 (–)
2	69.65 (Ga?)	139.3 (Ce?)	209.0 (Bi!)

Из полученных расчётом четырёх вариантов однозначно можно отмести церий, поскольку для него характерны степени окисления +3 и +4, а не +2. Мейтнерий не образует устойчивых соединений, потому обсуждение его химических свойств имеет лишь умозрительный характер. Наконец, галлий в степени окисления +1 образует лишь галогениды, которые разлагаются водой; значит, необходимо исключить этот вариант. Получаем, что **X** – **висмут Bi**.

По данным о выделении CO₂ из известной навески минерала устанавливается его молярная масса – 510 г/моль, из чего получаем, что **A** – **Bi₂O₂(CO₃)**. Тогда, так как висмут в основном проявляет степень окисления +3, **B** – **BiCl₃**, **C** – **Bi(OH)₃**, **E** – **H[BiI₄]**.

При окислении гидроксида висмута(III) персульфатом калия в кислой среде образуется висмутат калия **D** (**KBiO₃**), который способен в кислой среде окислять ионы Mn²⁺ до ионов MnO₄[–].

Для смешанного оксида **I** определим молярную массу:

$$V_{\text{ячейки}} = (10.105 \text{ \AA})^3 = 1.0317 \cdot 10^{-27} \text{ м}^3;$$

$$\begin{aligned}
 M_r(\mathbf{I}) &= \rho \cdot V_M = \rho \cdot \frac{N_A}{2} \cdot V_{\text{ячейки}} \\
 &= 9.20 \text{ г/см}^3 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot \frac{1}{2} \cdot 1.0317 \cdot 10^{-27} \text{ м}^3 = \\
 &= 9.20 \cdot 10^6 \text{ г/м}^3 \cdot 3.105 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{моль} \approx 2856 \text{ г/моль}.
 \end{aligned}$$

Так как это стехиометрический оксид типа $k\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot l\text{SiO}_2$, для определения состава решим уравнение:

$$\begin{aligned}
 466k + 60l &= 2856 \\
 l &= 47.60 - 7.767k \quad (0 < k \leq 6)
 \end{aligned}$$

<i>k</i>	<i>l</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
6	1.00	3	24.3
5	8.77	2	32.1
4	16.5	1	39.8

Единственное целочисленное решение при $k = 6$, а значит **J** – $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}^{\dagger\dagger}$.

Осталось установить состав веществ **H** и **I**. Исходя из массовых долей иода и висмута можем найти их атомное соотношение в веществе **I**:

$$\begin{aligned}
 M_r(\mathbf{I}) &= \frac{208.98n \text{ г/моль}}{0.25235} = \frac{126.905m \text{ г/моль}}{0.68957} \Rightarrow \frac{m}{n} = \frac{0.68957 \cdot 208.98}{0.25235 \cdot 126.905} \\
 &= 9 : 2.
 \end{aligned}$$

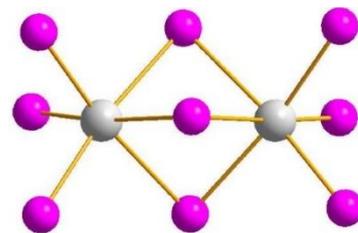
В наиболее простом случае в состав **I** входит два атома висмута и девять атомов иода (суммарный заряд 3–), тогда молярная масса вещества составляет 1656.32 г/моль. За вычетом массы атомов висмута и иода остаётся 96.22 г/моль, что должно приходиться на три однозарядных катиона или же один трёхзарядный. Обычно катионы органических соединений представлены алкиламинами, так что рассмотрим возможность существования $\text{R}(\text{NH}_3)_3^+$ (с молярной массой 96.22 г/моль) или RNH_3^+ (с молярной массой 32.07 г/моль). В первом случае на алкильный остаток приходится 45.127 г/моль (тогда **H** – $\text{C}_3\text{H}_9(\text{NH}_2)_3$, что невозможно из-за ограничений валентности атомов С и N), а во втором – 15.039 г/моль, что соответствует метильной группе (**H** – метиламин). Тогда **H** – CH_3NH_2 и **I** – $[\text{CH}_3\text{NH}_3]_3[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{\ddagger\dagger}$.

^{††} J.-L. Ortiz-Quinonez, I. Zumeta-Dube, D. Díaz, N. Nava-Etzana, E. Cruz-Zaragoza and P. Santiago-Jacinto. *Inorg. Chem.* 2017, **56**, pp. 3394–3403.

^{‡‡} M.E. Kamminga, A. Stroppa et al. *Inorg. Chem.* 2017, **56**, pp. 33–41.

Шифр	A	B	C	D	E
Вещество	Bi ₂ O ₂ (CO ₃)	BiCl ₃	Bi(OH) ₃	KBiO ₃	H[BiI ₄] или BiI ₃
Шифр	F	G	H	I	J
Вещество	Bi ₂ S ₃	CO ₂	CH ₃ NH ₂	[CH ₃ NH ₃] ₃ [Bi ₂ I ₉]	Bi ₁₂ SiO ₂₀

Анион [Bi₂I₉]³⁻ представляет собой два октаэдра [BiI₆], «склеенных» по одной из граней.



Строение аниона [Bi₂I₉]³⁻

2. Уравнения реакций:

- 1) Bi₂O₂(CO₃) + 6HCl → 2BiCl₃ + CO₂↑ + 3H₂O;
- 2) 2BiCl₃ + 3H₂S → Bi₂S₃↓ + 6HCl;
- 3) CO₂ + Ba(OH)₂ → BaCO₃↓ + H₂O;
- 4) BiCl₃ + 3NaOH → Bi(OH)₃↓ + 3NaCl;
- 5) Bi(OH)₃ + K₂S₂O₈ + 3KOH $\xrightarrow{Ag^+, t^0}$ KBiO₃ + 2K₂SO₄ + 3H₂O;
- 6) 4MnSO₄ + 10KBiO₃ + 14H₂SO₄ → 4KMnO₄ + 5Bi₂(SO₄)₃ + 3K₂SO₄ + 14H₂O;
- 7) Bi₂O₂(CO₃) + 8HI → 2H[BiI₄] + CO₂↑ + 3H₂O;
или Bi₂O₂(CO₃) + 6HI → 2 BiI₃ + CO₂↑ + 3H₂O;
- 8) 2H[BiI₄] + 3CH₃NH₂ + HI → [CH₃NH₃]₃[Bi₂I₉];
или 2BiI₃ + 3CH₃NH₂ + 3HI → [CH₃NH₃]₃[Bi₂I₉];
- 9) 6Bi₂O₂(CO₃) + SiO₂ $\xrightarrow{650\text{ }^\circ\text{C}}$ Bi₁₂SiO₂₀ + 6CO₂↑.

3. Формула для расчёта выглядит следующим образом:

$$M_r(\mathbf{A}) = \rho \cdot V_M = \frac{\rho N_A abc}{z} \Rightarrow z = \frac{\rho N_A abc}{M_r(\mathbf{A})}.$$

При подстановке численных данных задачи получим:

$$abc = 3.865 \text{ \AA} \cdot 3.862 \text{ \AA} \cdot 13.68 \text{ \AA} = 2.04 \cdot 10^{-28} \text{ м}^3 = 2.04 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3;$$

$$z = \frac{8.15 \text{ г/см}^3 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 2.04 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3}{510 \text{ г/моль}} = 1.96 \approx 2.0.$$

4. Определим брутто-формулу К.

Элемент	C	H	S	N
ω, %	26.47	2.54	5.05	15.43
M _r , г/моль	12.011	1.008	32.066	14.007
моль эл-та в 100 г К	2.204	2.520	0.1574	1.102
моль эл-та в 1 моль К	14.00	16.01	1.000	7.001

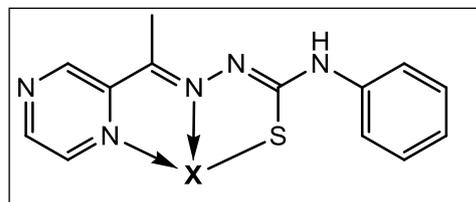
С учётом округления находим брутто-формулу остатка $C_{14}H_{16}SN_7$. Также в состав соединения **К** должны входить атомы висмута и, возможно, кислорода. Молярная масса **К** по полученному остатку составляет 635.3 г/моль. За вычетом остатка $C_{14}H_{16}SN_7$ молярная масса составляет 320.9 г/моль. С учётом содержания хотя бы одного атома висмута получаем остаточную массу, равную 111.9 г/моль, что соответствует семи атомам кислорода. Значит, **К** – $BiC_{14}H_{16}SN_7O_7$.

Веществу **HL** соответствует брутто-формула $C_{13}H_{13}SN_5$, значит остатку L^- – $C_{13}H_{12}SN_5^-$. Тогда формулу **К** перепишем в виде $Bi(L)CH_4N_2O_7$. Так как в ходе синтеза применялась азотная кислота, можно предположить, что в составе комплекса могут находиться нитрат-ионы (тем более, что висмут, скорее всего, имеет в соединении степень окисления +3, ему необходимы другие противоионы, помимо L^-). Тогда формулу **К** перепишем как $Bi(L)(NO_3)_2CH_4O$, что соответствует формуле $Bi(L)(NO_3)_2(CH_3OH)^{\S\S}$.

Поскольку анион L^- имеет большое количество неподелённых электронных пар, которые могут быть донированы центральному атому Bi^{3+} , логично предположить, что его дентатность l больше 1. Молекула метанола может проявлять единственную дентатность $m - 1$. Из этих соображений установим дентатность нитрат-ионов n , которые могут быть как моно-, так и бидентатными лигандами.

$$\begin{cases} l + m + 2n = 6 \\ l > 1, m = 1 \end{cases} \Rightarrow l + 2n = 5 \Rightarrow n < 2.$$

Так как дентатность нитрат-ионов меньше двух, в данном соединении они монодентатны, а лиганд L^- – тридентатный, как это показано на рисунке справа.

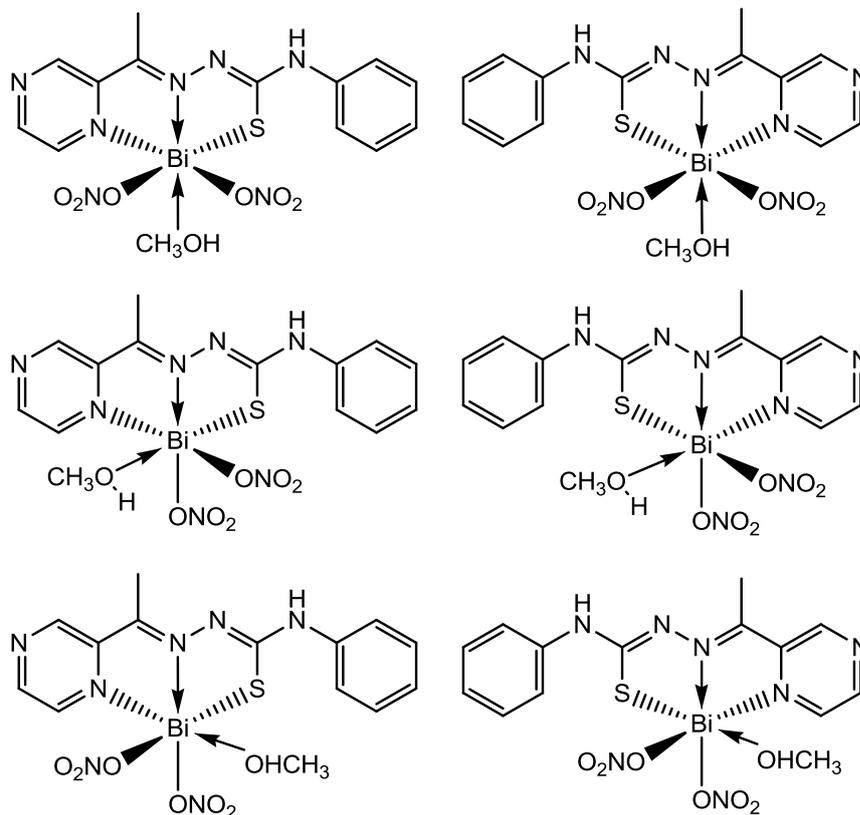


Тогда для этого комплекса возможны

нижеприведённые структурные формулы. Приведение любой из них

$\S\S$ M.-X. Li, L.-Z. Zhang, M. Yang, J.-Y. Niu, J. Zhou. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2012 (22), 7, pp. 2418–2423.

оценивается полным баллом.

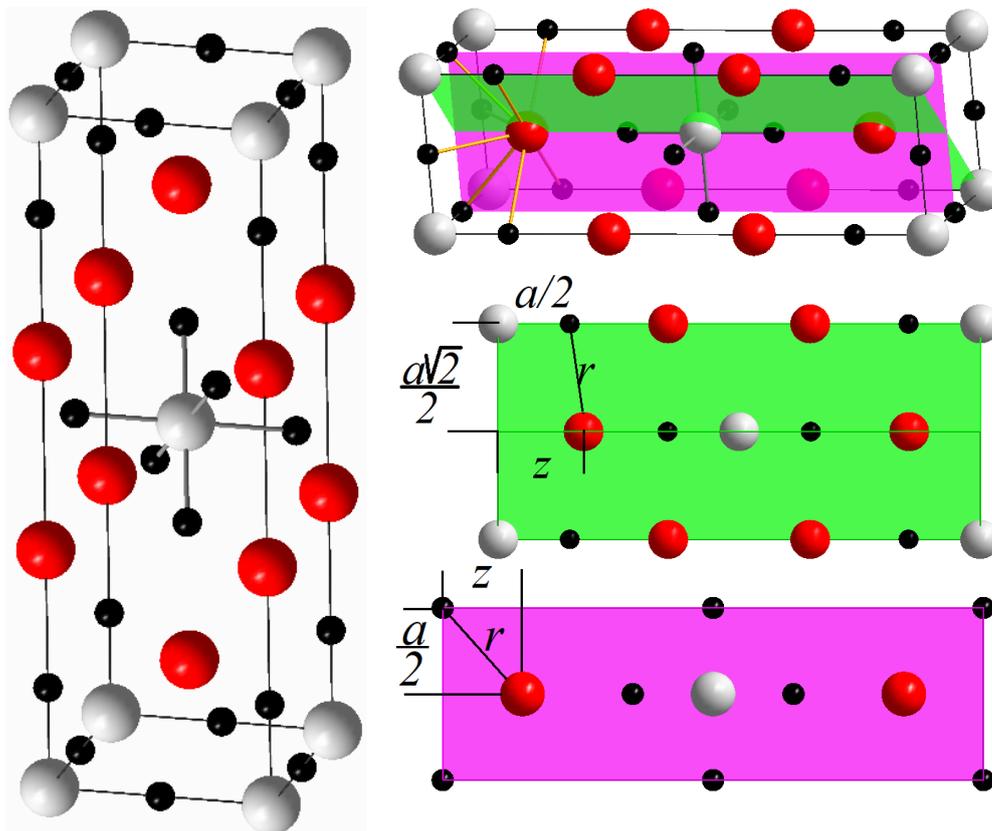


Система оценивания:

1.	Вещества А – J – по 0.5 балла Структурная формула аниона J	5 баллов 1 балл
2.	Уравнения реакций – по 1 баллу	9 баллов
3.	Расчёт числа формульных единиц А в элементарной ячейке <i>Общая формула, если вещество А не установлено – 1 балл</i>	2 балла
4.	Определение брутто-формулы K Дентатность лиганда L ⁻ Структурная формула K	1 балл 1 балл 1 балл
	<u>ИТОГО:</u>	20 баллов

Решение задачи 10-3 (автор: Долженко В.Д.)

Ответ на вопрос 4 не требует знания того структуры каких соединений изображены на рисунке и даже каков их состав. Начнем с ответа на этот вопрос.



Структура вещества **D** и сечения

Рассмотрим нижнюю грань параллелепипеда элементарной ячейки, т.к. по условию все расстояния между белыми и черными шарами одинаковы, черные шары лежат в центре ребер, т.е. расстояния между белыми и черными шарами составляет $\frac{1}{2} a$. Вдоль длинного ребра ячейки это расстояние должно сохраниться, т.е. координата будет $(\frac{1}{2} a) / c = 0.160$ или $1 - 0.160 = 0.840$). Таким образом, в зависимости от выбора начала координат любой из приведенных наборов координат является верным ответом на вопрос о координатах выделенного черного шара: $(0; 0; 0.160)$, $(0; 0; 0.840)$, $(0; 1; 0.160)$, $(0; 1; 0.840)$, $(1; 0; 0.160)$, $(1; 0; 0.840)$, $(1; 1; 0.160)$, $(1; 1; 0.840)$.

По условию задачи (см. примечание) белый атом лежит строго в центре ячейки. Рассмотрим изображенные на рисунке сечения ячейки вещества **D**.

Расстояния между красным и черными шарами, используя теорему Пифагора, могут быть выражены следующим образом:

$$r^2 = (a / 2)^2 + z^2$$

$$r^2 = (z - a / 2)^2 + (a\sqrt{2} / 2)^2$$

$$(a / 2)^2 + z^2 = (z - a / 2)^2 + (a\sqrt{2} / 2)^2$$

$$\underline{a^2/4} + \underline{z^2} = \underline{z^2} - z a + \underline{a^2/4} + a^2/2$$

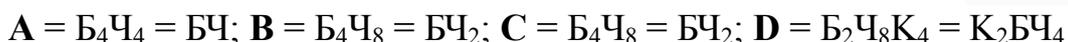
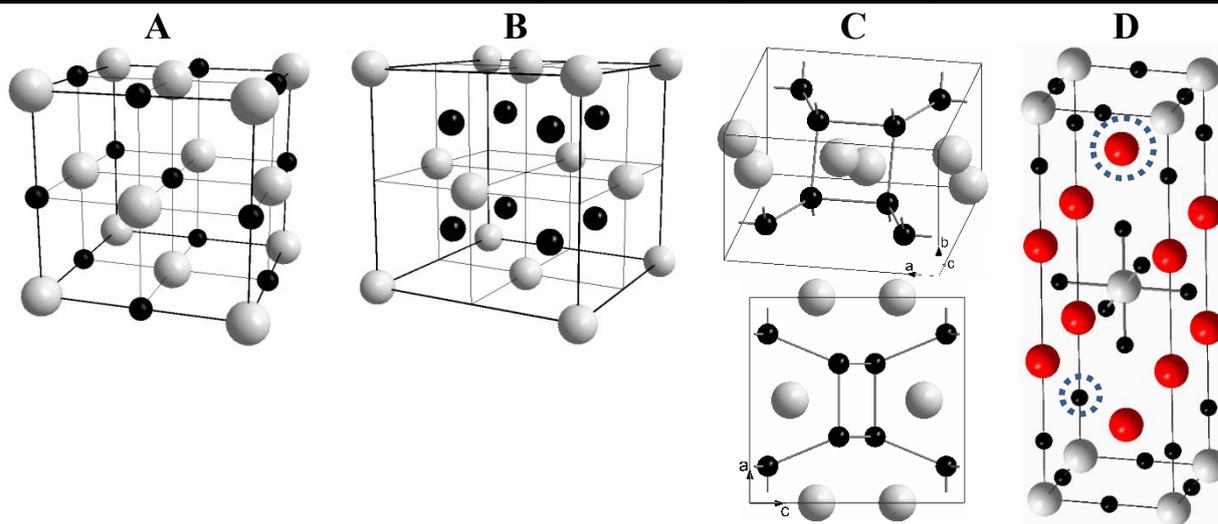
$$z \dots = a/2$$

Таким образом, координаты красного шара, по аналогии с черным:

$$(0.5; 0.5; 0.160) \text{ или } (0.5; 0.5; 0.840)$$

Теперь определим состав соединений структуры, которых приведены в условии задачи. В таблице ниже приведены для шариков каждого цвета число атомов данного типа на рисунке и их количество в ячейке

	Доля	А		В		С		D		
		Б	Ч	Б	Ч	Б	Ч	Б	Ч	К
В вершинах	1/8	8	0	1	1	1	1	8	1	
На рёбрах	1/4		12	3					16	4
На грани	1/2	6	3		6	3	4	2	4	2
В объёме	1		1	1	8	8	2	2	8	8
ИТОГО:		4	4	4	8	4	8	2	8	4



Структуры **A**, **B** и **D** ионные. В связи с этим логично предположить, что **X** – это кислород или галоген. Тогда в **Y** – двухвалентный или одновалентный металл, соответственно.

Расстояние между атомами **X** и **Y** в структуре **A** составляет $a/2 = 3.004 \text{ \AA}$. Расстояние между атомами в ионных соединениях – это сумма ионных радиусов. Если **X** – это кислород, то радиус двухзарядного катиона равен $3.004 \text{ \AA} - 1.40 \text{ \AA} \approx 1.60 \text{ \AA}$. Таких крупных катионов нет в приведенной в приложении таблице ионных радиусов.

Если X – галоген, то радиус однозарядного катиона:

X	F	Cl	Br	I
r(X), кч=6, Å	1.33	1.81	1.96	2.20
r(Y), кч=6, Å	1.67	1.19	1.04	0.80
A	CsF	AgCl	NaBr, AgBr	LiI

В структуре **B** черный атом находится в центре тетраэдра, таким образом расстояние между атомами Y и Z может быть вычислено по следующей формуле:

$$r(YZ) = \frac{1}{2} \frac{a\sqrt{3}}{2} = \frac{5.660\sqrt{3}}{4} = 2.45 \text{ Å}$$

Можно вычислить ионный радиус двухзарядного катиона Z и сопоставить с таблицей ионных радиусов:

X	F	Cl
r(X), кч=4, Å	1.31	1.75
r(Y), кч=8, Å	1.14	0.70
B	CaF ₂ , YbF ₂ , HgF ₂	—

Таким образом, X = F, а Y = Cs, **A** = CsF, **B** = ZF₂, **C** = CsZ₂ (по условию задачи атомы Z в этом соединении связаны между собой), **D** = Cs₂ZF₄, в противном случае нарушается электронейтральность.

Плотность **D** можно выразить следующим образом:

$$\rho(\mathbf{D}) = \frac{m_{\text{я}}}{V_{\text{я}}} = \frac{2 \cdot M(\mathbf{D})/N_A}{a^2 c} =$$

$$= \frac{2 \cdot M(\mathbf{D})}{(6.02 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{моль}}) \cdot (4.64 \cdot 10^{-8} \text{ см})^2 \cdot (14.518 \cdot 10^{-8} \text{ см})} = 5.8 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$$

откуда

$$M(\mathbf{D}) = \frac{6.02 \cdot 4.64^2 \cdot 14.518 \cdot 5.8}{2 \cdot 10} \approx 546 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

$$M(\mathbf{Z}) \approx 546 - 133 \cdot 2 - 19 \cdot 4 = 204 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

Из подходящих по размеру катионов, только ртуть имеет близкую массу.

Итого:

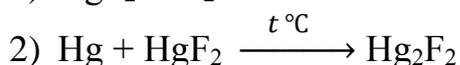
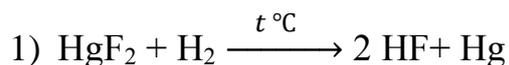
X	Y	Z	A	B	C***	D
---	---	---	---	---	------	---

*** Deiseroth, H.J., Strunck, A. and Bauhofer, W., “RbHg₂ und CsHg₂, Darstellung, Kristallstruktur, elektrische Leitfähigkeit” // Z. anorg. allg. Chem. (1988), 558: 128-136. doi:[10.1002/zaac.19885580112](https://doi.org/10.1002/zaac.19885580112)

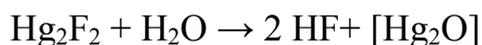
F	Cs	Hg	CsF	HgF ₂	CsHg ₂	Cs ₂ HgF ₄
---	----	----	-----	------------------	-------------------	----------------------------------

Другое соединение, содержащее Hg и F, в котором присутствуют ковалентные связи Hg-Hg – это Hg₂F₂.

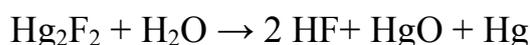
Синтез необходимо проводить в неводной среде по реакции сопорционирования металлической ртути и HgF₂. Так как фторид ртути(II) является единственным источником ртути, металл нужно получить восстановлением:



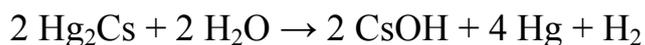
Так как Hg₂F₂ – это соль слабой кислоты и слабого основания, то она будет подвергаться гидролизу, образуя гидратированный оксид ртути(I) неустойчив и диспропорционирует:



или суммарно:



При взаимодействии интерметаллида с водой образуется ртуть и гидроксид цезия, возможно образование амальгамы цезия, но и она будет реагировать с водой, хотя и менее активно чем металлический цезий:

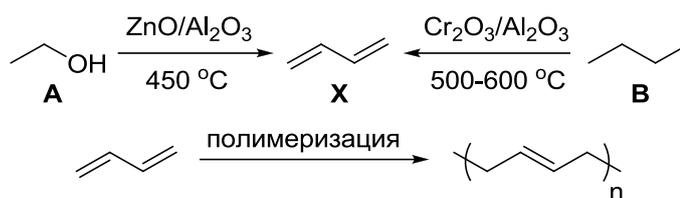


Система оценивания:

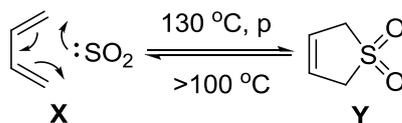
1.	Элементы X, Y и Z по 1 баллу (3 балла) Вещества A – D по 2 балла (8 баллов) <i>из них 1 балл за определение соотношения элементов</i> Вещество E – 1 балл Расчет плотности D – 1 балл	13 баллов
2.	Метод синтеза Hg ₂ F ₂ – 2 балла Реакция гидролиза Hg ₂ F ₂ – 1 балл Реакция гидролиза Hg ₂ Cs – 1 балл	4 балла
3.	Координаты черного атома – 1 балл Координаты красного – 2 балла	3 балла
ИТОГО: 20 баллов		

Решение задачи 10-4 (автор: Плодухин А.Ю.)

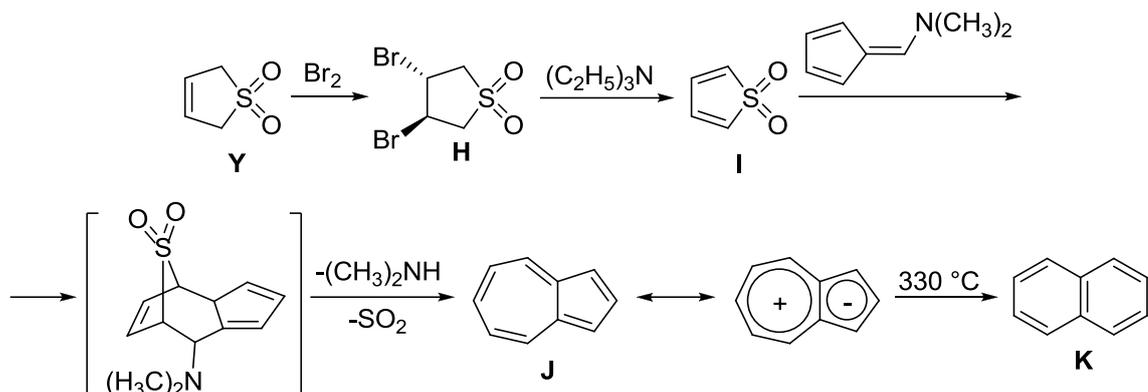
1. Из плотности **X** по диоксиду серы можно рассчитать его молярную массу, которая составляет $M(\mathbf{X}) = 64.1 \cdot 0.844 = 54.1$ г/моль. С учётом того, что **X** имеет особое место в химии полимеров, несложно догадаться, что это 1,3-бутадиен. С.В. Лебедев разработал промышленный способ получения 1,3-бутадиена из этанола **A**. Поскольку газ **B** не обесцвечивает бромную воду, он является насыщенным соединением. Логично предположить, что это бутан, тогда реакция получения из него 1,3-бутадиена является дегидрированием.



Y представляет собой циклическое соединение с двойной связью – продукт циклоприсоединения SO₂ к 1,3-бутадиену (сульфолен или бутадиенсульфон), который легко превращается при нагревании в исходные вещества.



2. Первая стадия синтеза тетрамина **G** – классическая реакция Дильса-Альдера. В молекуле изобензотиофена имеется два диеновых фрагмента, однако в реакцию циклоприсоединения будет вступать гетероциклический фрагмент, поскольку в этом случае происходит энергетически выгодная ароматизация шестичленного цикла. Далее, с учётом выделения SO₂ в ходе превращения **D** в **E**, несложно догадаться, что надуксусная кислота (образующаяся из уксусной кислоты и пероксида водорода) окисляет сульфидную группу в **C** до сульфоновой. Следующая стадия – распад **D** с выделением SO₂ и образованием диена, который сразу же вступает в реакцию Дильса-Альдера аналогично первому превращению. При действии на **E** карбоната калия в водном спирте происходит удаление всех ацетильных групп. Дальнейшее кипячение **F** с водным раствором Ba(OH)₂ приводит к гидролизу карбамидных групп с образованием тетрамина **G**.



Литература:

- 1) E.N. Pitsinos, J.-M. Lehn, A. De Cian, *Helv. Chim. Acta*, **2001**, 84, 22–31.
- 2) S.E. Reiter, L.C. Dunn, K.N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 4199–4201.

Система оценивания:

1. Структуры соединений А, В, Х и Y – по 1.5 балла **6.5 балла**
Структура элементарного звена полимера – 0.5 балла
2. Структуры соединений С – G – по 1.5 балла **7.5 балла**
3. Структуры соединений Н – K – по 1.5 балла **6 баллов**

ИТОГО: 20 баллов

Решение задачи 10-5 (автор: Курамшин Б. К.)

1. Рассчитаем w – скорость потери массы в расчете на единицу площади.

$$S = \pi r^2 = \pi (d/2)^2 = 3.14 \cdot (0.05 \cdot 10^{-2})^2 = 7.85 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2$$

$$w = \frac{\Delta m}{t \cdot S} = \frac{6.84 \cdot 10^{-6}}{2 \cdot 3600 \cdot 7.85 \cdot 10^{-7}} = 1.21 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}$$

Из полученного значения w , температуры и молярной массы бериллия (в единицах СИ: $M = 9.01 \cdot 10^{-3}$ кг/моль!) найдем давление насыщенного пара бериллия.

$$p = w \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} = 1.21 \cdot 10^{-3} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot 3.14 \cdot 8.314 \cdot 1537}{9.01 \cdot 10^{-3}}} = 3.61 \text{ Па}$$

2. Минимально допустимая длина свободного пробега атомов бериллия составляет

$$l = 10 \cdot 0.1 = 1 \text{ см} = 0.01 \text{ м.}$$

Длина свободного пробега – расстояние между двумя столкновениями. Если частота столкновений в секунду равна z , то время между столкновениями

равно $1/z$, а расстояние, пройденное между двумя столкновениями, равно v_{cp}/z .

$$l = \frac{v_{cp}}{z} = \frac{v_{cp}}{\sqrt{2\pi d^2 v_{cp} n}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi d^2 n}}$$

Рассчитаем максимально допустимую концентрацию атомов n и выразим её в моль/м³.

$$n = \frac{1}{\sqrt{2\pi d^2 l}} = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot 3.14 \cdot (2.24 \cdot 10^{-10})^2 \cdot 0.01} = 4.49 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3} = \frac{4.49 \cdot 10^{20}}{N_A} \text{ моль/м}^3 = 7.46 \cdot 10^{-4} \text{ моль/м}^3$$

$$pV = nRT \Rightarrow p = nRT = 7.46 \cdot 10^{-4} \cdot 8.314 \cdot 1537 = 9.52 \text{ Па}$$

Поскольку длина свободного пробега должна быть больше найденного значения, то n должно быть меньше $7.46 \cdot 10^{-4}$ моль/м³, и давление $p < 9.52$ Па.

3. Энергия связи углерод-углерод в C_2 – это энтальпия реакции $C_{2(г)} \rightarrow 2C_{(г)}$.

$$E_{св}(C_2) = 2\Delta H_1 - \Delta H_2 = 601 \text{ кДж/моль}$$

Энергию связи углерод-углерод в графите удобно искать из первой реакции, в которой рвутся все связи в твёрдом графите. Каждый углерод образует 3 ковалентные связи, но поскольку каждая связь образована двумя атомами, то 1 моль атомов углерода в графите суммарно образует 1.5 моль связей. Поэтому, с учётом энергии межслоевого взаимодействия, $\Delta H_1 = 1.5E_{св}(C_{(гр.)}) + 10 \text{ кДж/моль}$.

$$E_{св}(C_{(гр.)}) = (726 - 10) : 1.5 = 477 \text{ кДж/моль.}$$

4. Давление каждого из компонентов при 2500 °С:

$$p_1 = x_1 p_{\text{общ}} = 0.21 \cdot 2.49 = 0.52 \text{ Па;}$$

$$p_2 = x_2 p_{\text{общ}} = 0.048 \cdot 2.49 = 0.12 \text{ Па;}$$

$$p_3 = p_{\text{общ}} - p_1 - p_2 = 1.85 \text{ Па.}$$

Выразим изменение давления каждого компонента через энтальпию и температуру.

$$\ln p_{i,T_2} - \ln p_{i,T_1} = \ln \frac{p_{i,T_2}}{p_{i,T_1}} = -\frac{\Delta H_i}{RT_2} + \frac{\Delta H_i}{RT_1} = \frac{\Delta H_i(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}, \quad i = 1, 2, 3$$

$$p_{i,T_2} = p_{i,T_1} e^{\frac{\Delta H_i(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}}, \quad i = 1, 2, 3$$

$$p_{1,2953\text{К}} = p_{1,2773\text{К}} e^{\frac{72600(2953-2773)}{8.314 \cdot 2953 \cdot 2773}} = 3.54 \text{ Па}$$

$$p_{2,2953\text{К}} = p_{2,2773\text{К}} e^{\frac{85100(2953-2773)}{8.314 \cdot 2953 \cdot 2773}} = 1.14 \text{ Па}$$

$$p_{3,2953\text{К}} = p_{3,2773\text{К}} e^{\frac{80300(2953-2773)}{8.314 \cdot 2953 \cdot 2773}} = 15.46 \text{ Па}$$

$$p_{\text{общ}} = 20.14 \text{ Па}$$

$$x_1 = 3.54/20.14 = 17.6 \%$$

$$x_2 = 1.14/20.14 = 5.7 \%$$

$$x_3 = 1 - x_2 - x_3 = 76.7 \%$$

Система оценивания:

1	Расчет площади отверстия, скорости эффузии и давления – по 1 баллу	3 балла
2	Расчет минимально допустимой длины свободного пробега – 1 балл Вывод формулы для длины свободного пробега – 2 балла Расчет концентрации (в м ⁻³) – 1 балл Расчет концентрации в моль/м ³ – 1 балл Расчет давления – 1 балл Указания диапазона (меньше рассчитанного значения) – 1 балл	7 баллов
3	Энергия связи в молекуле С ₂ – 1 балл Количество связей углерод-углерод в 1 моле графита – 1 балл Расчет энергии связи – 1 балл	3 балла
4	Расчет давлений при 2500°С – 1 балл Расчет давлений при 2953 К – по 1 баллу Расчет общего давления паров – 1 балл Расчет мольных долей – 2 балла	7 баллов
ИТОГО: 20 баллов		

Одиннадцатый класс

Решение задачи 11-1 (автор: Пошехонов И.С.)

1. Определим соотношение атомов углерода, водорода и кислорода в соединении **X** по данным элементного анализа:

$$x : y : z = \frac{22.4}{12} : \frac{2.8}{1} : \frac{29.9}{16} = 1.867 : 2.8 ; 1.869 = 1 : 1.5 : 1 = 2 : 3 : 2$$

Такое соотношение соответствует ацетат-аниону CH_3COO^- . Значит, **X** – ацетат металла **M** и не содержит других лигандов. Представим формулу **X** как $(\text{CH}_3\text{COO})_n\text{M}$, где n – степень окисления металла, тогда:

$$\omega(\text{M}) = \frac{M(\text{M})}{M(\text{M}) + 59n} = 0.449$$

откуда:

$$M(\text{M}) = 48n$$

n	1	2	3	4
M(M)	48	96	144	192

Единственное рациональное решение получается при $n = 2$, $M(\text{M}) = 96$ г/моль. Такому значению молярной массы соответствует **молибден Mo**. Т.к. вещество **X** содержит связь металл-металл, его истинная формула **Mo₂(OOCCH₃)₄**.

В результате *реакции 1* выделяется газ с относительной плотностью по воздуху 0.837. Значит, его молярная масса равна $0.837 \cdot 29 = 24.273$ г/моль. Т.к. карбонил молибдена при взаимодействии с уксусной кислотой образует ацетатный комплекс, логично предположить выделение угарного газа ($M = 28$ г/моль). Это противоречие в молярных массах можно объяснить лишь тем, что на самом деле выделяется смесь газов, и вторым может быть только водород H_2 . Установить формулу карбонила молибдена можно либо по правилу Сиджвика (18 электронов), либо установив соотношение выделяющихся газов.

Представим формулу карбонила $\text{Mo}(\text{CO})_x$. Степень окисления молибдена равна 0, следовательно, он имеет 6 валентных электронов. Каждый лиганд С О подает пару электронов, следовательно:

$$6 + 2x = 18$$

$$x = 6$$

Формула карбонила молибдена $\text{Mo}(\text{CO})_6$. К такому же выводу можно прийти путем следующих рассуждений. Пусть объемная доля водорода $\varphi(\text{H}_2) = x$, тогда объемная доля угарного газа $\varphi(\text{CO}) = 1 - x$:

$$2x + 28(1 - x) = 24.273$$

$$x = 0.143$$

Получается, что $\varphi(\text{H}_2) = 0.143$, $\varphi(\text{CO}) = 0.857$, а их соотношение $0.143 : 0.857 = 1 : 6$.



Откуда $x = 6$



2. Обработка **X** концентрированной соляной кислотой при температуре ниже комнатной приводит к образованию хлоридного комплекса **Y**:



или в ионном виде:



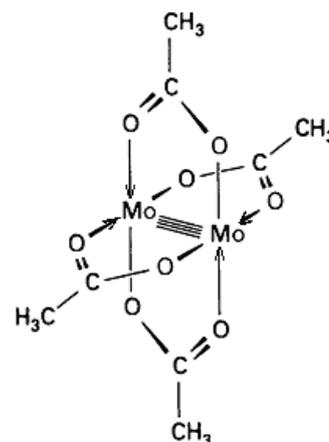
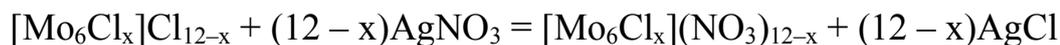
3. Кратность связи металл-металл в соединениях **X** и **Y** одинаковая, поэтому расчет можно вести по любому комплексу, например по **Y**. Степень окисления молибдена в нем равна +2, молибден имеет 4 валентных электрона. Ацетат-ион является бидентантным лигандом (координируется двумя атомами кислорода, по 2 электрона от каждого). Соседний атом молибдена поставляет на образование связи металл-металл еще x электронов. Учитывая, что для этих комплексов правило Сиджвика не выполняется, и они имеют 16 электронную конфигурацию:

$$4 + 2 \cdot 2 \cdot 2 + x = 16$$

$$x = 4$$

Таким образом, связь металл-металл является четверной.

4. Представим формулу дихлорида молибдена как $[\text{Mo}_6\text{Cl}_x]\text{Cl}_{12-x}$, тогда в общем виде уравнение реакции с нитратом серебра будет выглядеть так:



Вычислим количества веществ, данные по которым приведены в условии:

$$v([\text{Mo}_6\text{Cl}_x]\text{Cl}_{12-x}) = \frac{50 \cdot 0.05}{1002} = 0.0025 \text{ моль}$$

$$v(\text{AgNO}_3) = 0.1 \cdot 0.15 = 0.015 \text{ моль}$$

$$v(\text{AgCl}) = \frac{1.43}{143.5} = 0.01 \text{ моль}$$

Нитрат серебра в избытке, значит, расчет следует вести по дихлориду молибдена:

$$\frac{v(\text{AgCl})}{v([\text{Mo}_6\text{Cl}_x]\text{Cl}_{12-x})} = 12 - x$$

$$\frac{0.01}{0.0025} = 12 - x$$

$$x = 8$$



Таким образом, кластерный ион **Z** – $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$, а осадить удастся только одну треть хлорид-ионов – тех, что входят во внешнюю сферу комплекса $\frac{4}{4+8} = \frac{1}{3}$.

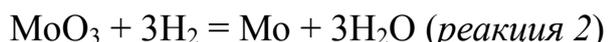
5. Пусть формула минерала **A** – $\text{Mo}_x\text{Э}_y$. По условию $\omega(\text{Mo}) = 60.0\%$, т.е. на неизвестный элемент приходится $\omega(\text{Э}) = 100 - 60 = 40\%$. Тогда соотношение индексов будет следующим:

$$x : y = \frac{60}{96} : \frac{40}{A_r(\text{Э})} = 0.625 : \frac{40}{A_r(\text{Э})} = 1 : \frac{64}{A_r(\text{Э})}$$

Отношение $\frac{64}{A_r(\text{Э})}$ должно быть натуральным числом, тогда $A_r(\text{Э}) = \frac{64}{n}$, где $n = 1, 2, 3, \dots$

n	1	2	3	4
A_r(Э)	64	32	21.33	16

Химическому смыслу удовлетворяет единственный вариант $n = 2$, $A_r(\text{Э}) = 32$, т.е. неизвестный элемент – сера, минерал **A** – молибденит MoS_2 . Действительно, сульфидные минералы являются одними из основных для получения металлов пирометаллургическим способом. Он включает в себя обжиг и восстановление металла из его оксида. Учитывая, что в реакции 4 все элементы изменяют свои степени окисления, в результате получается высший оксид молибдена MoO_3 (вещество **B**).



Для очистки оксида молибдена используют возгонку или растворяют в водном растворе аммиака:



перекристаллизовывают и вновь разлагают на воздухе до оксида.

Система оценивания:

1.	<p>Определение истинной формулы комплекса X: доказательство, что в качестве лиганда выступает только ацетат – 1 балл нахождение металла M, обоснование расчетом – 1 балл истинная формула комплекса X – 1 балл Определение формулы карбонила молибдена с обоснованием – 1 балл Уравнение <i>реакции 1</i> – 1,5 балла</p>	5,5 баллов
2.	<p>Формула комплекса Y – 1 балл Уравнение <i>реакции 2</i> – 1,5 балла</p>	2,5 балла
3.	Определение кратности связи в каждом комплексе по 1 баллу	2 балла
4.	<p>Состав кластера Z с зарядом 1,5 балла Уравнение <i>реакции 3</i> – 1,5 балла Указание, что осаждаются только треть хлорид-ионов – 1 балл</p>	4 балла
5.	<p>Формулы A и B по 1 баллу Уравнения <i>реакций 4, 5</i> по 1,5 балла Способ очистки – 1 балл</p>	6 баллов
	ИТОГО:	20 баллов

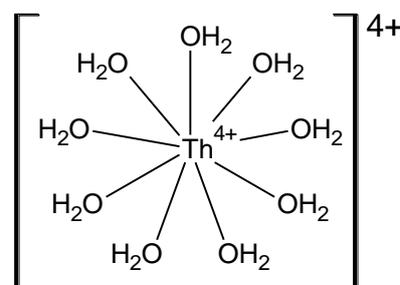
Решение задачи 11-2 (автор: Долженко В.Д.)

1. Для определения к.ч. рассмотрим фрагмент структуры перхлората тория. К ближайшему окружению относятся атомы кислорода, расположенные на расстоянии меньше 2.76\AA , поэтому из таблицы стоит выбирать только атомы, удовлетворяющие этому условию. Атомы кислорода, расположенные дальше, вероятно, относятся к внешнесферным молекулам воды.

p-p	Th - O		к.ч.
	Расстояние, Å	Кол-во	
I	2.45	9.0	9
II	2.37	3.0	3 + 5 = 8
	2.47	5.0	
III	2.37	2.5	2.5 + 5.5 = 8
	2.47	5.5	
IV	2.39	4.67	4.67 + 3.33 = 8
	2.50	3.33	

Так как растворы **II** и **III** содержат одинаковые частицы, но в различных соотношениях можно предположить, что во всех этих частицах **кч** тория равно **8**, т.к. среднее число атомов кислорода в ближнем окружении иона металла не зависит от соотношения концентраций частиц в растворе.

2. Проще всего с раствором **I**, т.к. отсутствуют расстояния Th-Th можно предположить, что это частица $[\text{Th}(\text{OH}_2)_9]^{4+}$. В пользу этого предположения служат структурные данные для перхлората тория, где расстояния Th – OH₂ хорошо согласуются с данными для раствора.

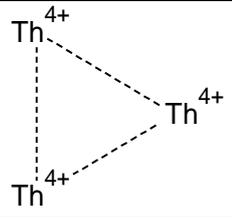
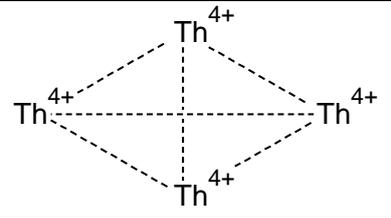
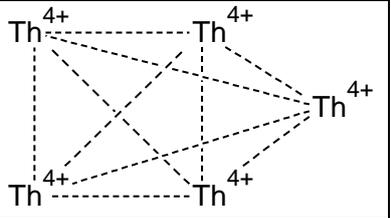


В растворах **II** и **III** присутствует несколько частиц. В отличие от раствора **I**, кроме характерных для Th – OH₂ наблюдаются более короткие расстояния Th – O. Можно предположить, что это расстояния Th – OH. Появляются они при увеличении pH раствора, т.е. при снижении концентрации H₃O⁺.

p-p	Th - Th	
	Расстояние, Å	Кол-во
II	3.98	0.75
	4.72	0.13
	6.53	0.13
III	3.98	0.69
	4.72	0.10
	6.53	0.10

В таблице приведены несколько расстояний Th – Th, которые должны наблюдаться в одной частице. Рассмотрим несколько вариантов фрагментов,

содержащих различное число атомов тория и количество расстояний Th – Th в расчете на один атом металла в них:

Th ₂	Th ₃	Th ₄	Th ₅
			
$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{3} = 1$	$\frac{6}{4} = 1.5$	$\frac{10}{5} = 2$

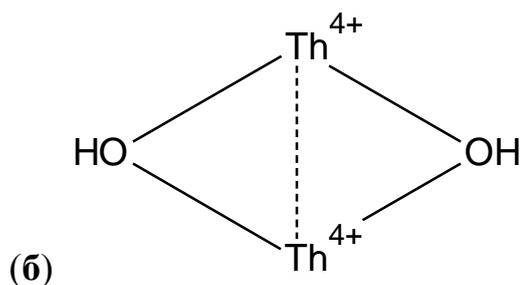
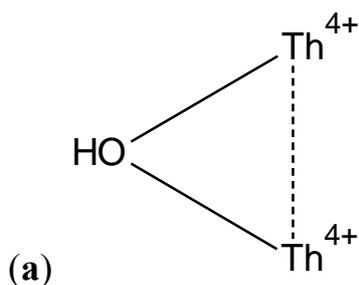
В частицах Th₂ и Th₃ возможен только один тип расстояний Th - Th, в частице Th₄ различных расстояний может быть 3, а в Th₅ – 2, если считать, что все короткие расстояния одинаковы. Это предположение обосновано, т.к. короткие расстояния определяются мостиковыми группами.

Общее число расстояний Th – Th – 1.01 и 0.89 для растворов II и III, соответственно. В таблице расстояний приведены три типа расстояний Th - Th. Следовательно, в растворах присутствуют частицы Th₂ и Th₄.

Найдем соотношение, в котором они присутствуют в растворе. Пусть в растворе содержится x частиц Th₂ и y частиц Th₄, тогда число коротких связей будет равно $(x + 4y)$, а число атомов тория будет равно $(2x + 4y) \Rightarrow$ на один атом тория будет приходиться $\frac{x + 4y}{2x + 4y} = 0.75$, откуда $x = 2y$. Таким образом, в растворе II на 1 частицу Th₄ приходится 2 частицы Th₂. В частице Th₄ кроме коротких, должны присутствовать два более длинных расстояния, их количество равно количеству частиц Th₄, т.е. y , а общее число атомов металла остается прежним, значит в расчете на один атом тория: $\frac{y}{2x + 4y} = \frac{y}{2(2y) + 4y} = \frac{1}{8} \approx 0.13$, что согласуется с приведенными в условии данными.

Короткие расстояния Th – Th ($\sim 4 \text{ \AA}$) не могут относиться к линейному фрагменту Th – O – Th, т.к. в этом случае расстояние было бы суммой расстояний Th – O и было бы не меньше 4.74 \AA , тем более невозможно ожидать мостиковый перхлорат-ион. Таким образом, следует предположить существование углового фрагмента (а) или фрагмента с 2-мя мостиковыми

кислородами (б).



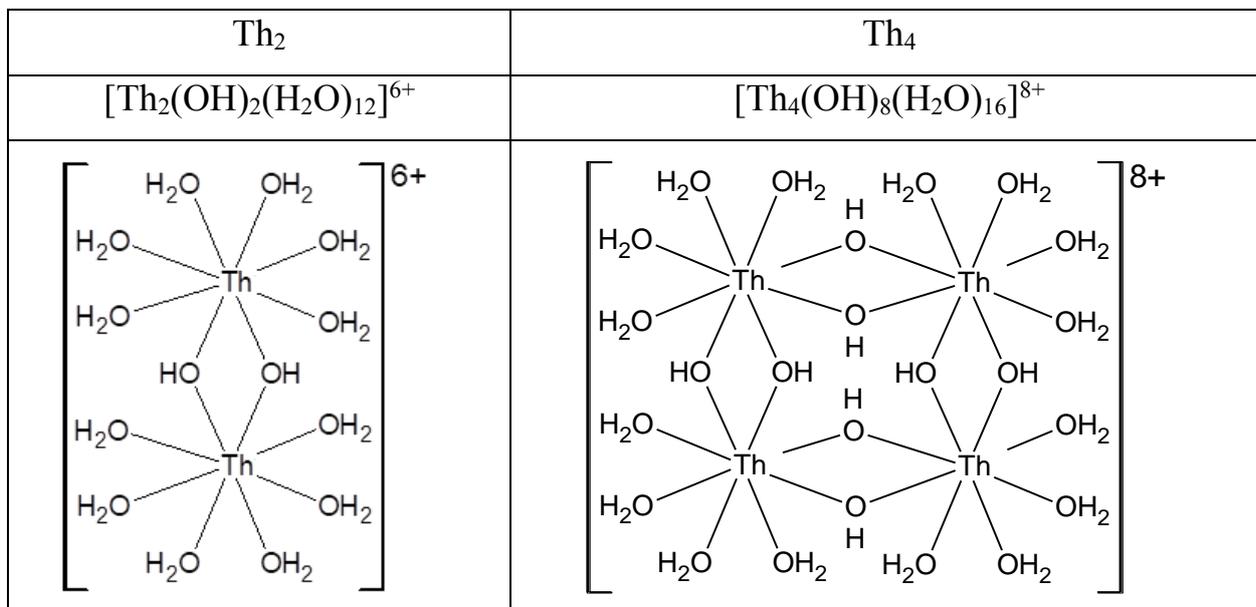
В качестве мостиковых следует предполагать ОН-группы, т.к. атом кислорода молекулы воды менее склонен к образованию мостиковых связей.

Во фрагменте (а) содержится 1 расстояние Th – Th на 2 атома, т.е. 0.5 на 1 атом металла и 2 связи Th – ОН, т.е. 1 на атом металла. Во фрагменте (б): 0.5 расстояний Th – Th и 2 связи Th – ОН на атом металла. Более предпочтительным является вариант (б), т.к. в варианте (а) катионы металла должны отталкиваться друг от друга, что будет приводить к линейной конфигурации фрагмента Th – О – Th, а образование связи металл-металл для Th^{4+} невозможно из-за отсутствия у него валентных электронов.

Рассчитаем число связей Th – ОН в Th_2 и Th_4 . Если предположить, что строение Th_2 описывается фрагментом (б), то число связей Th – ОН будет равно $4x$, число связей в Th_4 равно ny , где n – число связей ОН-групп в Th_4 . Тогда общее число связей равно $(2x + ny)$, а в расчете на атом металла:

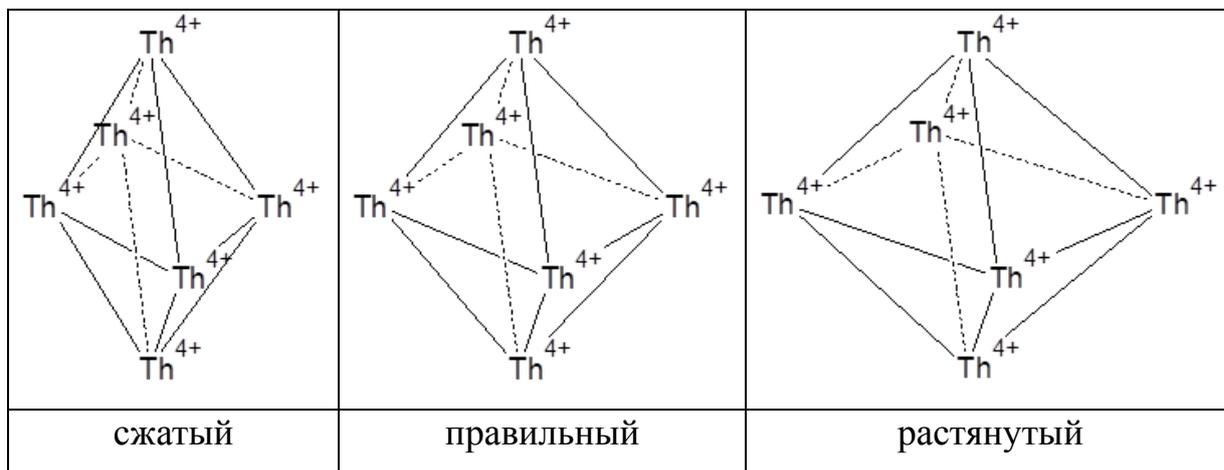
$$\frac{4x + ny}{2x + 4y} = \frac{8y + ny}{8y} = \frac{8 + n}{8} = 3, \text{ откуда } n = 16.$$

Так как координационное число тория равно 8, состав частицы $\text{Th}_2 - [\text{Th}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{6+}$. Аналогично Th – ОН, число молекул воды в частице Th_4 примем за q , тогда $\frac{12x + qy}{2x + 4y} = \frac{24y + qy}{8y} = \frac{24 + q}{8} = 5$, откуда $q = 16$. Следовательно, если все ОН-группы являются мостиковыми, то $\text{Th}_4 - [\text{Th}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$.



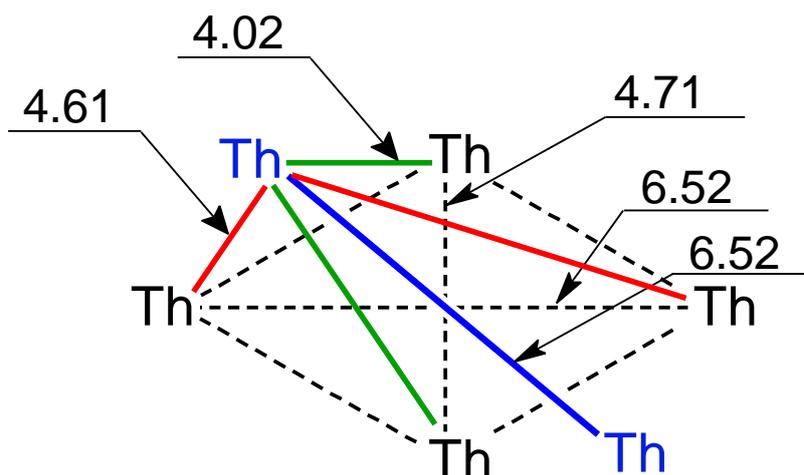
p-p	Th - Th		
	Расстояние, Å	Кол-во	Кол-во в Th ₆
IV	4.02	1.33	8
	4.71	0.83	5
	6.52	0.33	2

В растворе IV присутствует частица, судя по расстояниям Th-Th похожая на Th₄, однако для нее два более длинных расстояния различным образом представлены, рассмотрим фрагмент Th₆ октаэдрического строения:



В октаэдре на 1 атом тория приходится $15/6 = 2.5$ расстояния Th – Th, что согласуется с приведенным в таблице ($1.33 + 0.83 + 0.33 = 2.49$), но в правильном октаэдре только 2 типа расстояний. В сжатом октаэдре две больших диагонали, а в растянутом – две меньших. Умножим количество расстояний на 6 для определения числа таких расстояний во фрагменте Th₆ (см. таблицу). Два

длинных расстояния «намекают» на сжатый октаэдр, однако странными являются 5 средних расстояний. Для объяснения вспомним, что расстояния измеряются с точностью 5-10%, а значит все расстояния, которые укладываются в интервал 4.5 – 4.9 будут неразличимы. Возьмем за основу плоский фрагмент Th₄ (черный пунктир), в котором присутствуют все необходимые расстояния и добавим к нему 2 атома тория (синего цвета):



Пусть большие диагонали будут равны 6.52 Å, тогда «красное» расстояние может быть найдено по теореме Пифагора:

$$\sqrt{\left(\frac{6.52}{2}\right)^2 + \left(\frac{6.52}{2}\right)^2} = 4.61 \text{ Å},$$

зеленое расстояние равно 4.02 Å по построению. В итоге получаются следующие расстояния Th – Th:

Расстояние, Å	Кол-во	
4.02	8	
4.61	4	5
4.71	1	
6.52	2	2

Расстояния 4.61 и 4.71 в пределах указанной погрешности неразличимы.

p-p	Th - O		
	Расстояние, Å	Кол-во	Кол-во в Th ₆
IV	2.39	4.67	28
	2.50	3.33	20

Как уже ранее отмечалось атомы металла не могут быть связаны между

собой ковалентными связями, значит, ионы тория должны быть связаны между собой мостиковыми ОН-группами. Так как известно лишь количество связей возможен некоторый произвол при распределении ОН-групп или ионов O^{2-} :

1) 12 ОН-групп распределены по всем ребрам, каждая из них образует две связи, и остаётся еще 4 ОН-группы, которые связаны только с одним ионом тория. Молекулы воды дополняют кч тория до 8, состав катиона $[Th_6(OH)_{16}(H_2O)_{20}]^{8+}$

2) 8 ОН-групп располагаются над каждой гранью, каждая из них образует три связи, и остаётся еще 4 ОН-группы, которые связаны только с одним ионом тория. Молекулы воды дополняют кч тория до 8, состав катиона $[Th_6(OH)_{12}(H_2O)_{20}]^{12+}$

3) Вместо ОН-групп над каждой гранью располагается 8 ионов O^{2-} , 4 ОН-группы связаны только с одним ионом тория, а молекулы воды дополняют кч тория до 8, состав катиона $[Th_6O_8(OH)_4(H_2O)_{20}]^{4+}$.

3. Для расчета доли Th_2 в растворе **III** достаточно использовать кол-во коротких расстояний Th-Th по аналогии с ранее проведенным расчетом:

$$\frac{x + 4y}{2x + 4y} = 0.69 \Rightarrow x = 3.26y$$

$$2 C(Th_2) + 4 C(Th_4) = C(Th)$$



Р-р	C(Th), М	C(Th ₂)/C(Th ₄)	C(Th ₂), М	C(Th ₄), М
II	0.88	2.00	0.22	0.11
III	0.44	3.26	0.136	0.042

4. Ион Th^{4+} склонен к гидролизу благодаря чему при перекристаллизации из водного раствора невозможно получить перхлорат тория(IV), вместо этого кристаллизуются продукты частичного гидролиза, полиядерные катионы.

Для получения перхлората тория кристаллизацию необходимо проводить в присутствии хлорной кислоты (~5 моль/л).

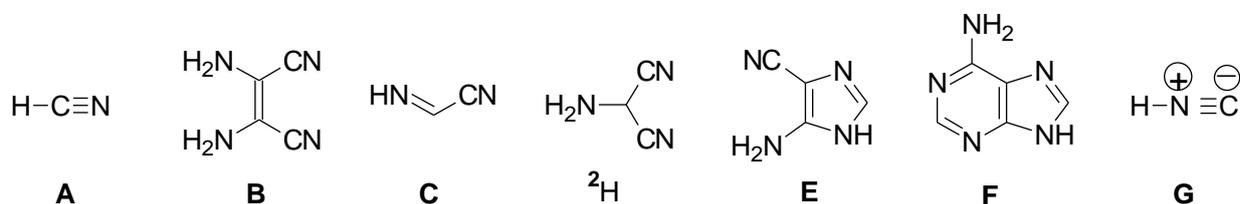
Система оценивания:

1.	Определение кч Th в 4-х частицах по 1 баллу	4 балла
2.	Состав 4-х частиц по 1 баллу Структура 4-х частиц по 2 балла	12 баллов
3.	Концентрации комплексов Th в р-рах II и III по 1 баллу	2 баллов
4.	Указание на полиядерные комплексы как продукт перекристаллизации – 1 балл Указание на необходимость кристаллизации из раствора хлорной кислоты – 1 балл	2 балла
ИТОГО: 20 баллов		

Решение задачи 11-3 (автор: Трушков И.В.)

1. Из состава соединений **A–G** легко можно определить мольное соотношение $n(C) : n(H) = 44.4/12 : 3.7/1 = 1 : 1$, при этом на третий элемент остаётся 51.9% по массе. Тогда единственным вариантом простейшей формулы для этих соединений будет $(CHN)_x$. При этом описание свойств **A** не оставляет сомнений, что это – простейшее соединение такого состава, а именно синильная кислота $H-C\equiv N$. Тогда **G** – её изомер $H-N=C$. Только одно азотистое основание содержит лишь атомы углерода, водорода и азота. Это – аденин $C_5H_5N_5$ (**F**), бициклическое соединение, содержащее конденсированные пиримидиновый и имидазольный фрагменты. При этом **F** образуется взаимодействием производного имидазола **E** с HCN . Легко сделать вывод, что **E** имеет молекулярную формулу $C_4H_4N_4$, а значит, в имидазольном цикле присутствуют заместители, содержащие один атом углерода и два атома азота. Наиболее вероятно, что эти атомы входят в состав двух заместителей (т.е. замещают два атома водорода). Тогда эти заместители – цианогруппа ($-CN$) и аминогруппа ($-NH_2$). При этом оба заместителя должны участвовать в образовании пиримидинового цикла при взаимодействии **E** с HCN . Отсюда можно сделать вывод о структуре **E**. Ациклическое соединение **B** является изомером **E**, причём, согласно условию, предполагалось, что оно образуется из **A** через промежуточное образование **C**, а затем **D**. Можно сделать вывод, что формула **C** – $C_2H_2N_2$ (димер HCN), а формула **D** – $C_3H_3N_3$ (тример), причём образование **B** из **D** в реакции с HCN позволяет утверждать, что **D** – не 1,3,5-триазин, а ациклическое соединение,

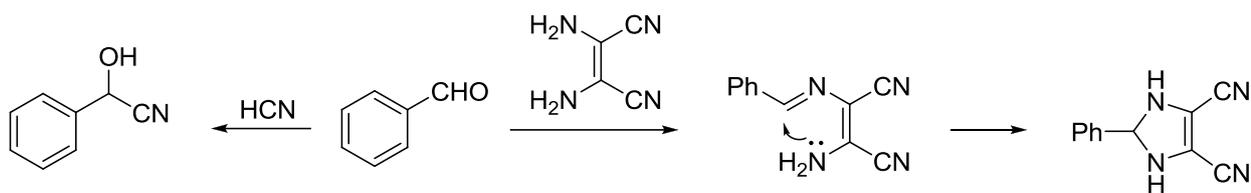
содержащее аминогруппу (**D** образует соль с кислотой). Тогда **C** – иминоацетонитрил, а **D** – 2-аминомалонитрил, который можно представить как продукт присоединения HCN к иминогруппе **C** в соответствии с общим правилом (протон идет к нуклеофильному атому азота, а цианид-ион – к электрофильному атому углерода). Среди ациклических соединений формулы C₄H₄N₄ описанным свойствам соединения **B** лучше всего удовлетворяет динитрил 2,3-диаминомалеиновой кислоты. Как и соответствующий *E*-изомер (2,3-диаминофумаронитрил), это соединение может превращаться в 5(4)-амино-4(5)-цианоимидазол под действием формамидина. Однако 2,3-диаминофумаронитрил имеет центр симметрии, а значит, не может иметь большого дипольного момента, указанного для **B**. В свою очередь, образование 2,3-диаминомалеонитрила из **D** является логичным результатом присоединения HCN к таутомеру 2-аминомалонитрила. Наконец, образование как ациклического, так и циклического продукта в реакции **B** с альдегидами говорит о наличии двух аминогрупп при соседних атомах углерода. Таким образом, можно написать все структуры соединений **A–G**.



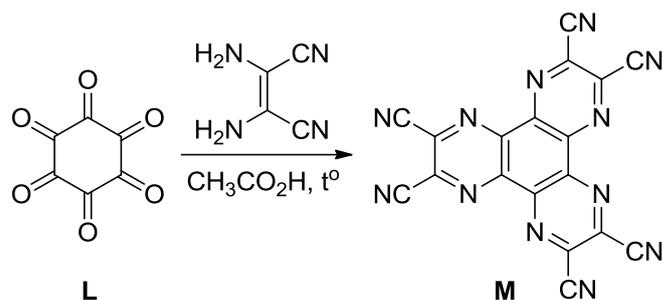
2. Бинарный газ **K**, выделяющийся при действии сильного основания, – явно аммиак NH₃. Тогда соль **H** – соль аммония. При взаимодействии HCN с водой для образования соли аммония требуется две молекулы воды. Следовательно, анион этой соли – HCO₂⁻, т.е. **H** – формиат аммония. При растворении HCN в водном растворе KOH, очевидно, образуется раствор KCN (**I**), который при длительном стоянии выделяет аммиак, в результате чего остаётся формиат калия, HCO₂K (**J**).

3. При взаимодействии HCN с альдегидами образуются циангидрины. То есть, из **A** и бензальдегида получится PhCH(OH)CN. При взаимодействии

бензальдегида с аминами образуются имины, однако в случае 1,2-диаминов может образовываться также циклический продукт – аминаль.



4. Поскольку соединение **L** синтезируют окислением динатриевой соли тетрагидрокси-*пара*-бензохинона, логично предположить, что оно содержит 6 атомов углерода. Тогда его молярная масса равна $12 \cdot 6 / 0.429 = 168$ г/моль. На второй элемент приходится 96 г/моль, что соответствует 6 атомам кислорода. Тогда **L** – циклогексангексаон. Бинарное соединение с плоским строением и осью симметрии третьего порядка, которое может образоваться при его взаимодействии с **B** – гексаазатрифениленгексакарбонитрил (**M**).



Система оценивания:

- | | |
|--|------------------|
| 1. Структурная формула соединения A – 2 балла | 11 баллов |
| Структурные формулы соединений B–G – по 1.5 балла | |
| 2. Формулы соединений H–K – по 1 баллу | 4 балла |
| 3. Структурные формулы продуктов – по 1 баллу | 3 балла |
| 4. Структурные формулы соединений L и M – по 1 баллу | 2 балла |

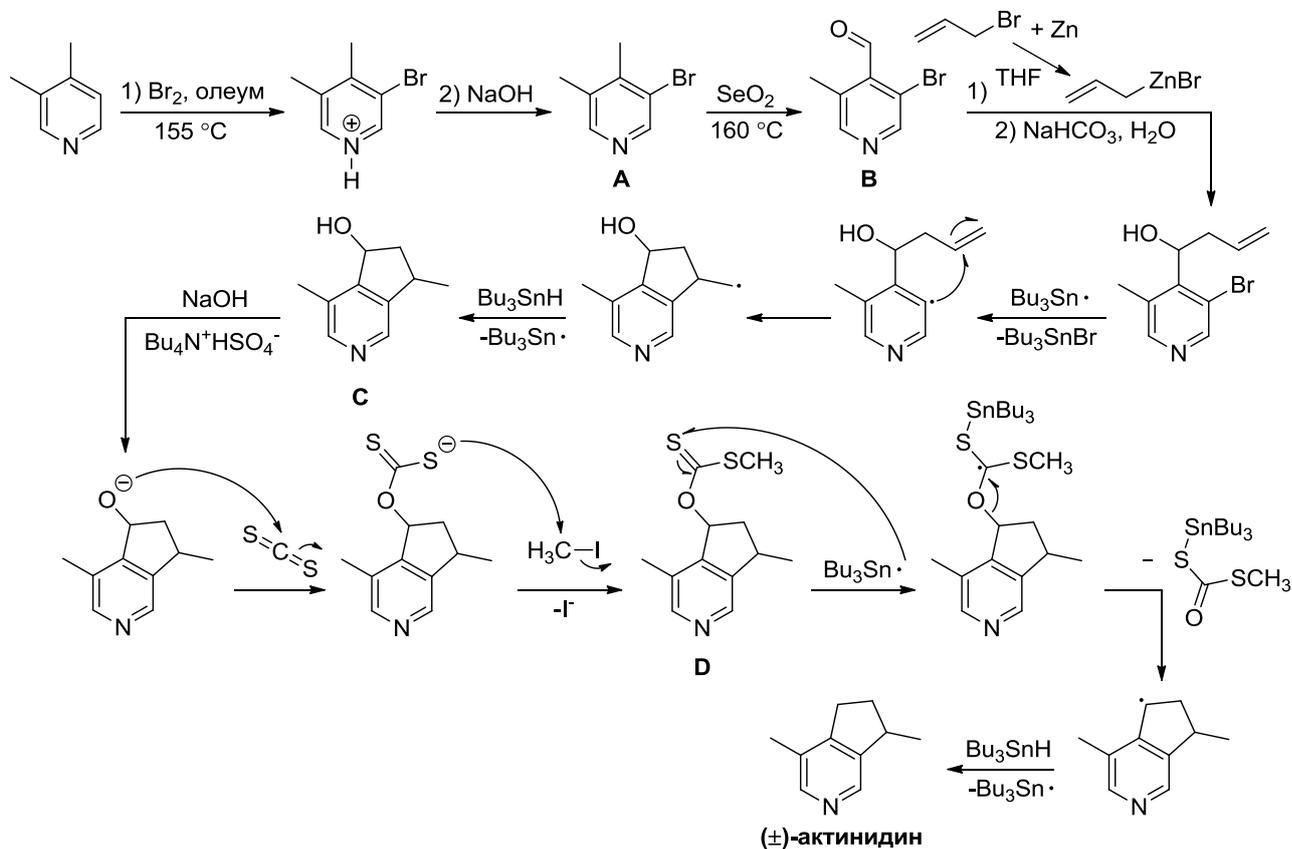
ИТОГО: 20 баллов

Решение задачи 11-4 (автор: Швед А.М.)

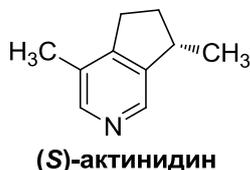
1. Первая стадия представляет собой электрофильное замещение атома водорода на бром в положении 5 пиридина, что следует из приведённой на схеме структуры промежуточного продукта. Дополнительная обработка щёлочью необходима для нейтрализации соответствующей пиридиновой соли, в форме

которой продукт существует в условиях проведения бромирования. Действие SeO_2 позволяет окислить атом углерода в бензильном положении с образованием альдегида, причём, судя по структуре промежуточного продукта, окислению будет подвергаться метильная группа в положении 4 пиридинового кольца. Дальнейшее превращение представляет собой нуклеофильное присоединение цинкорганического соединения к карбонильной группе аналогично присоединению реактивов Гриньяра.

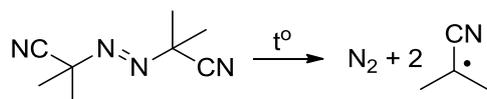
Стадия получения соединения **C** как раз является ключевой стадией, на которой происходит замыкание пятичленного цикла по радикально-цепному механизму. Из AIBN генерируются свободные радикалы (см. пункт 3), которые способствуют гомолитическому разрыву связи Sn-H в Bu_3SnH и последующему образованию арильного радикала. Его внутримолекулярная атака по двойной связи даёт пятичленный цикл, после чего получившийся алкильный радикал отрывает атом водорода от Bu_3SnH с образованием соединения **C** и радикала $\text{Bu}_3\text{Sn}\cdot$, продолжающего цепь. При действии сероуглерода (CS_2) и метилиодида (CH_3I) на спирт **C** в щелочных условиях образуется ксантогенат (дитиокарбонат) **D**, который затем восстанавливается в конечный продукт **актинидин** по реакции Бартона–МакКомби, также протекающей по радикально-цепному механизму.



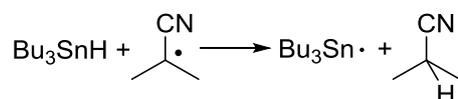
2. В структуре актинидина присутствует один хиральный атом углерода в пятичленном цикле при метильной группе. Старшинство заместителей убывает в порядке $-C(Ar)$, $-CH_2-$, $-CH_3$, $-H$, поэтому (*S*)-энантиомер будет иметь следующую структурную формулу:



3. AIBN – азобисизобутиронитрил, является инициатором в радикальных реакциях:

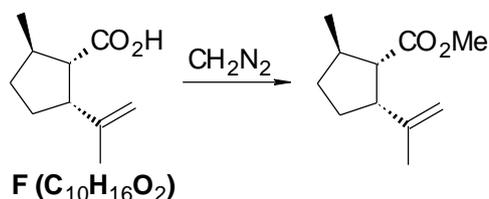


Образовавшийся радикал запускает радикальный механизм, активируя субстрат для дальнейших превращений. Например, в случае Bu_3SnH происходит отщепление атома водорода и образование радикала трибутилолова, который затем атакует либо атом галогена с образованием арильного радикала, либо атом серы в соединении **D**.



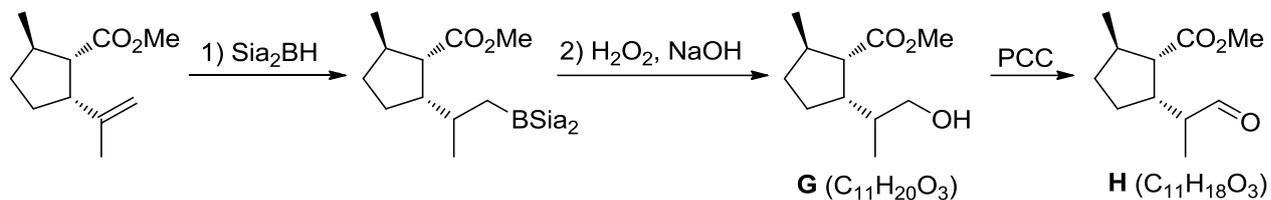
4. Первая стадия представляет собой многоэтапное превращение, которое, по-видимому, включает в себя перегруппировку шестичленного цикла в пятичленный. Ввиду неочевидности структуры **E** попробуем найти его молекулярную формулу методом исключения, вначале разгадав остальные продукты.

Так, действие на вещество **F** диазометаном даёт метиловый эфир, приведённый на схеме. Тогда **F** может быть соответствующей карбоновой кислотой с молекулярной формулой $C_{10}H_{16}O_2$ (**1** или **4** из списка).

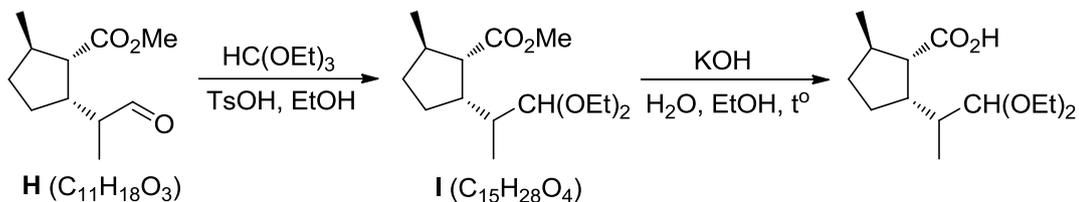


Обработка приведённого на схеме ненасыщенного сложного эфира дистиамилбораном приводит к продукту присоединения Sia_2BH по двойной связи против правила Марковникова. Последующая обработка перекисью водорода в щелочной среде позволяет получить спирт **G** с молекулярной

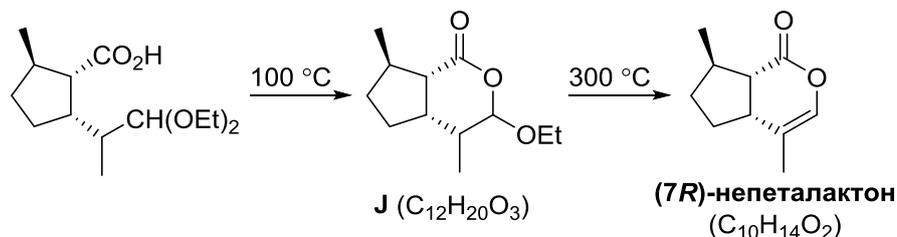
формулой $C_{11}H_{20}O_3$ (**3**). Его окисление с помощью PCC даст альдегид **H** с молекулярной формулой, содержащей на 2 атома водорода меньше, чем у **G**, т.е. $C_{11}H_{18}O_3$ (**6**).



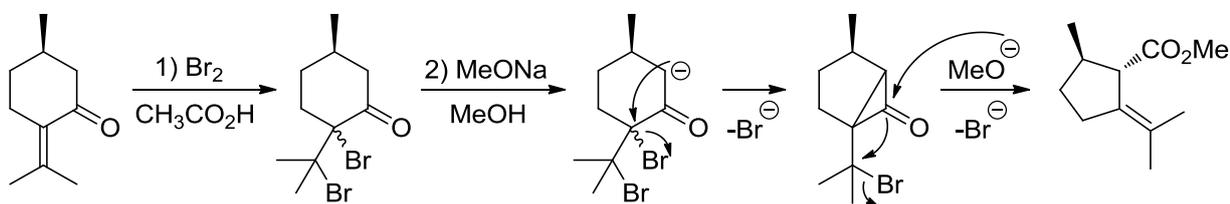
При действии на альдегиды триэтилортоформиатом в кислой среде образуются ацетали. При этом молекулярная формула увеличивается на $C_4H_{10}O$. Тогда ацеталь **I** имеет формулу $C_{15}H_{28}O_4$, что как раз есть в списке под номером **2**. Последующая обработка водно-спиртовым раствором щёлочи приводит к гидролизу сложноэфирной группы, не затрагивая ацетальную группу.



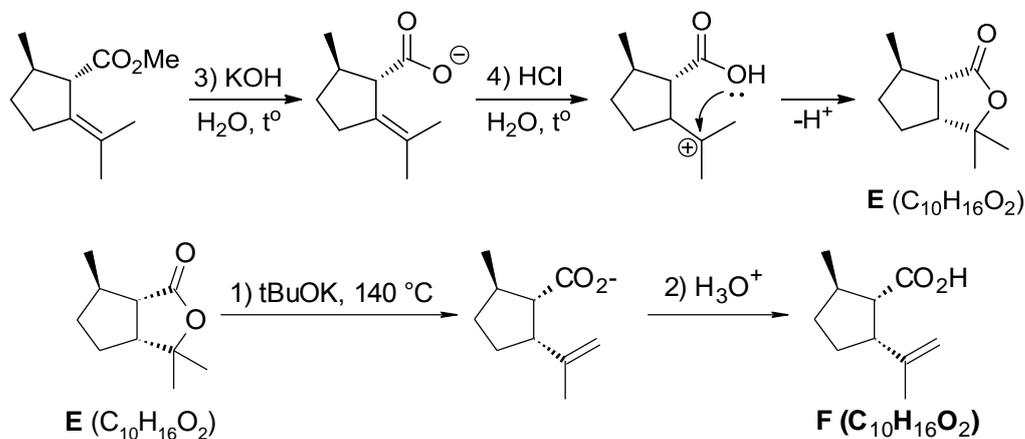
Термическая обработка получившейся кислоты, скорее всего, приведёт либо к изомеризации, либо к отщеплению низкомолекулярного продукта. У нас осталось две формулы под номерами **1** или **4** ($C_{10}H_{16}O_2$) и **5** ($C_{12}H_{20}O_3$), соответствующие продуктам **E** и **J**. Вычтем из формулы предшественника **J** данные молекулярные формулы, чтобы понять суть данного превращения. Так, $C_{14}H_{26}O_4 - C_{10}H_{16}O_2 = C_4H_{10}O_2$, что вряд ли может соответствовать какому-либо продукту отщепления. В то же время $C_{14}H_{26}O_4 - C_{12}H_{20}O_3 = C_2H_6O$, что соответствует молекуле этилового спирта. Тогда соединение **J** имеет формулу $C_{12}H_{20}O_3$ (**5**) и представляет собой продукт замещения этоксигруппы карбоксильной группой, приводящего к замыканию лактонного цикла и отщеплению одной молекулы C_2H_5OH . На данном этапе также можно предположить, что при получении из **J** непетолактона происходит отщепление второй молекулы этилового спирта с образованием неопределённого лактона состава $C_{10}H_{14}O_2$.



Осталось неразгаданным только соединение **Е**, молекулярная формула которого $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Так как соединение **Ф** имело ту же формулу и не являлось бициклическим, то по условию именно **Е** должно иметь два цикла. На первой стадии бром, вероятно, присоединяется по двойной связи, после чего возможна протекающая под действием метилата натрия перегруппировка Фаворского с сужением цикла.

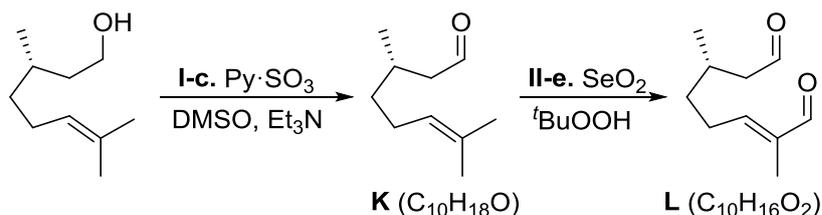


Образовавшийся непредельный эфир затем подвергается щелочному гидролизу. Дальнейшее действие кислоты приводит к образованию лактона с формулой $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$, который при нагревании с сильным основанием даёт изомерный продукт **Ф** уже разгаданной нами структуры.

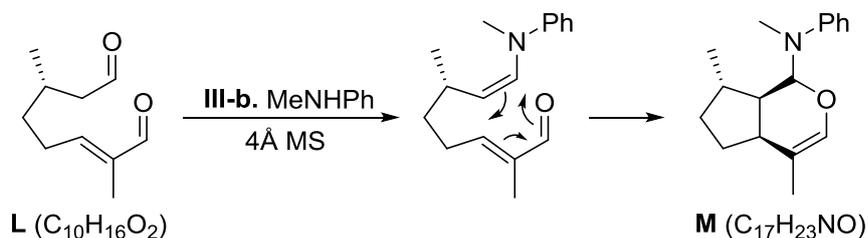


5. Схему проще всего разгадывать на основе анализа изменения состава веществ. Так, на первой стадии из исходного соединения ($\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$) получается вещество **К** с формулой $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$. Это соответствует окислению спирта в альдегид, что можно достичь с помощью реагентов и условий (с) ($\text{Py}\cdot\text{SO}_3$, DMSO , Et_3N) – окисление по Париху-Дёрингу. На второй стадии к формуле **К** добавляется атом O и убирается 2 атома H . Это похоже на превращение метильной или метиленовой группы в кетогруппу. Реагентом, который

способен к такому превращению, является SeO_2 (**e**), который окисляет метиленовую или метильную группу в α -положении к карбонильной группе или связи $\text{C}=\text{C}$ (реакция Райли). Окисление алкенов по Райли протекает с образованием аллиловых спиртов, однако в данном случае SeO_2 используется в комбинации с соокислителем ${}^t\text{BuOOH}$, что позволяет получить α,β -ненасыщенный альдегид. Анализ структуры непеталактона, установленной в п. 4, позволяет сделать выбор в пользу окисления атома углерода именно в положении 8.

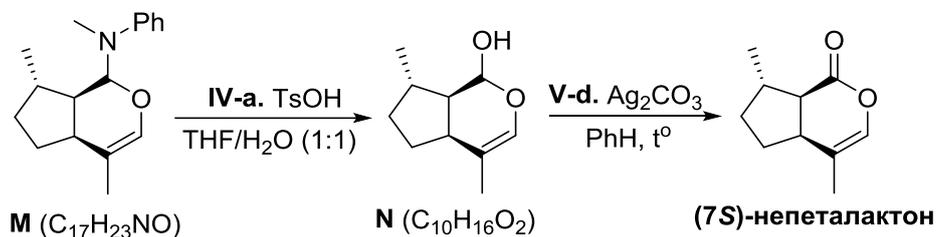


На следующей стадии к формуле **L** прибавляется $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}$ и уходит один атом O . Это соответствует условиям (**b**) – присоединению MeNHPh ($\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$) и отщеплению молекулы H_2O (этому способствует добавление в реакционную смесь молекулярных сит). Это похоже на образование енамина, однако по условию **M** имеет бициклическое строение. По структуре непеталактона можно заметить, что должна образоваться связь $\text{C}-\text{C}$ между атомами углерода в положениях 2 и 6. Имея структуру енамина, содержащего также гетеродиеновый фрагмент (α,β -непредельный альдегид), мы можем образовать такую связь по реакции [4+2]-циклоприсоединения, т.е. реакции гетеро-Дильса-Альдера.

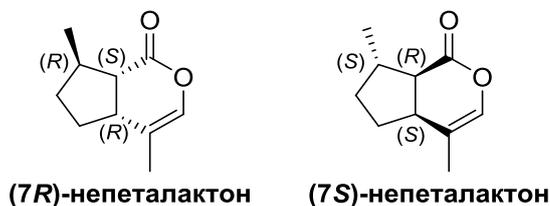


При образовании **N** формула становится такой же, как в **L**, что означает гидролиз с отщеплением MeNHPh . Это могло произойти в условиях (**a**), т.е. в присутствии кислоты TsOH в водном THF. Так как **N** также имеет бициклическое строение, как и **M**, а конечной структурой является лактон, то на данной стадии происходит замещение группы $-\text{NMePh}$ на $-\text{OH}$ с образованием полуацетала. Последняя стадия – это окисление полуацетала в

лактон, чему могут соответствовать условия (d), где в качестве окислителя используется соль Ag(I). Структура получившегося (7S)-непеталактона действительно соотносится с полученной нами ранее структурой его энантиомера.



6. Энантиомеры непеталактона и абсолютная конфигурация хиральных центров:

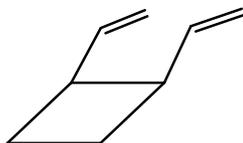


Система оценивания:

1.	Структурные формулы соединений А – D – по 1 баллу	4 балла
2.	Структурная формула (S)-актинидина	1 балл
3.	Структурная формула AIBN – 0.5 балла Название AIBN – 0.5 балла Уравнения реакций – 0.5 балла	1.5 балла
4.	Структурные формулы соединений Е – J – по 1 баллу (при верной брутто-формуле, но неверной структуре – по 0.5 балла)	6 баллов
5.	Структурные формулы соединений К – N – по 1 баллу Верное соотнесение стадии и условий – по 0.2 балла	5 баллов
6.	Структурная формула непеталактона (без учёта стереохимии) – 1 балл Транс-расположение метильной группы и цикла – 0.5 балла Верное определение конфигурации центров – по 0.5 балла за соединение	2.5 балла
	ИТОГО:	20 баллов

Решение задачи 11-5 (автор: Ерёмин В.В.)

1. А – *цис*-1,2-дивинилциклобутан:



$$2. \text{ а) } k_1 = 1.2 \cdot 10^{11} \cdot \exp\left(-\frac{110000}{8.314 \cdot 343}\right) = 2.1 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$$

$$k_2 = 4.8 \cdot 10^{10} \cdot \exp\left(-\frac{100000}{8.314 \cdot 343}\right) = 2.8 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$$

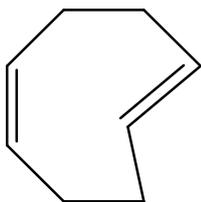
В параллельных реакциях 1-го порядка отношение концентраций продуктов равно отношению соответствующих констант скорости:

$$\frac{c_C(\infty)}{c_B(\infty)} = \frac{k_2}{k_1} = 13.3$$

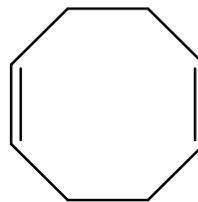
Все вещество **A** превращается в **B** и **C**: $c_A(0) = c_B(\infty) + c_C(\infty)$, отсюда

$$\frac{c_C(\infty)}{c_A(0)} = \frac{c_C(\infty)}{c_B(\infty) + c_C(\infty)} = \frac{13.3}{13.3 + 1} = 0.93 = 93\%$$

б) **B** – *цис-транс*-циклооктадиен-1,5, **C** – *цис-цис*-циклооктадиен-1,5:



B



C

в) Вещество **A** расходуется суммарно по реакции 1-го порядка с эффективной константой скорости

$$k = k_1 + k_2 = 3.0 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1},$$

период полупревращения:

$$t_{1/2} = \ln(2) / (k_1 + k_2) = 23000 \text{ с} = 6.4 \text{ ч.}$$

Долю превращения за один час найдём из уравнения:

$$kt = \ln \frac{c_0}{c}, \text{ откуда } \frac{c}{c_0} = \exp(-kt) = \exp(-3.0 \cdot 10^{-5} \cdot 3600) = 0.90.$$

Через час остаётся 90 % исходного вещества, следовательно, реагирует за это время 10 %.

г) Первый способ – воспользоваться известной формулой для эффективной энергии активации в параллельных реакциях 1-го порядка:

$$E_{\text{эфф}} = \frac{k_1 E_1 + k_2 E_2}{k_1 + k_2} = \frac{2.1 \cdot 10^{-6} \cdot 110 + 2.8 \cdot 10^{-5} \cdot 100}{2.1 \cdot 10^{-6} + 2.8 \cdot 10^{-5}} = 101 \text{ кДж/моль.}$$

Другой способ – рассчитать эффективную константу скорости $k = k_1 + k_2$, используя таблицу 1, при двух температурах и найти энергию активации по формуле:

$$E_{\text{эфф}} = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k(T_2)}{k(T_1)},$$

следующей из уравнения Аррениуса.

Например, возьмем следующие данные:

$$T_1 = 343 \text{ К}, k(T_1) = 3.01 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$$

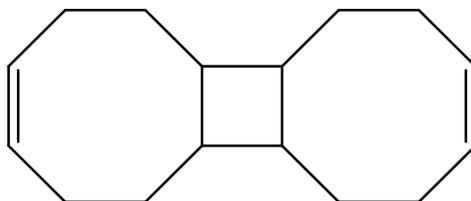
$$T_2 = 363 \text{ К}, k(T_2) =$$

$$= 1.2 \cdot 10^{11} \cdot \exp\left(-\frac{110000}{8.314 \cdot 363}\right) + 4.8 \cdot 10^{10} \cdot \exp\left(-\frac{100000}{8.314 \cdot 363}\right) = 2.1 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1},$$

$$E_{\text{эфф}} = \frac{8.314 \cdot 343 \cdot 363}{20} \ln \frac{2.1 \cdot 10^{-4}}{3.0 \cdot 10^{-5}} = 101000 \text{ Дж/моль} = 101 \text{ кДж/моль}.$$

Принимается любой разумный способ расчета. Интересно, что независимо от способа расчета, эффективная энергия активации будет лишь немного превышать 100 кДж/моль, так как основной вклад в изомеризацию **A** вносит вторая реакция, $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{C}$.

3. а) Димер циклооктадиена-1,5:



B₂

б) Запишем выражения для скорости расходования вещества **B**:

$$r_{\text{B}} = k_3 c_{\text{B}} + 2k_4 c_{\text{B}}^2$$

(двойка в правой части написана потому, что в одном элементарном акте реакции 4 расходуются две молекулы **B**), и скорости образования вещества **C**:

$$r_{\text{C}} = k_3 c_{\text{B}}.$$

Из последнего выражения находим k_3 :

$$k_3 = \frac{r_{\text{C}}}{c_{\text{B}}} = \frac{7.7 \cdot 10^{-9}}{7.0 \cdot 10^{-4}} = 1.1 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1},$$

а из первого – k_4 :

$$k_4 = \frac{r_B - k_3 c_B}{2c_B^2} = \frac{8.2 \cdot 10^{-9} - 7.7 \cdot 10^{-9}}{2 \cdot (7.0 \cdot 10^{-4})^2} = 5.1 \cdot 10^{-4} \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}.$$

в) Реакции – необратимые, поэтому $c_B(\infty) = 0$, следовательно $r_B = r_C = 0$. Первые три пустые клетки в нижней строке таблицы 2 заполняем нулями. Для расчёта $c_{B_2}(\infty)$ используем материальный баланс. В реакцию изомеризации $B \rightarrow C$ вступило $6.7 \cdot 10^{-4}$ М вещества B , тогда в B_2 димеризовалось $7.0 \cdot 10^{-4} - 6.7 \cdot 10^{-4} = 3 \cdot 10^{-5}$ М B и образовалось $3 \cdot 10^{-5} / 2 = 1.5 \cdot 10^{-5}$ М димера B_2 .

Таблица 2

$t, \text{ с}$	Суммарная скорость расходования В, $r_B, \text{ М / с}$	Скорость образования С, $r_C, \text{ М / с}$	$c(B),$ М	$c(C),$ М	$c(B_2),$ М
0	$8.2 \cdot 10^{-9}$	$7.7 \cdot 10^{-9}$	$7.0 \cdot 10^{-4}$	0	0
∞	0	0	0	$6.7 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$

г) Вещество B расходуется в двух параллельных реакциях. В первой реакции порядок по B равен 1, во второй – 2, поэтому в суммарном уравнении порядок должен быть больше 1, но меньше 2. При этом первая реакция вносит намного больший вклад в скорость расходования B , поэтому кинетический порядок должен быть ближе к 1, чем к 2. Кроме того, он будет незначительно меняться в ходе реакции.

Проверить это расчетом в данном случае невозможно, так как не приведены кинетические данные в ходе реакции.

Система оценивания:

1.	Правильная структура – 2 балла 1,3-дивинилциклобутан засчитывается. <i>Транс</i> -изомер – 0 баллов. Стереохимия не учитывается.	2 балла
2.	а) Расчёт констант скорости – 2 x 0.5 балла (за отсутствие единиц измерения балл не снижается, так как имеет значение только отношение констант), выражение $\frac{c_C(\infty)}{c_B(\infty)} = \frac{k_2}{k_1}$ или аналогичное – 1 балл , расчет – 1 балл . б) Каждая правильная структура – 1 балл . в) Период полупревращения: формула – 0.5 балла , расчет – 0.5 балла (ответ без единиц измерения – 0 баллов) Процент изомеризации: правильный ответ – 1 балл (формула дана в условии). (Расчет только процента непрореагировавшего вещества – 0 баллов.) г) Любой разумный способ – 1 балл , расчет по нему – 2 балла (при отсутствии единиц измерения – 0 баллов).	а) 3 балла б) 2 балла в) 2 балла г) 3 балла Всего – 10 баллов
3.	а) Структура – 1 балл б) выражения для r_B и r_C – 2 x 0.5 балла (если нет двойки в выражении для r_B – 0.25 балла), расчет констант скорости 2 x 1 балл (при отсутствии единиц измерения – 0 баллов) в) Три нуля – 3 x 0.5 балла , концентрация B_2 – 1 балл г) Порядок между 1 и 2 – 0.5 балла , порядок ближе к 1, чем к 2 – 1 балл (любой ответ без объяснения – 0 баллов).	а) 1 балла б) 3 балла в) 2.5 балла г) 1.5 балла Всего – 8 баллов
	ИТОГО:	20 баллов

Решения заданий 2 теоретического тура

Решение задачи 1 (автор: Птицын А.Д.)

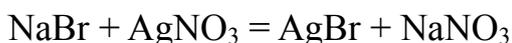
Из условия следует, что X_1 , X_2 и X_3 это бинарные соединения. Тогда

	$\omega(X),\%$	$\omega(Y),\%$	$\omega(X)/\omega(Y)$	$\omega(Y)/\omega(X)$	$\omega(X)/\omega(Y)/0.3$	$\omega(Y)/\omega(X)/1.67$
X_1	28.57	71.43	0.400	2.500	1.33 1/3	1.5 3
X_2	23.09	76.91	0.300	3.331	1 1/4	2 4
X_3	37.45	62.55	0.599	1.670	2 1/2	1 2

Получили следующий состав $X_1 - XY_3$, $X_2 - XY_4$ и $X_3 - XY_2$ и на 1X(1.00г) приходится 1Y(0.83г). Веществом Y может быть бром, т.к. при реакции X_3 с раствором нитрата серебра выпал желтоватый осадок.

$$v(Y) = 0.83 / 80 = 0.0104 \text{ моль}$$

$M(X) = 1 / v(Y) = 1 / 0.0104 = 96.4 \text{ г/моль}$, что близко к молярной массе молибдена.



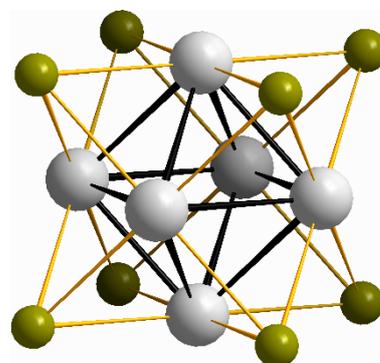
$$v(NaBr) = v(AgBr) = 1.31 / 187 = 0.007 \text{ моль}$$

$$v(MoBr_2) = 2.67 / 256 = 0.0104 \text{ моль}$$

$$v(Br) = v(MoBr_2) \cdot 2 = 0.0208 \text{ моль}$$

$v(Br) : v(NaBr) = 0.0208 : 0.007 = 3 : 1$, то есть только одну треть атомов брома осадили в виде бромида серебра и, соответственно простейшая формула X_3 в котором треть атомов брома «внешнесферные» - $[Mo_3Br_4]Br_2$.

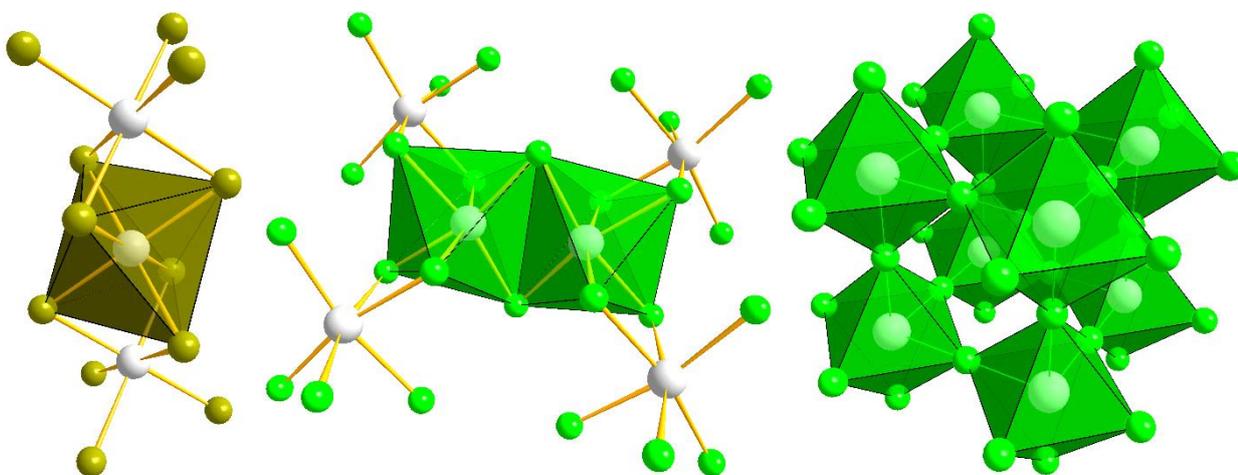
Из условия известно, что атомы молибдена находятся в вершинах правильного полиэдра. 3 атома молибдена расположенные в вершинах правильного треугольника не образуют полиэдр (объемная фигура), кроме того, добавить к ним 4 атома брома так, чтобы каждый атом брома был связан с 3 атомами



молибдена, оказывается проблематично. Если удвоить формулу ($[Mo_6Br_8]Br_4$), то атомы молибдена лежат в вершинах октаэдра, а атомы брома располагаются

над всеми 8-ю его гранями.

По условию задачи X_1 ($MoBr_3$) нерастворим в воде и имеет полимерное строение, при этом Mo имеет октаэдрическое окружение, а это значит, что все 6 атомов брома являются мостиковыми, т.е. образуют связи с 2-мя атомами Mo. Это может быть реализовано, если 1) каждый октаэдр $\{MoBr_6\}$ связан с двумя другими общими гранями; 2) каждый октаэдр $\{MoBr_6\}$ связан с тремя другими общим ребром; 3) каждый октаэдр $\{MoBr_6\}$ связан с шестью другими общими вершинами. В первом случае образуются полимерные цепи, во втором – слои, в третьем – 3х-мерный каркас:



Все три варианта реализуются в галогенидах молибдена: $MoBr_3$, $MoCl_3$ и MoF_3 , соответственно. Согласно условию $MoBr_3$ имеет полимерное строение и выбор очевиден.

Найдем молярную массу X_4 , предположив, что в нем также 6 атомов молибдена, как и в X_3 :

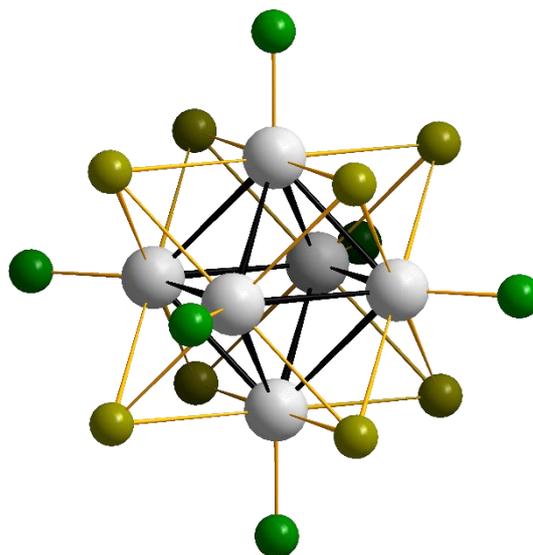
$$\nu(X_4) = 3.02 \cdot 96 \cdot 6 = 1740 \text{ г/моль}$$

$$1740 - 96 \cdot 6 = 1164;$$

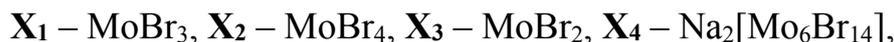
$1164 - 80 \cdot 14 = 44 \text{ г/моль}$ – что при округлении соответствует 2 атомам натрия.

Тогда $X_4 - Na_2[Mo_6Br_{14}]$. Это ионное

соединение, состоящее из кластерного аниона, который построен, как и $\{Mo_6Br_8\}$, но еще с 6 атомами брома (зеленые шары), расположенными над



центрами граней куба (см. рисунок).



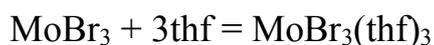
- 1) $2\text{Mo} + 3\text{Br}_2 \xrightarrow{450^\circ\text{C}} 2\text{MoBr}_3$
- 2) $\text{Mo} + 2\text{Br}_2 \xrightarrow{600^\circ\text{C}} \text{MoBr}_4$
- 3) $\text{Mo} + \text{Br}_2 \xrightarrow{720^\circ\text{C}} \text{MoBr}_2 ([\text{Mo}_6\text{Br}_8]\text{Br}_4)$
- 4) $[\text{Mo}_6\text{Br}_8]\text{Br}_4 + \text{NaOH} = [\text{Mo}_6\text{Br}_8](\text{OH})_4 + 4\text{NaBr}$
- 5) $\text{NaBr} + \text{AgNO}_3 = \text{AgBr}\downarrow + \text{NaNO}_3$
- 6) $6\text{Mo} + 6\text{Br}_2 + 2\text{NaBr} \xrightarrow{720^\circ\text{C}} \text{Na}_2[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]$

	\mathbf{X}_1	\mathbf{X}_2	\mathbf{X}_3	\mathbf{X}_4
Вещество	MoBr_3	MoBr_4	$[\text{Mo}_6\text{Br}_8]\text{Br}_4$	$\text{Na}_2[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]$

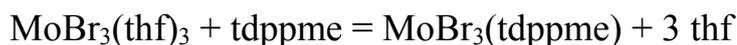
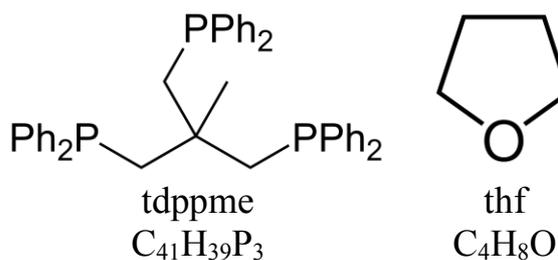
Из условия задачи следует, что реакция \mathbf{X}_1 при кипячении в тетрагидрофуране обратима. Можно предположить, что она заключается в разрушении полимера и координации тетрагидрофурана. Расчет молярной массы показывает, что

$$M(\mathbf{X}_5) = \frac{3 \cdot M(\text{Br})}{\omega(\text{Br})} = \frac{3 \cdot 79.904}{0.4343} = 551.95 \text{ г/моль}$$

а остаток $551.95 - 79.904 \cdot 3 - 95.94 = 216.3 \text{ г/моль}$ соответствует 3 молекулам тетрагидрофурана $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$. Таким образом, вещество \mathbf{X}_5 имеет формулу $\text{MoBr}_3(\text{thf})_3$:



Реакция этого вещества с tdppme приводит к замещению трех молекул тетрагидрофурана на тридентатный (триподальный) фосфин:

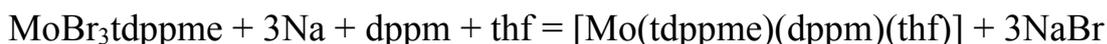
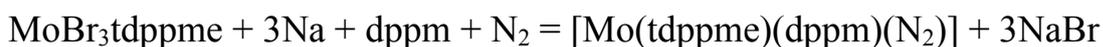


Состав вещества \mathbf{X}_6 легко подтвердить расчетом:

$$\omega(\text{Br}) = \frac{3 \cdot M(\text{Br})}{M(\mathbf{X}_6)} = \frac{3 \cdot 79.904}{3 \cdot 79.904 + 95.94 + 624.67} = 0.2496$$

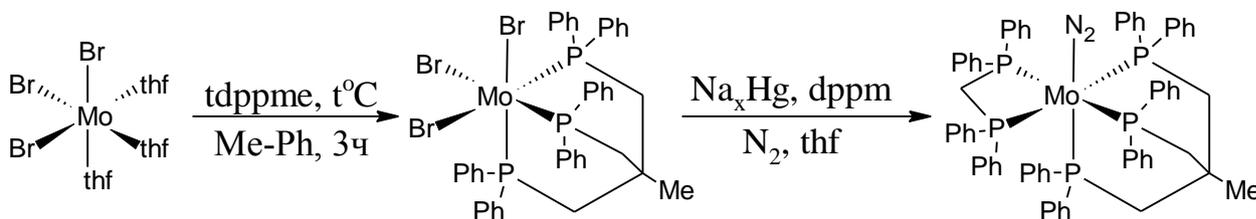
Восстановление \mathbf{X}_6 амальгамой натрия в азоте и в аргоне приводит к

разным продуктам. Натрий восстанавливает молибден, а образующиеся катионы натрия связывают бром в бромид натрия. Образуются три свободные позиции в координационной сфере молибдена, две из которых занимает бидентатный бис(дифенилфосфино)метан, а третью может занять молекула азота (если реакция проходит в атмосфере азота) X_7 или растворитель (тетрагидрофуран), если процесс происходит в аргоне:



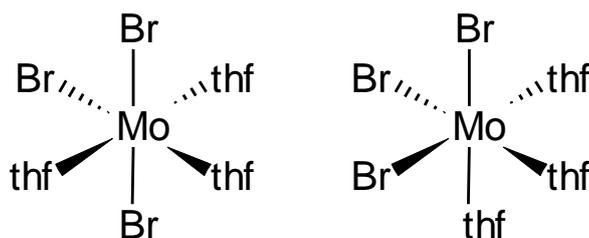
Состав X_7 подтверждается расчетом:

$$\omega(\text{Mo}) = \frac{M(\text{Mo})}{M(\text{X}_7)} = \frac{95.94}{95.94 + 624.67 + 384.40 + 28.01} = 0.0847 = 8.47\%$$



X_5	X_6	X_7

Вещество X_5 существует в виде 2-х изомеров: -гран (граневый изомер, одинаковые донорные атомы находятся на одной грани октаэдра) и -ос (осевой изомер, когда пара одинаковых лигандов лежит друг напротив друга):



Система оценивания:

1.	Состав веществ $X_1 - X_4$ по 2 балла	8 баллов
2.	Уравнения реакций 1 – 6 по 1 баллу	6 баллов
3.	Строение X_1 , X_3 и X_4 по 2 балла	6 баллов
4.	Состав X_5 , X_6 и X_7 по по 1 баллу	3 балла
5.	Изомеры X_5	1 балл
6.	Комплекс $[Mo(tdppe)(dppm)(thf)]$	1 балл
ИТОГО: 25 баллов		

Решение задачи 2 (автор: Матвеев М.В.)

XY^3 растворяется в жидком аммиаке, а из полученного раствора действием фтороформа выделяется осадок $XYZN$, который содержит азот, вероятно присутствующий в виде молекул аммиака – ситуация аналогична выпадению кристаллогидратов из водных растворов. Значит один из элементов $X-Z$ является водородом, причем элементы X и Y могли попасть в продукт из XY^3 , а для Z явных источников нет, значит элемент Z – **водород**. Наличие у Z радиоактивного изотопа, используемого в качестве радиоактивной метки, также подтверждает сделанное предположение.

В условии сказано, что соединения YZ^1 и YZ^2 – жидкие при комнатной температуре и атмосферном давлении. Элементов, образующих несколько гидридов не так уж много (B, C, Si, N, P, As, O, S, некоторые металлы), но большинство из них являются газообразными или твердыми веществами в приведенных условиях. Жидкие гидриды есть у углерода и кислорода, но только в случае последнего мы однозначно можем их записать – H_2O и H_2O_2 . Поэтому элемент Y – **кислород**.

Элемент X определить сложнее, по условию можно сказать, что это металл (все вещества - твердые), образующий гидрид и несколько соединений с кислородом. Использование относительно небольшого криптанда может говорить о небольшом размере связываемого им иона, такого как Be^{2+} , Li^+ , Mg^{2+} и другие, а маленький размер коррелирует с низкой молекулярной массой. Рассмотрим сначала более простой случай, когда потеря массы связана с отщеплением воды, а разложение XYZ^2 можно представить уравнением:



$$0.604 = \frac{18x}{(aM_X+16n)+18x} \text{ и } aM_X+16n=11.8x, \text{ где } M_X \text{ – молярная масса } X.$$

Представим возможные решения в виде таблицы:

x	1	2	3	4	5	6
$M(X_aO_n)$	11.8	23.6	35.4	47.2	59	70.8
варианты	-	-	-	-	AlO ₂	≈MnO

AlO₂ – соединение алюминия, в котором кислород проявляет среднюю степень окисления $-3/2$, а значит это вещество не подходит, так как в XY^2 средняя степень элемента – целая. Если бы X был марганцем, то на одной из стадий получения XY^2 он бы реагировал с перекисью водорода, которая окислила бы его до степени окисления $+3$ или $+4$, а значит такой гидрат не мог выпасть в осадок. Так как реакция проходит в среде этилового спирта, то не стоит ожидать большого количества кристаллизационной воды в XYZ^2 , поэтому более высокие x можно не проверять.

Значит состав продуктов более сложный, тогда представим состав XYZ^2 как $X_aO_{n+x}H_c$, а состав XY^2 как X_aO_n , при этом потеря массы - O_xH_c или $0.604 = \frac{16x+c}{(aX+16n)+(16x+c)}$, тогда $aX+16n=0.656(16x+c)$. Посмотрим, чему равна сумма $aX+16n$ в зависимости от x и c для низких значений, поскольку реакция проводится в спирте и продукт вряд ли содержит много кристаллизационной воды:

$x \backslash c$	1	2	3	4	5	6	XY^2
1	11.52	11.81	12.46	13.12	13.78	14.43	-
2	21.65	22.30	22.96	23.62	24.27	24.93	LiO
3	32.14	32.80	33.46	34.11	34.77	35.42	Be ₂ O
4	42.64	43.30	43.95	44.61	45.26	45.92	≈AlO

В соединении AlO₅H₂ и в разложение Be(OH)₂ до Be₂O сложно поверить, в то время как LiO₃H₃ можно переписать как **LiOOH·H₂O** (вещество XYZ^2) – виден фрагмент пероксида водорода. **Li** имеет маленький размер катиона, а значит подходит под описание X . XY^2 – **Li₂O₂** или пероксид лития.

По реакции лития с водородом образуется гидрид **LiH** (вещество XZ), а с

кислородом – оксид Li_2O . Если бы в реакции X с A последний находился в аллотропной модификации озона, о чем предупреждено в начале задачи, то в качестве других продуктов можно было бы рассматривать LiO_3 и LiO_2 , но в них средняя степень окисления кислорода имеет нецелые значения, значит XY^1 – все-таки Li_2O . LiOOH разлагается водой, почему - будет объяснено в пункте 3, поэтому YZ^2 – это H_2O_2 , а YZ^1 – H_2O . Литий, растворяясь в воде, дает гидроксид LiOH (вещество XYZ^1).

Вернемся к соединению XYZN и для начала рассчитаем среднюю молярную массу газа: $M = \frac{\rho RT}{p} = \frac{0.872 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} * 8.314 \frac{\text{Дж}}{\text{К*моль}} * 273\text{К}}{101325\text{Па}} = 0.0195 \text{ кг/моль} = 19.5 \text{ г/моль}$, что близко к молекулярной массе аммиака – это подтверждает наше предположение о составе XYZN . Но так как молярная масса отличается на 2.5г/моль, а значение плотности приведено достаточно точно, то можно предположить, что в ходе разложения выделяется смесь газов, один из которых аммиак. Так как средняя молярная масса газа выше, чем у аммиака, то в составе есть газ с молярной массой больше 19.5. Под это описание подходят O_2 , N_2 , NO (NO_2 в данных условиях газом не является). Считая, что газ состоит только из двух компонентов, найдем мольное отношение в зависимости от второго газа – это понадобится в дальнейшем. x – содержание аммиака в долях от единицы, M – молярная масса второго компонента.

$$19.5 = 17x + M(1-x); \quad x = \frac{M-19.5}{M-17}; \quad \frac{x}{1-x} = \frac{M-19.5}{2.5}.$$

	O_2	N_2	NO
$\frac{v(\text{NH}_3)}{v(M)} = \frac{x}{1-x}$	5	3.4	4.2
Состав газа (1 моль)	$\text{N}_{0.833}\text{H}_{2.5}\text{O}_{0.333}$	$\text{N}_{1.23}\text{H}_{2.32}$	$\text{NH}_{2.42}\text{O}_{0.192}$

Твердый остаток состоит из LiOH и двух соединений, состоящих из лития, азота и кислорода, которые с большой вероятностью являются нитритом и нитратом лития. Видимо азот, присутствовавший в аммиаке, частично окислился при нагревании. Нельзя точно сказать, является XYN^1 нитритом или нитратом, поэтому дальнейший расчет мы проведем для обоих вариантов. Пусть в остатке содержится 1 моль веществ:

	XYN¹ - LiNO₂	XYN¹ - LiNO₃
Состав осадка	Li ₁ N _{0.25} O _{1.45} H _{0.75}	Li ₁ N _{0.25} O _{1.27} H _{0.75}
M(осадок), г/моль	34.39	31.51
M(XYZN), v газов	121.5, 4.47 моль	111.3, 4.09 моль
O ₂	LiN_{3.97}H_{11.93}O_{2.94}	LiN _{3.66} H _{10.98} O _{2.06}
N ₂	LiN _{5.75} H _{11.12} O _{1.45}	LiN _{5.3} H _{10.24} O _{1.27}
NO	LiN _{4.72} H _{11.57} O _{2.31}	LiN _{4.34} H _{10.65} O _{2.06}

Из таблицы видно, что только в случае **кислорода** и **XYN¹ – LiNO₂** получается адекватный результат, тогда **XYN² – LiNO₃**, **XYZN – [Li(NH₃)₄]O₃** или **LiO₃*4NH₃**, а значит **XZ³ – озонид лития** или **LiO₃**. Поскольку вещество содержит анион O₃⁻, то газ Y участвовал в реакции в алотропной модификации озон (на самом деле была использована смесь кислорода с озоном, содержащая 3-3.5 объемных процентов последнего). Состав газовой смеси, полученной при разложении, уже приведен выше – смесь **аммиака с кислородом** в мольном отношении **5 к 1**.

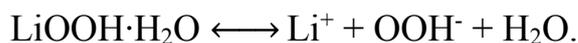
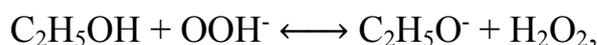
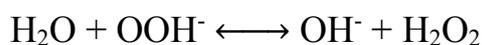
При добавлении в раствор озонида в аммиаке криптанда происходит образование комплекса: [Li(NH₃)₄]⁺ переходит в [Li(cryptand)]⁺, а значит **A – [Li(cryptand)]O₃**.

Природный литий в основном состоит из изотопа ⁷Li и небольшого количества ⁶Li (на это указывает молярная масса – 6.941), а раз в условии говорилось о легком изотопе, то в ядерной реакции будет участвовать литий-6, при этом образуется радиоактивный изотоп водорода, то есть тритий (**Z` - ³T**), а в остатке получаем ⁶⁻³⁺¹₃₋₁B = ⁴He (вещество **B - гелий**). Если в решении участника приведен другой изотоп гелия, то за формулу ставится максимальный балл, а за уравнение реакции – 0 баллов. Выдерживанием гидрида лития в атмосфере трития получается **LiT** (вещество **XZ`**), который реагирует с бромидом алюминия. Возможны два продукта в зависимости от соотношения реагентов – AlT₃ или Li[AlT₄], но последний удобнее использовать для ввода трития направленным химическим синтезом, поэтому вещество **C - Li[AlT₄]**.

Уравнения реакций:

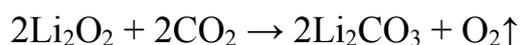
1. $4\text{LiOOH}\cdot\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{100^\circ\text{C, вакуум}} 2\text{Li}_2\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O}\uparrow + \text{O}_2\uparrow$
2. $4\text{LiOH} + 4\text{O}_3 + 16\text{NH}_3 \xrightarrow{-112^\circ\text{C}} 4[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2\uparrow$
3. $6[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{O}_3 \xrightarrow{-60^\circ\text{C}} 6\text{LiOH} + \text{N}_2\uparrow + 6\text{O}_2\uparrow + 22\text{NH}_3\uparrow$
4. ${}^7_3\text{Li} + {}^1_0n \rightarrow {}^3_1\text{T} + {}^4_2\text{He}$
5. $4\text{LiT} + \text{AlBr}_3 \xrightarrow{\text{Et}_2\text{O}} \text{Li}[\text{AlT}_4] + 3\text{LiBr}$

3. В результате реакции LiOH с H₂O₂ образуется LiOOH, содержащий анион OOH⁻. При этом в растворе воды/спирта реализуются следующие равновесия:



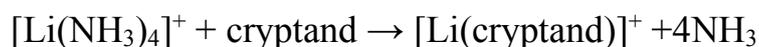
Перекись водорода – слабая кислота, а значит гидролиз (сольволиз) будет значительным. Равновесие может смещаться за счет образования малорастворимого соединения. Растворимость в свою очередь сильно зависит от растворителя, поэтому реакцию проводят в спирте, где растворимость гидрата пероксида лития ниже.

4. Пероксид лития, как и пероксид натрия, используется на космических станциях для регенерации кислорода из углекислого газа:



Литий легче натрия, что важно, т.к. это позволяет уменьшить вес, поднимаемый на орбиту, однако сам литий при этом гораздо дороже натрия.

5. Маленький размер полости криптанда соответствует радиусу катиона лития, поэтому образует прочный комплекс. Исследователи хотели увеличить размер катиона, заменив аммиак на криптанд:



и тем самым стабилизировать кристаллическую структуру озонида, что им удалось – полученное вещество (A) имеет решетку, схожую со

структурой хлорида натрия.

6. По закону радиоактивного распада $n=n_0 \cdot 2^{-\frac{t}{\tau_{1/2}}}$, нам нужно изменение количества молекул, то есть $n-n_0=n_0 \cdot (1-2^{-\frac{t}{\tau_{1/2}}}) = \frac{m}{M} \cdot (1 - 2^{-\frac{t}{\tau_{1/2}}}) =$

$$= \frac{1}{46} * 4 * Na * \left(1 - 2^{-\frac{1}{12.3*365*24*3600}}\right) = 9.36*10^{13} \text{ распадов в секунду}$$

или **2529 Кюри/г**. На данный момент описано получение и использование $Li[AlT_4]$ с максимальной удельной активностью 57.5 Кюри/моль.

Система оценивания:

1	Элементы X, Y, Z – по 1 баллу	3 балла
2	Формулы веществ (14 штук) – по 0.75 балла Уравнения реакций (5 штук) – по 1 баллу Качественный и количественный состав газа – по 0.25 балла Расчет состава XYZ² и XYZN – по 1 баллу	18 баллов
3	Верное объяснение – 1 балл	1 балл
4	Верное объяснение и уравнение реакции – по 0.5 балла	1 балл
5	Верное объяснение выбора криптанда и цели работы – по 0.5 балла	1 балл
6	Верный расчет и ответ – по 0.5 балла	1 балл
	ИТОГО:	25 баллов

Решение задачи 3 (автор: Серяков С.А.)

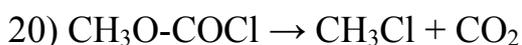
Обратим внимание на каскад реакций **18-19-22-23**, в ходе последней из них выделяются только вода и углекислый газ, а в качестве неизвестных реагентов в этом каскаде используется лишь вещество **Y**, получаемое гидрированием **A**. Следовательно **A** точно содержит углерод, но также может содержать водород и кислород. Продуктами сгорания **X** кроме азота и воды могут быть оксиды углерода или сажа. Если бы при сгорании **X** без доступа кислорода выделялись углеводороды, скорее всего ресурс топлива не обеспечивал требуемого энергетического эффекта, есть основания предполагать, что неизвестный продукт – это CO_2 или CO . Первый из них не реагирует с хлором, а второй реагирует, значит **X = CO**.



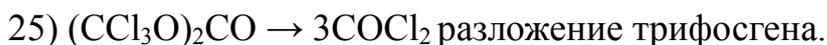
Восстановление CO водородом может приводить к формальдегиду (CH_2O), либо метиловому спирту ($\text{Y}=\text{CH}_3\text{OH}$), альдегид не взаимодействует с фосгеном, в отличие от спирта.



19) $\text{COCl}_2 + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O-COCl} + \text{HCl}$ образуется продукт замещения одного из атомов хлора, поскольку в реакции 22 с метанолом потребуется взаимодействовать снова. При нагревании P произойдет отщепление углекислого газа и образуется CH_3Cl , аналогично действию SOCl_2 либо PCl_5 на спирты.



24) $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO} + 6\text{Cl}_2 \rightarrow (\text{CCl}_3\text{O})_2\text{CO} + 6\text{HCl}$ для получения фосгена в реакции 25 нужно заменить весь водород,



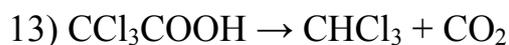
Присоединение CO к CH_3OH – современный способ получения уксусной кислоты (>75% производства)



4) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl-CH}_2\text{COOH} + \text{HCl}$ замещение атома водорода в присутствии катализатора,

5) $\text{Cl-CH}_2\text{COOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{Cl-CH}_2\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$ реакция хлоруксусной кислоты с одним эквивалентом щелочи.

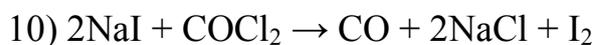
При дальнейшем хлорировании $\text{Cl-CH}_2\text{COOH}$ можно получить ди- и трихлоруксусные кислоты, однако описание продуктов реакции 13 (потеря кислорода = декарбоксилирование) и 14 (образование COCl_2), однозначно указывают что в реакции 12 образуется именно трихлоруксусная кислота:



14) $2\text{CHCl}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{COCl}_2 + 2\text{HCl}$ для связывания фосгена в хлороформ добавляют этанол.

Иодид натрия восстанавливает СО из фосгена, а железо дает жидкий карбонил с продуктом восстановления:

9) $6\text{Fe} + 5\text{COCl}_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{CO})_5 + 5\text{FeCl}_2$ отсутствие газов свидетельствует что СО не выделяется.



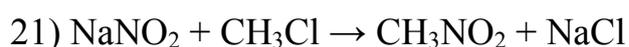
Определим состав вещества **X** на основании схемы и состава расшифрованных веществ. Вещество **J** используемое в обеих реакциях синтеза **X** является натриевой солью, судя по реакции 11 и упоминанию таблицы растворимости. Согласно реакции 1, анион соли **J** это нитрат или нитрит (N_2 в продуктах, **Q** кислород не содержит), замещающий атом галогена в **D** и **Q**. Поскольку **Q** является источником CH_3 -группы в реакции замещения с **J**, для окончательного выбора формулы **X** сравним реакции разложения метилнитрата и нитрометана:

$4\text{CH}_3\text{ONO}_2 \rightarrow 4\text{CO} + 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ – выделяется «лишний» кислород, которого нет на схеме,

1) $2\text{CH}_3\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2 + \text{N}_2$ – уравнение удовлетворяет данным условия.

Таким образом солью **J** является нитрит натрия, а **X** = CH_3NO_2 . Из-за детонационной нестойкости чистый нитрометан в двигателях внутреннего сгорания не используется, применение его смесей в современных гоночных сериях сильно ограничено, в отличие от автотурбодвигателя (в «калильных» двигателях).

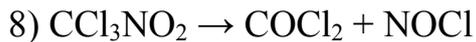
6) $\text{NaNO}_2 + \text{Cl-CH}_2\text{COONa} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{NaCl} + \text{NaHCO}_3$ реакцию обмена проводят в водном растворе, одновременное выделение углекислого газа и щелочи невозможно.



Хлорирование нитрометана приводит к хлорпикрину, в котором все атомы Н заменены на хлор:

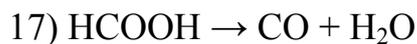
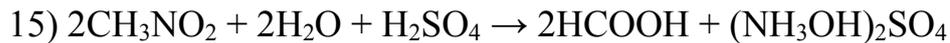
7) $3\text{Cl}_2 + \text{CH}_3\text{NO}_2 \rightarrow \text{CCl}_3\text{NO}_2 + 3\text{HCl}$, разложение последнего приводит к смеси фосгена и хлорида нитрозила, хлорпикрин используют, например, во

время учений для отработки действий по защите органов дыхания.



11) $\text{NOCl} + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{NaNO}_2 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ гидролиз не сопровождается изменением степеней окисления.

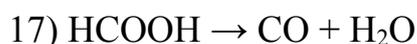
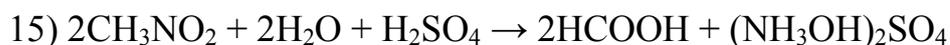
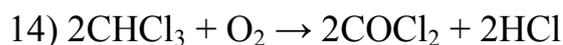
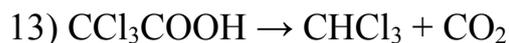
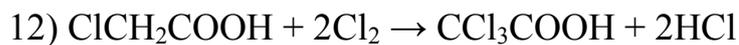
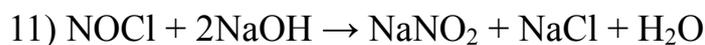
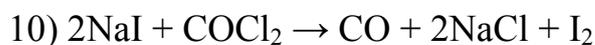
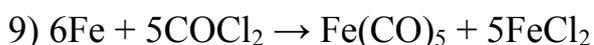
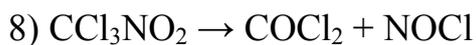
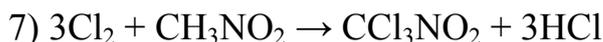
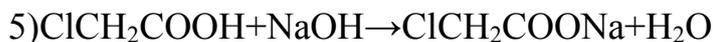
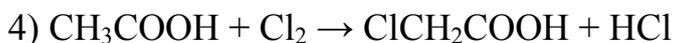
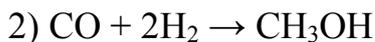
Гидролиз первичных нитроалканов в кислой среде приводит к солям гидроксиламина и карбоновым кислотам. Разложение муравьиной кислоты – способ получения CO.



Соли гидроксиламмония сопропорционируют с солями азотистой кислоты, давая бесцветный газ N_2O :

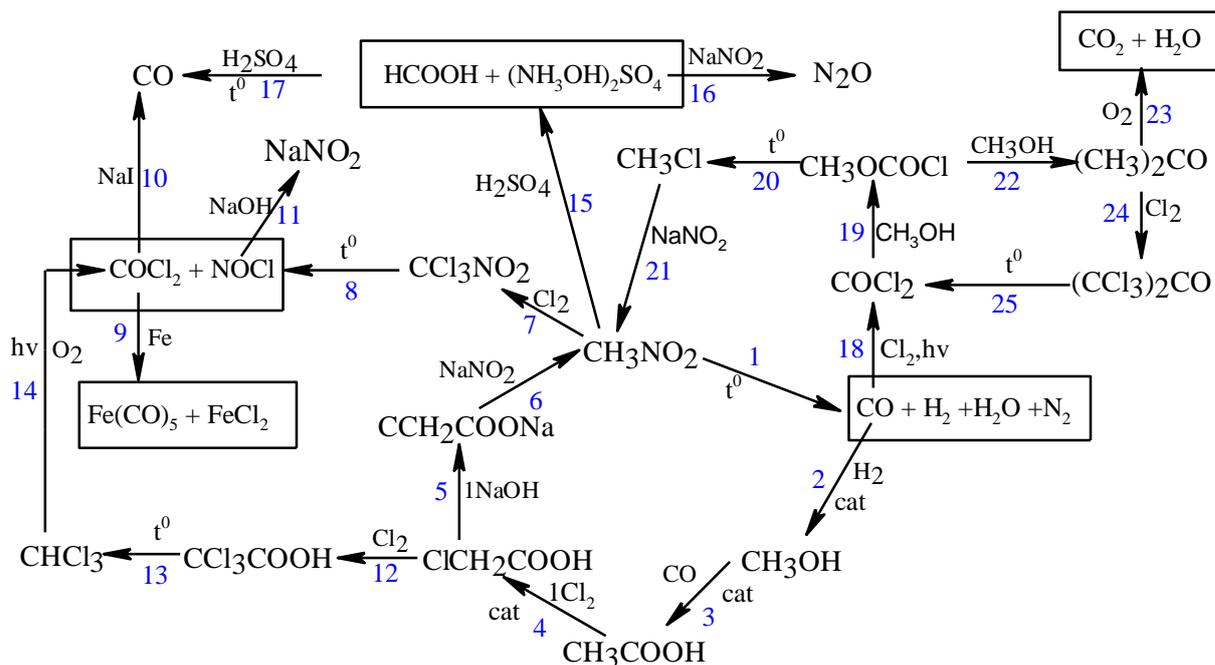


Запишем все реакции по порядку:



- 19) $\text{COCl}_2 + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O-COCl} + \text{HCl}$
 20) $\text{CH}_3\text{O-COCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{CO}_2$
 21) $\text{NaNO}_2 + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{NaCl}$
 22) $\text{CH}_3\text{O-COCl} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow (\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO} + \text{HCl}$,
 23) $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO} + 3\text{O}_2 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
 24) $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO} + 6\text{Cl}_2 \rightarrow (\text{CCl}_3\text{O})_2\text{CO} + 6\text{HCl}$
 25) $(\text{CCl}_3\text{O})_2\text{CO} \rightarrow 3\text{COCl}_2$

Заполненная схема превращений веществ:



Система оценивания:

Уравнения реакций по 1 баллу	25 баллов
ИТОГО:	25 баллов

Решение задачи 4 (авторы: Гаркуль И.А., Ильин М.А.)

1. Благородными металлами называют металлы платиновой группы (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt), а также Ag и Au, из них в азотной кислоте растворяются только Ag и Pd. Можно предположить, что при растворении **М** в азотной кислоте образуется нитрат **А**. Тогда, при добавлении двух эквивалентов щавелевой кислоты образуется соединение **В** с соотношением $\text{M}:(\text{C}_2\text{O}_4)$ один к двум, что скорее всего, является комплексным соединением, где у центрального атома координационное число больше, при наличии координационной воды, или равно четырем (что не характерно для соединений Ag^+), так как оксалат

является бидентантным лигандом. Из структурной формулы координационного узла **E** следует, что у благородного металла два оксалата находятся в квадратном окружении, а соотношение благородного и неблагородного металлов один к одному. Следовательно, при разложении **E** образуется интерметаллид **F** с соотношением металлов один к одному. Тогда по процентному содержанию можно рассчитать состав **F**:

$$0,6194 = M(\mathbf{M})/[M(\mathbf{M}) + M(\mathbf{Z})]$$

M	M(Z)
Ru	62,10 –
Rh	63,23 ~ Cu (63,55)
Pd	65,39 – Zn (65,39)
Os	116,89 –
Ir	118,11 ~ Sn (118,71)
Pt	119,87 –
Ag	66,28 –
Au	121,03~ Sb (121,76)

Единственное точное решение дает комбинация **ZnPd**, что и является соединением **F** (здесь и далее принимается запись как **ZnPd**, так и **Zn_{0.5}Pd_{0.5}**). К тому же Au, Ir и Rh являются малореакционноспособными металлами и не растворяются в концентрированной HNO₃. Кроме того, для Ir и Rh характерно октаэдрическое окружение, а для Au квадратное окружение характерно в степени окисления +3, однако Au⁺³ – это сильный окислитель, что не позволяет образовать комплексы с оксалатом, который является восстановителем. С другой стороны, валентность равную двум сурьма не проявляет, а Sn(II) является сильным восстановителем, что приведет к восстановлению благородного металла. Поскольку валентности у неблагородных металлов совпадают, то соотношение металлов в **C** и **E**, и в **D** и **F** одинаково, следовательно, аналогичным образом рассчитывается состав для **D**:

$$0,6436 = M(\mathbf{Pd})/[M(\mathbf{Pd}) + M(\mathbf{X})]$$

$M(\mathbf{X}) = 58,93$. Что соответствует Co (58,93), а соединение **D** это твердый раствор **Co_{0.5}Pd_{0.5}** (здесь и далее принимается запись как **Co_{0.5}Pd_{0.5}**, так и **CoPd**).

При растворении палладия в концентрированной азотной кислоте при нагревании образуется нитрат палладия(II), который при взаимодействии с

двумя эквивалентами щавелевой кислоты даст $\text{H}_2[\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$. $\text{Co}_{0.5}\text{Pd}_{0.5}$ и ZnPd образуются при термическом разложении **С** и **Е**, значит соотношение металлов в **С** и **Е** также равно один к одному. При добавлении к раствору $\text{H}_2[\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ свежееосажденных карбонатов кобальта и цинка происходит реакция обмена, в которой H^+ и CO_3^{2-} нейтрализуются, а в растворе остаются только катион неблагородного металла и анион $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$. В общем виде **С** и **Е** имеют формулы $\text{Co}[\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \alpha\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}[\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \beta\text{H}_2\text{O}$.

Количество координационной и кристаллизационной воды рассчитывается следующим образом:

$$0,3455 = \{\alpha \cdot M(\text{H}_2\text{O})\} / \{\alpha \cdot M(\text{H}_2\text{O}) + M(\text{Co}[\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2])\},$$

откуда $\alpha = 10$ и **С** имеет формулу $\text{Co}[\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Поскольку для Co^{2+} характерно октаэдрическое окружение, **С** является тетрагидратом двойной комплексной соли $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Аналогично находим $\beta = 6$ и **Е** имеет формулу $\text{Zn}[\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Однако, структурная формула в условии показывает, что **Е** – это димер с двумя мостиковыми и шестью терминальными молекулами воды. Таким образом, формула для **Е** получается $\text{Zn}_2[\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ или $[\{\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2)\}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Зная, что в **І** содержится палладий и кобальт, можно легко найти их соотношение из значения массовой доли. Посчитаем, сколько приходится атомов кобальта на один атом палладия $\text{Co}_\delta\text{Pd}_1$:

$0,7304 = M(\text{Pd}) / [M(\text{Pd}) + \delta M(\text{Co})]$, откуда $\delta = 0.667$, что соответствует соотношению два к трем Co_2Pd_3 или $\text{Co}_{0.4}\text{Pd}_{0.6}$, что и является твердым раствором **І**.

Следовательно, соотношение металлов в **Н** два к трем, однако на каждый палладий приходится два оксалат-иона, тогда для компенсации заряда необходимо два плюса, которые предоставляют два катиона аммония. Тогда без учета воды **Н** имеет формулу $(\text{NH}_4)_2\text{Co}_2[\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_3$. С другой стороны, добавляя к нитрату палладия(II) два эквивалента оксалата аммония образуется $(\text{NH}_4)_2[\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$. В растворе с нитратом кобальта происходит сокристаллизация с аммонием, приводящая к указанной ранее смешанной по катиону соли **Н** $(\text{NH}_4)_2\text{Co}_2[\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_3 \cdot \gamma\text{H}_2\text{O}$. Аналогично **С** и **Е**, вычисляем,

что $\gamma = 18$. В данном случае кобальт снова окружен 6 молекулами воды и **Н** имеет формулу $(\text{NH}_4)_2\text{Co}_2[\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ или $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_2[\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Таким образом,

М – **Pd**, **Х** – **Co**, **Z** – **Zn**, **A** – **Pd(NO₃)₂**, **B** – **H₂[Pd(C₂O₄)₂]**,

C – **Co[Pd(C₂O₄)₂] · 10H₂O** или **[Co(H₂O)₆][Pd(C₂O₄)₂] · 4H₂O**,

D – **Co_{0.5}Pd_{0.5}** (твёрдый раствор) или **CoPd** (менее правильная запись),

E – **Zn[Pd(C₂O₄)₂] · 6H₂O** или **[{Zn(H₂O)₃(Pd(C₂O₄)₂)₂(μ-H₂O)₂] · 4H₂O**,

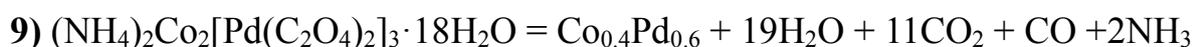
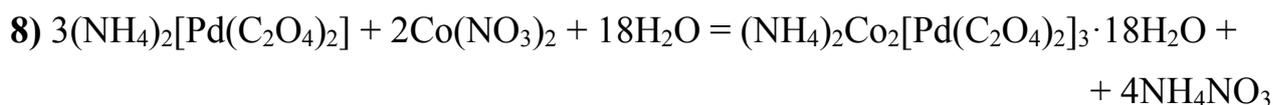
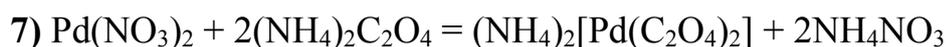
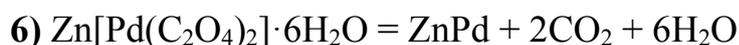
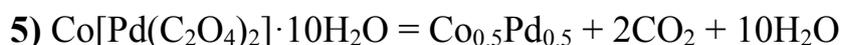
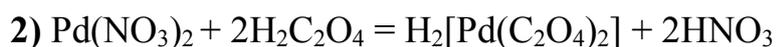
F – **ZnPd** (интерметаллид),

G – **(NH₄)₂[Pd(C₂O₄)₂]**,

Н – **(NH₄)₂Co₂[Pd(C₂O₄)₂]₃ · 18H₂O** или **(NH₄)₂[Co(H₂O)₆]₂[Pd(C₂O₄)₂]₃ · 6H₂O**,

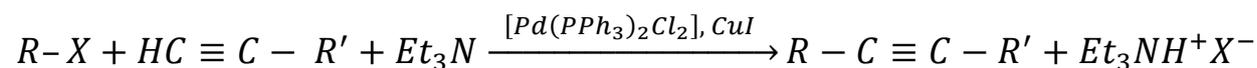
I – **Co_{0.4}Pd_{0.6}** (твёрдый раствор) или **Co₂Pd₃** (менее правильная запись)

Уравнения реакций 1 – 9:



2. Палладий является катализатором во множестве процессов, например: гидрирование кратных связей C–C, $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_6$, в присутствии металлического палладия;

различные реакции кросс-сочетания, например, реакция Соногашеры



Вакер процесс, $\text{C}_2\text{H}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{CHO}$, катализируемый PdCl_2 и CuCl_2 ; и тд...

3. Процессом тонкой очистки и выделения благородных металлов называется **аффинаж**.

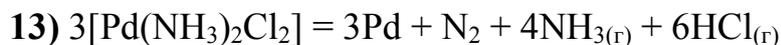
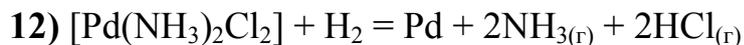
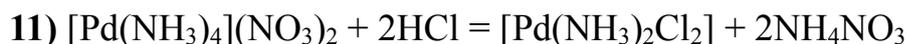
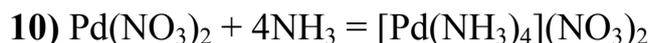
4. При добавлении аммиака к нитрату палладия(II) образуется аммиачный комплекс $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$. Далее происходит замещение двух молекул аммиака на хлориды с образованием малорастворимого соединения – $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.

Таким образом:

Ж – $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$,

К – $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$,

Уравнения реакций 10 – 13:



5. При добавлении HCl к $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ сначала происходит замещение одной молекулы аммиака на хлорид. Далее второй хлорид замещает аммиак, расположенный в транс-положении к первому хлориду. Следовательно, соединение **К** является транс-изомером. Это связано с транс-эффектом, который открыл в 1926 году Илья Ильич Черняев. Так как транс-влияние хлора выше, чем у аммиака, то второй хлорид замещает аммиак, расположенный в транс-положении к первому хлориду.

6. При добавлении аммиака к $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ из-за транс-эффекта происходит очень быстрое замещение всех хлоридов на аммиак, после чего образовавшийся катион $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ соосаждается с исходным хлорокомплексом, с образованием двойной комплексной соли $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_4]$, которая была получена Луи Вокеленом в 1813 году.

L – $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_4]$, тетрахлоропалладат(II) тетраамминпалладия(II), соль Вокелена.

Литература:

1. Garkul I.A., Zadesenets A. V, Korolkov I. V, Baidina I. A., Korenev S. V. Secondary Coordination in the Structures of Zinc(II) and Manganese(II) Oxalatopalladates(II). J. Struct. Chem. 2020. 61. 5. P. 719 - 726. [Doi: 10.1134/S0022476620050078](https://doi.org/10.1134/S0022476620050078).

2. Garkul I.A., Zadesenets A.V., Plyusnin P.E., Filatov E.Yu., Asanova T.I., Kozlov D.V., Korenev S.V. Zinc(II) and Manganese(II) Oxalatopalladates as Precursors of Bimetallic Nanomaterials. Russ. J. Inorg. Chem. 2020. 65. 10. P. 1571 - 1576. [Doi: 10.1134/S003602362010006X](https://doi.org/10.1134/S003602362010006X).

3. A.V. Zadesenets, I.A. Garkul, E.Yu. Filatov, P.E. Plyusnin, T.N. Filippov, T.I. Asanova, I.V. Korolkov, I.A. Baidina, I.P. Asanov, S.V. Korenev. Oxalato-complexes of Pd(II) with Co(II) and Ni(II) as Single-Source Precursors for

Система оценивания:

1.	Определение металлов М , Х и З по 0.5 балла Формулы соединений А–I по 0.5 балла Уравнения реакций 1–9 по 1 баллу	1.5 балла 4.5 балла 9 баллов
2.	Уравнения двух каталитических реакций по 0.5 балла	1 балл
3.	Название «аффинаж»	1 балл
4.	Координационные формулы соединений Ж и К по 0.5 балла Уравнения реакций 10–13 по 1 баллу	1 балл 4 балла
5.	Структурная формула соединения К Упоминание «транс-эффекта»	0.5 балла 1 балл
6.	Координационная формула соединения Л Два названия Л по 0.5 балла	0.5 балл 1 балл
	ИТОГО: 25 баллов	

Решение задачи 5 (автор: Матвеев М.В.)

1. Оксид **А** в газовой фазе состоит из двух связанных общей вершиной тетраэдров, а значит отвечает брутто-формуле X_2O_7 , что в совокупности с металлическими свойствами элемента говорит о том, что он находится в седьмой группе, к которой относятся Mn, Tc и Re. Марганец не подходит по химическим свойствам – при сжигании образуется MnO_2 , а Mn_2O_7 очень неустойчив. Технеций, не имеющий стабильных изотопов, был впервые получен искусственно, а значит искомый элемент – **рений**. На это также намекают высокие температуры плавления и кипения, уступающие лишь вольфраму – его соседу по периоду. Соответственно, **А** – Re_2O_7 , который растворяется в воде с образованием рениевой кислоты $HReO_4$, дающей с гидроксидом калия соль **В** – $KReO_4$.

С в газовой фазе состоит из двух связанных по ребру октаэдров, то есть два октаэдра имеют два общих атома хлора, а значит соединению отвечает формула Re_2Cl_{10} или $ReCl_5$.

Теперь разберемся с составом осадков, встречающихся в методике анализа. Первоначально пробу обрабатывают пероксидом водорода, что используется или для удаления мешающих ионов, или для перевода элемента в

более удобную для анализа степень окисления. Пероксид водорода, вероятно, проявляет в данном случае окислительные способности. Соединение **D** можно получить сплавлением пентахлорида рения с хлоридом калия, а значит оно содержит в себе не более трех элементов, из которых только рений, находящийся в восстановленной форме, может взаимодействовать с пероксидом водорода. Исходя из этого можно предположить, что в мерной колбе рений уже присутствует в устойчивой для него степени окисления 7+.

Нитрону соответствует брутто-формула $C_{20}H_{16}N_4$, кроме того, атомы азота в осадок попасть могут только из него, так как методика одинакова для веществ **D**, **E** и **F**, а **D** не содержит в себе азота. Состав осадка можно записать как нитрон·YZ, где YZ – какая-то частица. Исходя из содержания азота рассчитаем, какая молярная масса приходится на YZ:

$$M(YZ) = \frac{14 * 4}{0.0994} - M(\text{нитрон}) = 563.4 - 312 = 251.4$$

Большая молекулярная масса может свидетельствовать о наличии рения (другие варианты – калий или хлор), тогда на оставшуюся часть приходится $251.4 - 186.2 = 65.2$, что по массе близко к четырем атомам кислорода, а принимая во внимание вероятную степень окисления рения +7 получаем $HReO_4$. Состав **осадка 1** можно записать как $C_{20}H_{16}N_4 \cdot HReO_4$, что подходит под приведенную массовую долю азота.

$Na[BPh_4]$ содержит в своем составе большой анион, который можно использовать для осаждения подходящих ему по размеру катионов. Так как содержание рения уже было определено с использованием нитрона, то катионом в осадке скорее всего является калий. Это можно подтвердить с помощью расчета: на один атом бора в составе **осадка 2** приходится не более $\frac{10.81}{0.03} = 360.33$ единицы массы. Вычитая из этого устойчивый тетрафенилборатный анион $[BPh_4]^-$ получаем $360.33 - 318.81 = 41.52$, то есть на остаток приходится не более 41.5 единицы массы, что близко к молярной массе калия. Значит **осадок 2** - $K[BPh_4]$.

В таблице в условии задачи приведены массы осадков, через которые можно вычислить процентное содержание рения и калия в соединениях **D**, **E** и **F**. Для удобства рассчитаем фактор пересчета из массы осадка в содержание того или иного элемента.

Начнем с Re:

$$\begin{aligned}\omega_{\text{соед}}(\text{Re}) &= \frac{m(\text{Re})}{m(\text{соединение})} = \frac{\omega_{\text{осадок 1}}(\text{Re}) * m(\text{осадок 1})}{m(\text{соединение})} = \\ &= \frac{0.3306 * m(\text{осадок 1})}{0.1} = 3.306 * m(\text{осадок 1})\end{aligned}$$

где 0.1 г – масса соединения, содержащегося в аликвоте.

Аналогично с К:

$$\omega_{\text{соед}}(\text{K}) = \frac{\omega_{\text{осадок 2}}(\text{K}) * m(\text{осадок 2})}{m(\text{соединение})} = 1.09 * m(\text{осадок 2})$$

Используя в качестве массы осадка среднее арифметическое от экспериментальных данных, рассчитаем содержание Re и К, а также их соотношение.

	D	E	F
$\omega_{\text{соед}}(\text{Re}), \%$	39.01	38.24	42.65
$\omega_{\text{соед}}(\text{K}), \%$	16.06	31.68	26.31
соотнош. К : Re	1.97 \approx 2	3.96 \approx 4	2.95 \approx 3

Отклонение соотношения от целого числа носит систематический характер (в одну и ту же сторону на 1-2%), так что скорее всего оно связано с методикой проведения эксперимента.

Разброс масс осадков при определении рения меньше, чем при определении калия, кроме того, в условии сказано, что осадок 1 выпадает почти количественно. Поэтому рассчитаем молекулярные массы **D-F** исходя из содержания рения по формуле $\frac{186.2}{\omega_{\text{соед}}(\text{Re})} \cdot 100$:

	D	E	F
$M_r, \text{ г/моль}$	477.3	486.9	436.6
M_r с учетом стехиометрии рения и калия	$\text{K}_2\text{Re} + 213.1$	$\text{K}_4\text{Re} + 144.7$	$\text{K}_3\text{Re} + 133.4$

Как было уже замечено выше, **D** может содержать в себе не более трех элементов, два из которых уже представлены, а значит 213.1 единиц массы приходится на хлор, что соответствует $\frac{213.1}{35.45} = 6.011 \approx 6$ атомам хлора, а формула **D** – $\text{K}_2[\text{ReCl}_6]$.

Предположим, что **E** и **F** содержат лиганды только одного типа, а именно CN. Тогда в них входит $\frac{144.7}{26} = 5.53$ и $\frac{133.2}{26} = 5.12$, что округляется до 6

молекул в случае **E** и 5 молекул в случае **F**, но тогда мы получаем, что степень окисления рения в соединении **F** не ниже, чем в **E**, хотя последний восстанавливали боргидридом калия. Значит комплексы содержат более одного типа лигандов. В их число могут входить кислородсодержащие лиганды, так как реакция протекает в воде, а именно O^{2-} , OH^- или H_2O , и хлорид анион, присутствующий в **D**, хотя хлорид анион и вода достаточно легко замещаются цианид анионом в координационной сфере большого атома рения, кроме того цианид находится в избытке по отношению к хлору. Также в качестве катиона могут входить H^+ или H_3O^+ .

Так как в приведенных кислородсодержащих лигандах основная масса приходится на сам кислород, то для оценки можно принять их молярные массы за 16. Вычислим, какая молярная масса приходится на них в зависимости от количества цианид анионов в комплексе.

n(CN) в E	$M_r, n(O)$	n(CN) в F	$M_r, n(O)$
1	116.7≈7.3O	1	105.4≈6.6O
2	88.7≈5.5O	2	77.4≈4.8O
3	60.7≈3.8O	3	49.4≈3.1O
4	32.7≈2.0O	4	21.4≈1.34O
5	4.7	5	-6.6

Наиболее близкими к целым значениям являются выделенные жирным шрифтом величины. Кроме того, на правильность выбора намекает получающееся координационное число 6 в обоих случаях ($n(CN)+n(O)$). Осталось определиться с конкретным типом лигандов: O^{2-} , OH^- . Также нужно учесть тот факт, что степень окисления рения в **F** должна быть меньше, чем в **E**. Под это подходит только один вариант: O^{2-} в случае **E** и OH^- в случае **F**. Тогда наиболее вероятный состав комплексов: **$K_4[ReO_2(CN)_4]$** – **E** и **$K_3[Re(OH)_3(CN)_3]$** – **F**. Содержание рения в комплексах близко к экспериментальному.

Теперь перейдем к оставшейся части задачи. **G** получается реакцией $ReCl_5$ с избытком циклопентадиенила калия или KC_5H_5 . В условии сказано, что **G** удовлетворяет правилу 18 электронов, а также содержит связь переходный металл - водород, то есть Re-H. Рений находится в 7 группе, а значит для

завершения электронной конфигурации ему не хватает $18-7=11$ электронов, из которых 1 – от водорода. Циклопентадиенил анион может являться донором 5 электронов, а оставшиеся 10 электронов соответствуют 2 $C_5H_5^-$ группам. Значит **G** – Cp_2ReH , а $[GH]^+Cl^-$ – $[Cp_2ReH_2]^+Cl^-$ (формула этого соединения очевидно вытекает из **G**, поэтому не оценивается).

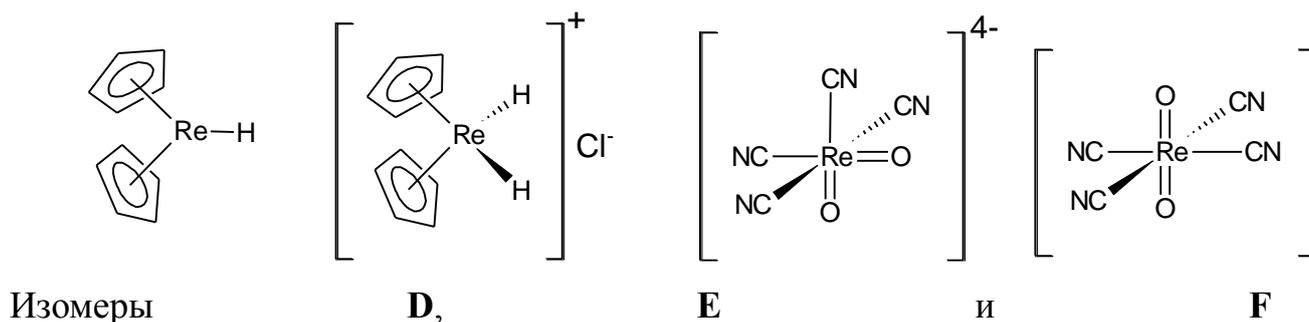
Н получают в две стадии из **G**, кроме того, он является продуктом неполного восстановления **C**. Действием $BuLi$ на **G** происходит обмен атома водорода, связанного с рением, на литий. На второй стадии литий замещается на хлор из CCl_4 , значит **H** – Cp_2ReCl .

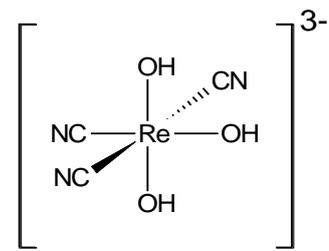
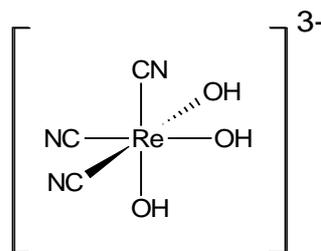
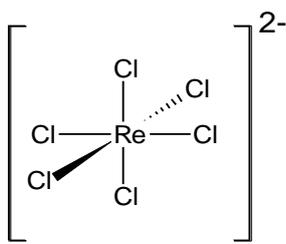
2. Уравнения реакций:

- 1) $4 Re + 7 O_2 \rightarrow 2 Re_2O_7$
- 2) $2 Re + 5 Cl_2 \rightarrow 2 ReCl_5$ (или Re_2Cl_{10})
- 3) $Re_2O_7 + 2 KOH \rightarrow 2 KReO_4 + H_2O$
- 4) $2 KReO_4 + 6 KI + 16 HCl \rightarrow 2 K_2[ReCl_6] + 4 KCl + 3 I_2 + 8 H_2O$
- 5) $2 ReCl_5 + 4 KCl \rightarrow 2 K_2[ReCl_6] + Cl_2$
- 6) $K_2[ReCl_6] + 4 KCN + 2H_2O \rightarrow K_4[ReO_2(CN)_4] + 2 KCl + 4 HCl$
- 7) $8 K_4[ReO_2(CN)_4] + KBH_4 + 12 H_2O \rightarrow 8 K_3[Re(OH)_3(CN)_3] +$
 $+ K[B(OH)_4] + 8 KCN$
- 8) $2 ReCl_5 + 10 KC_5H_5 \rightarrow 2 (C_5H_5)_2ReH + 10 KCl + C_{10}H_{10} + C_{10}H_8$
- 9) $ReCl_5 + 4KC_5H_5 \rightarrow (C_5H_5)_2ReCl + 4 KCl + C_{10}H_{10}$
- 10) $(C_5H_5)_2ReH + C_4H_9Li \rightarrow (C_5H_5)_2ReLi + C_4H_{10}$
- 11) $2 (C_5H_5)_2ReLi + 2 CCl_4 \rightarrow 2 (C_5H_5)_2ReCl + C_2Cl_4 + 2 LiCl$

(промежуточно образуется CCl_3Li , который разлагается до $:CCl_2$ и $LiCl$, карбен $:CCl_2$ затем димеризуется)

3. Строение **G** и $[GH]^+Cl^-$:





4. Название элемента происходит от латинского *Rhenus* — наименование реки Рейн в Германии.

Система оценивания:

1	Элемент X – 1 балл Вещества A - H, осадки 1 и 2 – по 0.5 баллов Расчет состава D, E и F – по 1.5 балла	10.5 баллов
2	Уравнения реакций (11 шт) по 1 баллу	11 баллов
3	Строение G и $[\text{GH}]^+\text{Cl}^-$ - по 0.5 баллов Строение изомеров D, E и F – по 0.5 баллов	2.5 балла
4	Верный ответ	1 балл
	ИТОГО:	25 баллов

Решение задачи 6 (автор: Трофимов И.А.)

1. Из условия задачи можно сразу сделать предположение о составе пары газов D и W – это оксид азота (II) и кислород. О верном варианте соотношения можно догадаться из описания *реакции 4*, где при пропускании D через раствор выпадает металлический осадок. Крайне маловероятно, что кислород выступил в этой реакции в роли восстановителя, это свойство более характерно для оксида азота (II). Значит, D – NO, а W – O₂.

Различие молярных масс NO и O₂ «подозрительно» совпадает с разностью масс комплексных солей A и H. Можно предположить, что в состав этих солей входят нитрозил- и диоксигенил-катионы соответственно, а анионы в этих солях – одинаковые. Этот вывод косвенно подтверждается тем, что в состав всех веществ входит единственный металл, который и выпадает в осадок при действии NO.

Так как при взаимодействии X и Y образуются бинарные вещества, можно предположить, что X – либо простое вещество, либо бинарное. Если оно бинарное, тогда *реакции 2* и *3* представляют собой сопропорционирование.

Значение молярной массы **C** ($M_r(\text{C}) \approx 29 \cdot 9 = 261$ г/моль) позволяет отметить это предположение, так как тогда газ-окислитель должен иметь большую молярную массу, что крайне маловероятно. При предположении, что **X** – простое вещество, найдём, что есть четыре подгруппы, которые содержат газы и твёрдые вещества – 1 (водород и щелочные металлы), 15 (азот и его аналоги), 16 (кислород и халькогены) и 17 (галогены). Поскольку гидриды щелочных металлов не могут быть газами и жидкостями, вариант 1 не подходит. Также не подойдёт 15 группа, так как азот крайне нереакционноспособен (к тому же, газообразных нитридов пниктогенов не существует). Так как единственный газообразный оксид халькогенов – это SO_2 ($M_r = 64.064$ г/моль), несложно понять, что и этот вариант нужно отметить. Тогда **B** и **C** – это фториды или хлориды иода. С помощью перебора можно найти, что единственные подходящие варианты – это IF_5 и IF_7 соответственно. Тогда **X** – F_2 и **Y** – I_2 .

Теперь, когда мы знаем, что **X** – это фтор, можно найти молярную массу соли **A** при предположении выделения n моль F_2 на 1 моль **A**. Так как мы уже предположили, что это соль катиона NO^+ , логично также предположить, что это комплексный фторид, так как при её разложении выделяется фтор.

$$M_r(\text{A}) = \frac{37.996 \cdot n \text{ г/моль}}{0.11144} = 340.95 \cdot n \text{ г/моль.}$$

При $n = 1$ получим, что масса аниона составляет 310.95 г/моль. Для тетрафторзамещённого аниона получим массу металла, равную 234.96 г/моль, что соответствует изотопно чистому ^{235}U . Однако тогда продукт его разложения – $\text{NO}^+[\text{UF}_2]$, а степень окисления +1 для урана довольно нетипична. К тому же, в задаче ничего не говорится о радиоактивности соединений, поэтому разумно продолжить перебор дальше. Для аниона ЭF_6^- масса металла составит 196.96 г/моль, что соответствует золоту. Тогда **A** – $\text{NO}^+[\text{AuF}_6]^-$ и **H** – $\text{O}_2^+[\text{AuF}_6]^-$. По общности катионов солей **A** и **E** можно понять, что вещество **E** – $\text{NO}^+[\text{IF}_6]^-$, а металлический осадок **Z** – **Au**.

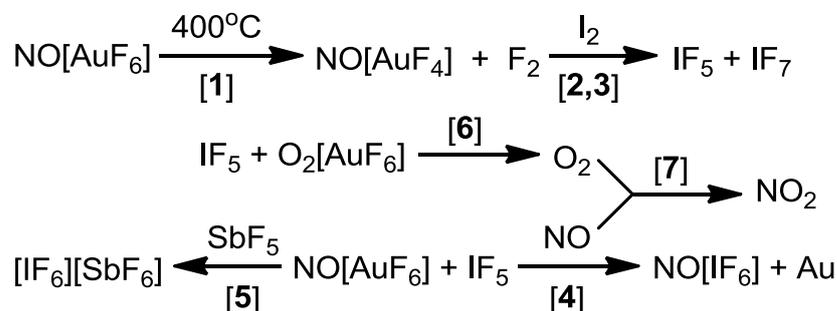
Установить состав **F** можно по данным о изоэлектронности катионов и анионов в веществе **G**. То, что **G** состоит из трёх элементов, а составляющие

форма его ионов описывается полиэдром с высокой симметрией, можно сделать вывод, что скорее всего эти ионы имеют октаэдрическую форму. IF_5 может присоединять атомы фтора, окисляясь до иона $[\text{IF}_6]^+$, при этом окисление может происходить за счёт восстановления $[\text{AuF}_6]^-$ до $[\text{AuF}_4]^-$. $[\text{AuF}_4]^-$, кстати, согласно условию задачи противоионом в данном соединении быть не может, так как он тетраэдрический – не содержит центра инверсии. $[\text{AuF}_6]^-$ должен согласно условию о изоэлектронности иметь противоион $[\text{TlF}_6]^+$, что невозможно. Значит, необходимо искать противоион для $[\text{IF}_6]^+$ – это $[\text{SbF}_6]^-$, который может образоваться из вполне устойчивого SbF_5 путём присоединения иона F^- .

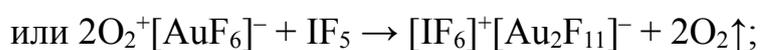
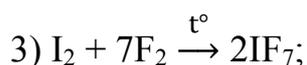
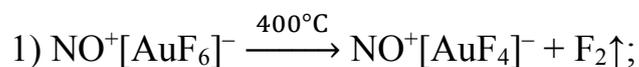
Заметим, что если пытаться искать противоион для $[\text{IF}_6]^-$ (в предположении, что IF_5 не окисляется в ходе реакции), то изоэлектронным ему октаэдрическим катионом окажется $[\text{CsF}_6]^+$, что приводит к наличию атома цезия в степени окисления +7, что также невозможно.

Значит, **F** – SbF_5 , а соль **G** – $[\text{IF}_6]^+[\text{SbF}_6]^-$.

Схема описанных превращений в расшифрованном виде приведена ниже.



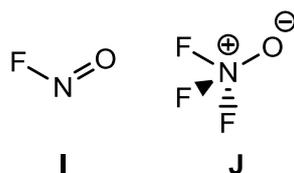
Уравнения реакций 1 – 7:



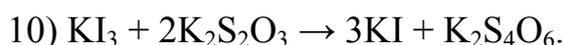
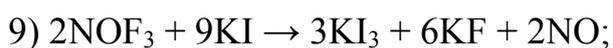
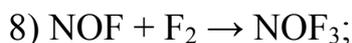
2. Сравнить устойчивость диоксигенильного и нитрозильного катионов можно, сравнивая кратность химической связи между атомами катионов. В молекуле O_2 кратность связи равна 2, после ионизации образуется неспаренный электрон, спиновая плотность которого делокализована на двух атомах кислорода, что повышает кратность связи в катионе O_2^+ до 2.5. Для NO же исходная кратность связи составляла 2.5, а после ионизации в молекуле осталось всего 6 электронов, могущих образовать связь; таким образом, кратность связи в катионе NO^+ равна 3.

Прочность связи прямо коррелирует с устойчивостью – значит, NO^+ более устойчив, чем O_2^+ .

3. Из NO и F_2 можно получить только два газа – NOF и NOF_3 . Исходя из условий получения ясно, что **I** – NOF и **J** – NOF_3 . Их структурные формулы приведены ниже.



Уравнения реакций 8 – 10:



Реакция **10** применяется в аналитической химии для количественного определения содержания иода в исследуемых объектах (иодометрическое титрование).

Источник: сборник статей «The oxidation of oxygen and related chemistry. Selected papers of Neil Bartlett», сс. 284–299.

Система оценивания:

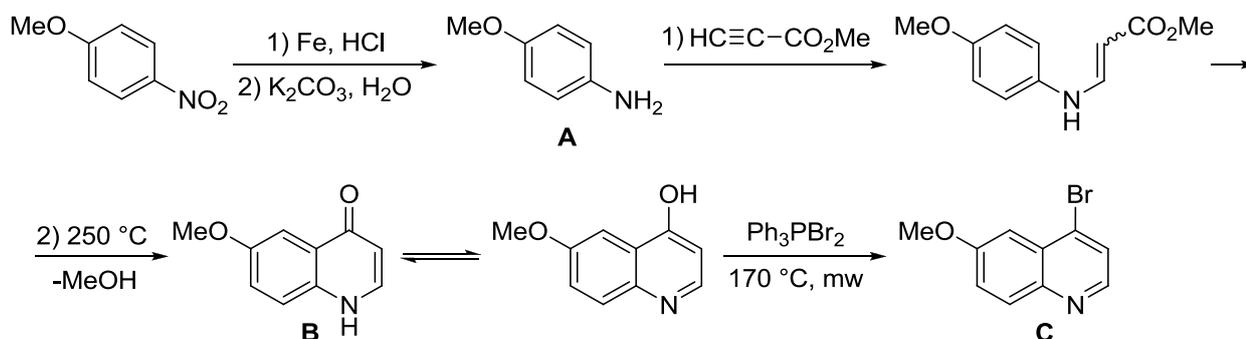
1.	Формулы веществ A – H и W – Z – по 1 баллу Уравнения реакций 1 – 7 – по 1 баллу	12 баллов 7 баллов
2.	Сравнение устойчивости с привлечение понятия о кратности связи	1.5 балла
3.	Структурные формулы I и J – по 0.5 балла	1 балл

	Уравнения реакций 8 – 10 – по 1 баллу	3 балла
	Применение реакции 10	0.5 балла
	<u>ИТОГО:</u>	25 баллов

Органическая химия

Решение задачи 1 (автор: Зима А.М.)

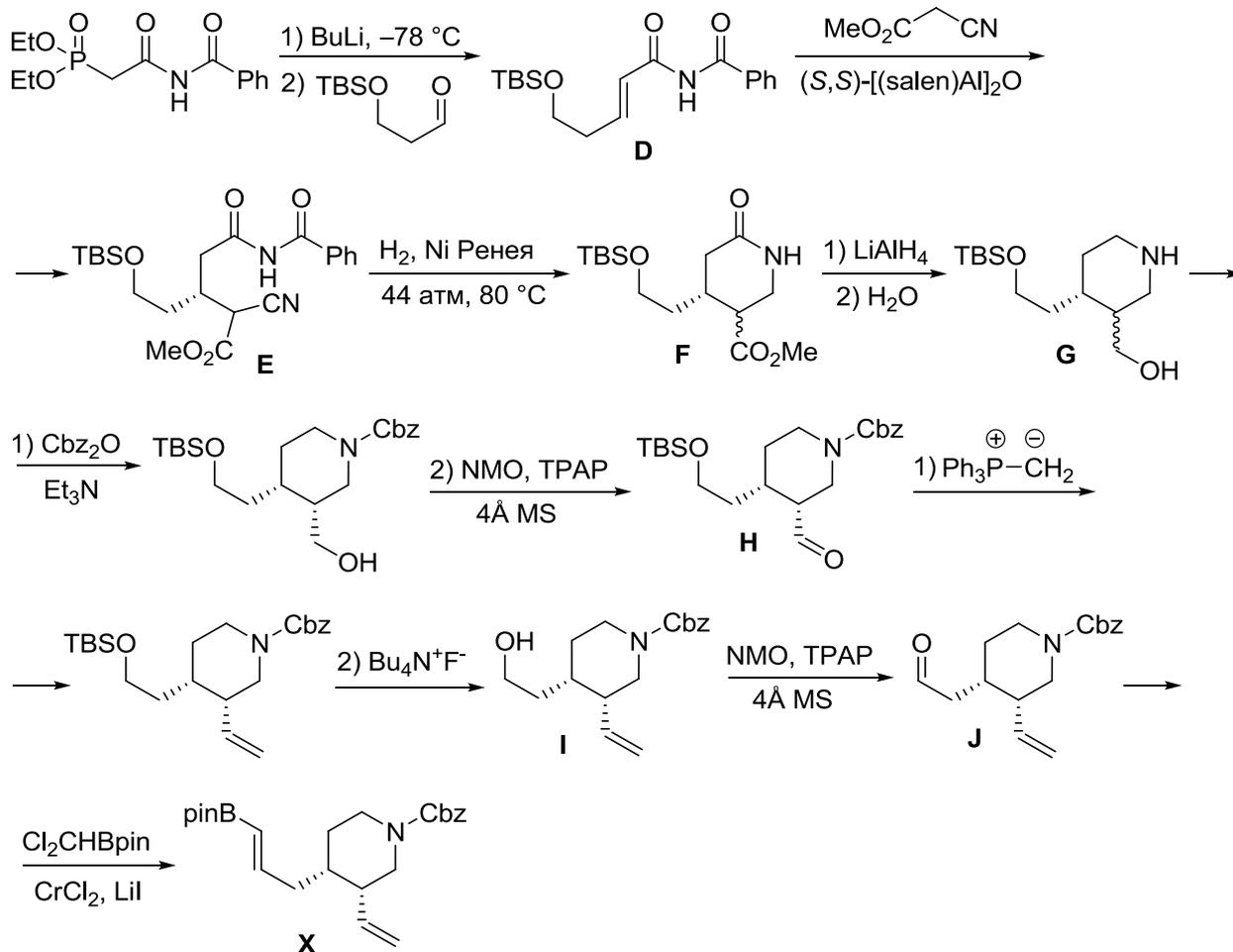
1. Рассмотрим получение соединений А–С. На первой стадии происходит восстановление нитрогруппы 4-нитроанизола до аминогруппы с последующей стандартной щелочной обработкой. Полученный 4-метоксианилин **A** нуклеофильно присоединяется по тройной связи метилпропиолата. Затем акрилат при нагревании циклизуется с образованием 6-метокси-4-хинолона **B**. На такое протекание процесса указывает наличие в спектре ^1H ЯМР только одного сигнала от протонов группы $-\text{OCH}_3$, а также общее количество атомов водорода в **B**. В принципе, можно предположить образование изомерного 6-метокси-2-хинолона в результате замещения 4-метоксианилином **A** метокси группы в метилпропиолате и последующей циклизации, однако такой вариант не даст замещенный в положение 4 структурный фрагмент хинолина, присутствующий в **Z**. Вещество **B** существует в двух таутомерных формах: преобладающей 4-хинолоновой и минорной 4-гидроксихинолиновой (в качестве верной структуры засчитывается любая из них). Бромирование **B**, инициированное микроволновым излучением, приводит к образованию 4-бром-6-метоксихинолина **C**. Сделать вывод о наличии в **C** одного атома брома можно из приведенной в условии массовой доли углерода. Поскольку количество атомов углерода в **B** и **C**, очевидно, одинаковое, то для **C** можно найти молярную массу $M(\text{C}) = 10 \cdot 12.01 / 0.5045 = 238.1$ г/моль. На атомы водорода и брома приходится $238.1 - 10 \cdot 12.01 - 14 - 16 = 88$ г/моль, откуда брутто-формула **C** – $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{BrNO}$.



Далее рассмотрим синтез **X**. Первая стадия представляет собой реакцию

Хорнера-Уодсворта-Эммонса, то есть олефинирование 3-(*трет*-бутилдиметилсилилокси)пропаналя диэтилфосфонатом, который депротонируется под действием бутиллития. Затем метилцианоацетат-анион осуществляет сопряженное присоединение по Михаэлю к полученному α,β -ненасыщенному имиду **D**. Комплекс (S,S) -[(salen)Al]₂O выступает в качестве хирального катализатора асимметрического присоединения (на что указывает высокий энантиомерный избыток образования продукта **E**), а также дополнительно активирует акцептор Михаэля (вещество **D**), координируясь к имиду. Далее продукт **E** подвергается гидрированию на никеле Ренея, что приводит к восстановлению нитрильной группы в аминогруппу, которая внутримолекулярно замещает имидную группу с образованием лактама **F**. Поскольку сложноэфирная и *трет*-бутилдиметилсилильная группы в этих условиях не восстанавливаются, наличие в молекуле **F** четырех атомов кислорода подтверждает сделанный вывод, а один атом азота в брутто-формуле **F** указывает на замыкание шестичленного цикла. Дополнительно можно отметить, что описанная методика получения **F** дает смесь диастереомеров, которые на данном этапе не подвергаются разделению. На следующей стадии сложноэфирная и амидная группы восстанавливаются алюмогидридом лития до гидроксильной и аминогруппы, соответственно, приводя к получению продукта **G**. Далее при действии Cbz₂O происходит ацилирование более нуклеофильной аминогруппы с образованием бензилоксикарбонильного производного. Проведенное после этой стадии хроматографическое разделение диастереомеров далее позволило авторам получить продукт **H** с требуемой конфигурацией хиральных центров. Использование на следующей стадии NMO и перрутената (в котором Ru находится в степени окисления +7) однозначно указывает на то, что на второй стадии происходит окисление (по Лею). Единственная способная окисляться функциональная группа в полученном бензилоксикарбонильном производном – это OH-группа, поэтому можно предположить, что она окисляется до альдегидной или карбоксильной группы. Поскольку следующий процесс представляет собой реакцию Виттига

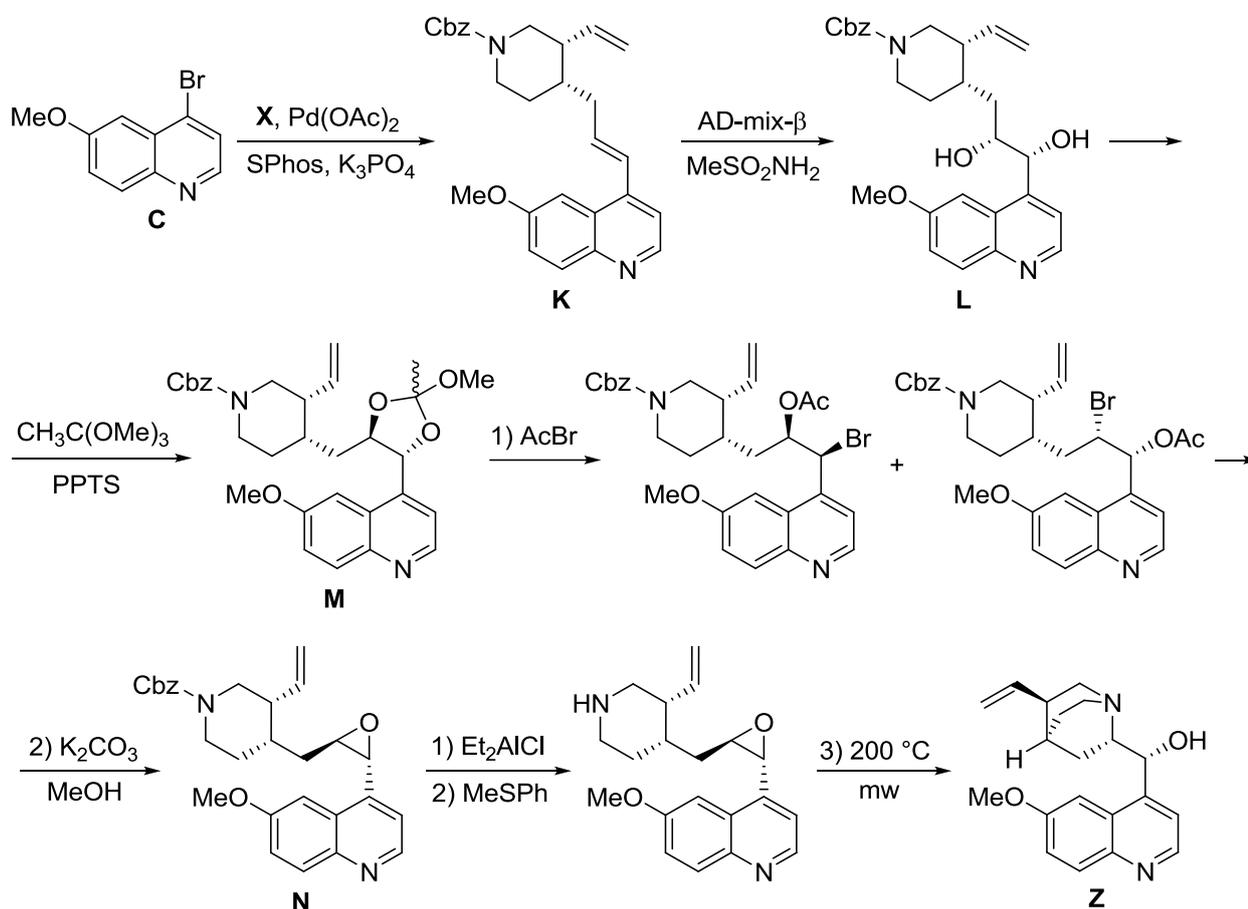
– взаимодействие карбонильного соединения с илидом фосфора, то можно однозначно установить, что соединение **H** является альдегидом, а реакция Виттига приводит к образованию кратной связи C=C в соединении **I**. На второй стадии процесса превращения **H** в **I** под действием фторида тетрабутиламмония происходит снятие *tert*-бутилдиметилсилильной защиты с OH-группы, что дает возможность окислить ее системой NMO/TPAP (по Лею) до альдегидной группы в соединении **J** на следующей стадии. Получение вещества **X** производится по модифицированной реакции Такаи, в результате которой с высокой селективностью образуется C=C связь *E*-конфигурации с *Bpin*-заместителем.



Перейдем к установлению структур веществ **K–N**. Борорганическое соединение **X** вступает в реакцию кросс-сочетания с арилбромидом **C** с образованием продукта **K**. Следующая стадия представляет собой асимметрическое дигидроксилирование по Шарплессу, в результате которого

образуется диол **L**. О протекании этой реакции говорит достаточно специфическая смесь реагентов, обозначенная на схеме как AD-mix-β. Даже если не знать условия гидроксирования по Шарплессу, можно внимательно посмотреть на те компоненты, из которых состоит AD-mix-β: $K_2OsO_2(OH)_4$ выступает в качестве источника каталитических количеств тетраоксида осмия (который как раз способен окислять алкены до диолов), $K_3Fe(CN)_6$ также является окислителем, нужен для генерирования катализатора (замыкания каталитического цикла), K_2CO_3 – основание, и хиральный лиганд необходим для создания стереоселективности дигидроксирования. То есть даже без знания, как протекает данная реакция, ясно, что происходит окисление, причем из структуры хинина можно догадаться о необходимости наличия двух функциональных групп на концах реагирующей C=C связи, а из участия в процессе OsO_4 – предположить дигидроксирование. Последующее взаимодействие **L** с триметилортоацетатом в присутствии слабой кислоты PPTS, вероятно, протекает с участием гидроксильных групп, поскольку другие функциональные группы присутствуют в структуре хинина в неизменном виде, за исключением аминогруппы (однако, для ее функционализации необходимо снятие Cbz-защиты, что маловероятно в таких условиях). Сравнивая брутто-формулы **L** и **M**, можно заметить, что они отличаются на $C_{31}H_{36}N_2O_6 - C_{28}H_{32}N_2O_5 = C_3H_4O$, что соответствует замене двух атомов водорода на фрагмент $CH_3C(OCH_3)$. Таким образом, гидроксильные группы **L** заместили две метоксигруппы в триметилортоацетате, в результате чего образовался циклический ортоэфир **M**. Под действием ацетилбромида циклический ортоэфир **M** раскрывается с образованием двух изомерных ацетоксигалогенидов, каждый из которых под действием K_2CO_3 в метаноле превращается в эпоксид **N**. Примечательно, что на обеих стадиях происходит обращение конфигурации хирального центра, при котором происходит замещение, в результате чего превращение **M** в **N** происходит с сохранением конфигурации. Образование эпоксида также можно установить по массе молекулярного иона в масс-спектре **N**. Молярная масса **M** составляет 532

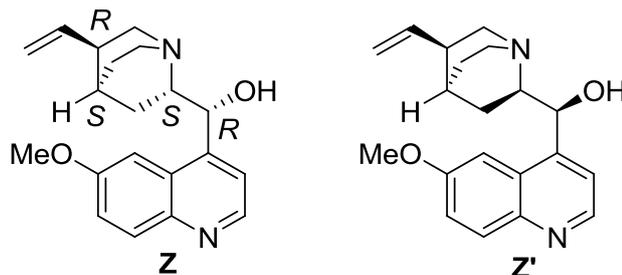
г/моль, что на 74 г/моль больше, чем масса молекулярного иона в масс-спектре N (за вычетом дополнительного протона, присоединяющегося к молекуле в процессе ионизации). Несложно подобрать, что эта разность соответствует фрагменту $\text{CH}_3\text{C}(\text{OCH}_3)\text{O}$, формальное отщепление которого и должно привести к образованию эпоксида. Более того, для получения хинина из эпоксида необходимо только удалить защитную группу с атома азота и нуклеофильно раскрыть эпоксидный цикл этим атомом. Именно эти превращения и происходят на заключительной стадии синтеза хинина: под действием Et_2AlCl и тиоанизола удаляется бензилоксикарбонильная защита, после чего при нагревании и микроволновом облучении замыкается бициклическая система.



2. Хинин содержит четыре хиральных центра, а, значит, имеет $2^4 = 16$ стереоизомеров. Конфигурация хиральных центров соединения Z показана на схеме в п. 3.

3. Для реагентов AD-mix- β и AD-mix- α , как и для OsO_4 , характерно

стереоселективное *син*-дигидроксилирование C=C связей (то есть их окисление до диолов с введением обеих гидроксильных групп с одной стороны от плоскости двойной связи), поэтому логично предположить, что при замене хирального лиганда в AD-mix-β на его энантиомер изменится конфигурация двух хиральных центров при окисляемой двойной связи в соединении **K**, а конфигурация оставшихся двух центров останется прежней. Таким образом, получим представленную ниже структуру хинидина **Z'**.



Литература: I.T. Raheem, S.N. Goodman, E.N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 706–707.

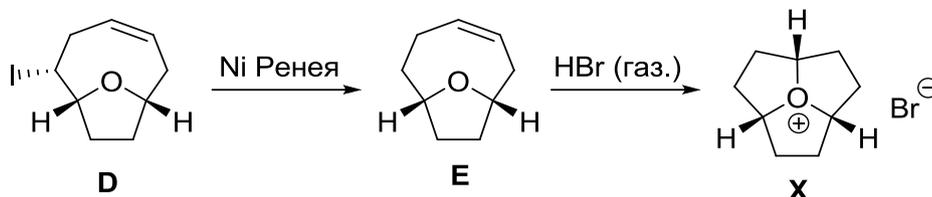
Система оценивания:

1.	Структуры соединений A–N – по 1.5 балла	21 балл
2.	Число стереоизомеров – 0.5 балла Конфигурация четырех хиральных центров – по 0.5 балла	2.5 балла
3.	Структура хинидина Z' – 1.5 балла	1.5 балла
ИТОГО: 25 баллов		

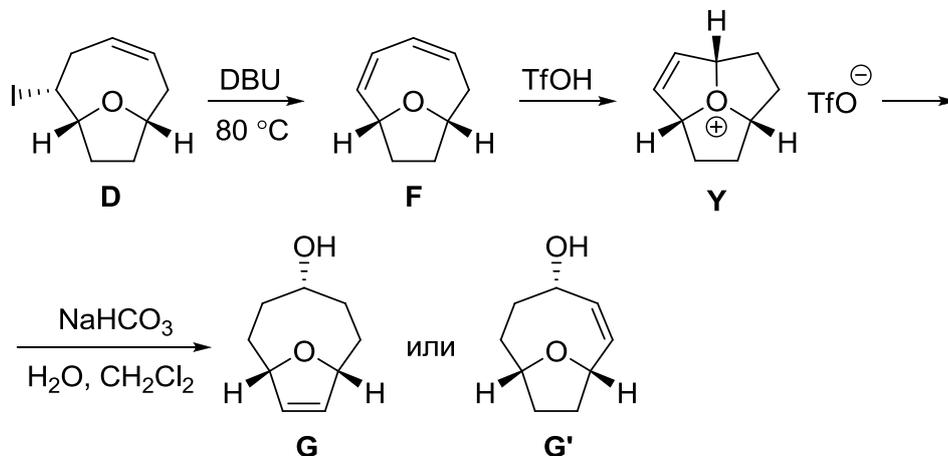
Решение задачи 2 (автор: Котовщиков Ю.Н.)

1. Мольное соотношение углерода и водорода в **A** $n(\text{C}) : n(\text{H}) = 89.94/12.01 : 10.06/1.008 = 7.489 : 9.980 = 3 : 4$, откуда простейшая формула **A** – C_3H_4 . Учитывая ненасыщенность **A**, его взаимодействие с пероксикислотой, скорее всего, представляет собой реакцию эпоксидирования. Молярная масса **B** в расчёте на один атом кислорода составляет $M(\text{B}) = 16/0.1175 = 136.2$ г/моль. Поскольку молярная масса **B** по условию не превышает 200 г/моль, то **B** содержит только один атом кислорода. Отсюда несложно найти, что брутто-формула **B** – $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$, тогда **A** имеет формулу C_9H_{12} . Степень неопределённости **A**

катион с осью симметрии третьего порядка. При действии газообразного HBr на **E** происходит протонирование двойной связи с последующей внутримолекулярной циклизацией, приводящей к образованию высокосимметричной соли **X** с бромидом в качестве противоиона. Строение **X** подтверждается данной в условии массовой долей брома.

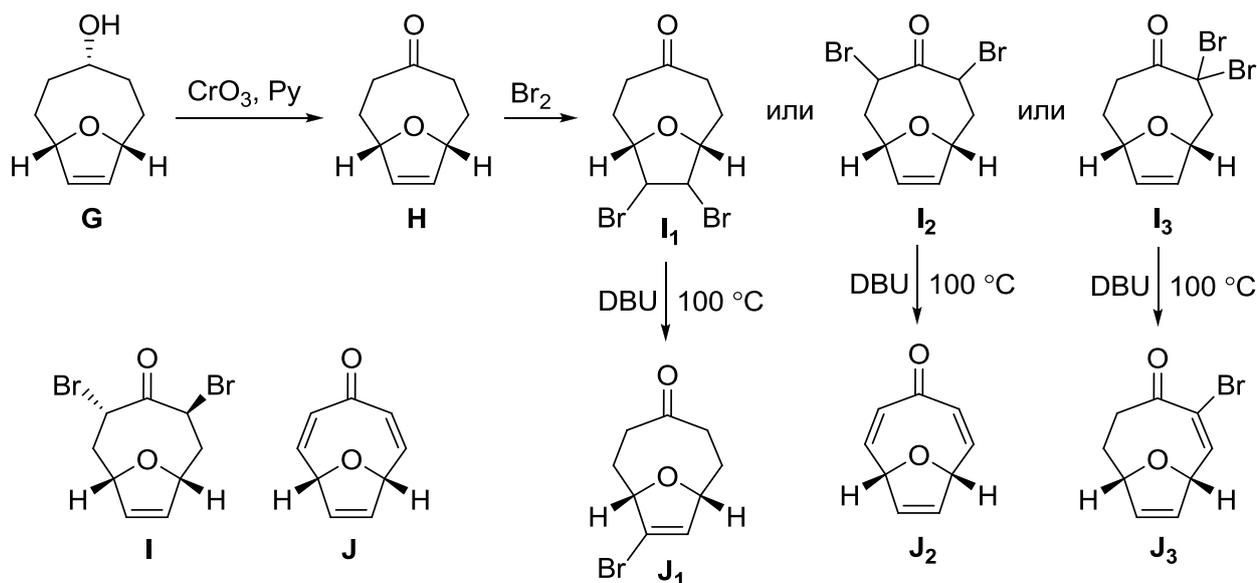


При действии основания DBU на **D** происходит элиминирование HI с образованием диена **F**. Последующая реакция **F** с TfOH приводит к образованию соли **Y**. При действии на неё гидрокарбоната натрия в смеси H₂O/CH₂Cl₂ происходит нуклеофильное раскрытие катиона. В результате могут образовываться два изомерных спирта **G** и **G'**, из которых только **G** будет давать 5 сигналов в спектре ЯМР ¹³C.

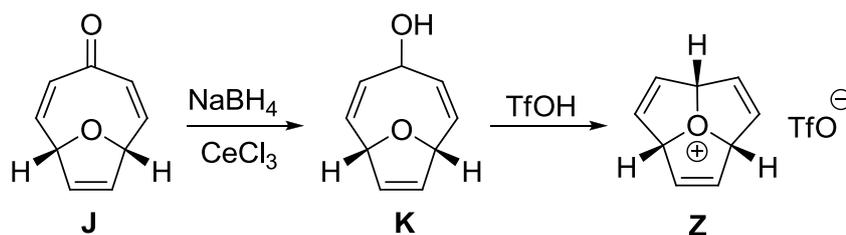


Окисление спирта **G** комплексом CrO₃ с пиридином приводит к получению кетона **H**. При действии на него Br₂ может происходить присоединение брома к связи C=C либо бромирование в α-положение к карбонильной группе. Наличие в масс-спектре **I** трёх пиков молекулярного иона в соотношении 1:2:1 указывает на то, что в его структуре присутствуют 2 атома Br (стабильные изотопы брома ⁷⁹Br и ⁸¹Br содержатся в природе в соотношении, близком к 1:1). Если не рассматривать пространственную изомерию, то можно предложить три региоизомерных структуры **I**₁–**I**₃.

Следующая стадия, образование **J**, происходит при действии основания DBU, т.е. представляет собой дегидробромирование. Молярная масса **J** (148 г/моль) соответствует брутто-формуле $C_9H_8O_2$. Из изомеров **I**₁–**I**₃ только **I**₂ может дать продукт такого состава при действии DBU, поскольку в случае остальных соединений возможно отщепление только одной молекулы HBr (отщепление двух молекул должно приводить к стерически напряжённым структурам с тройной связью в цикле или двойным связям в голове моста).



При восстановлении кетона **J** по Луше (системой $NaBH_4/CeCl_3$) образуется спирт **K**. При действии на него TfOH получается соль **Z**, катион которой имеет ось симметрии третьего порядка.



2. Простейший триалкилоксониевый катион, дающий лишь один сигнал в спектрах ЯМР 1H и ^{13}C – $(CH_3)_3O^+$. Учитывая массовую долю углерода в соли, можно вычислить её молярную массу $M = 12.01 \cdot 3 / 0.2436 = 147.9$ г/моль. Тогда молярная масса аниона составляет 86.8 г/моль. Такое отличие молярной массы от целого числа даёт основания предполагать, что анион содержит атом бора (атомная масса бора составляет 10.8 г/моль). Тогда на остальные элементы в

составе аниона приходится 76 г/моль, что соответствуют четырём атомам F. Таким образом, этой солью является $(\text{CH}_3)_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ (соль Меервейна). Также анион можно определить и перебором. Катион триметиллоксония очень легко взаимодействует с нуклеофилами, поэтому соль с этим катионом может существовать только при условии, что анион будет ненуклеофильным. Таких анионов не так много: наиболее распространены BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , ClO_4^- , TfO^- . Из этих вариантов по молярной массе подходит только BF_4^- . Соль $(\text{CH}_3)_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ используется в органическом синтезе в качестве сильного метилирующего реагента.

Литература: M. Mascal, N. Hafezi, N.K. Meher, J.C. Fettingер, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 13532–13533.

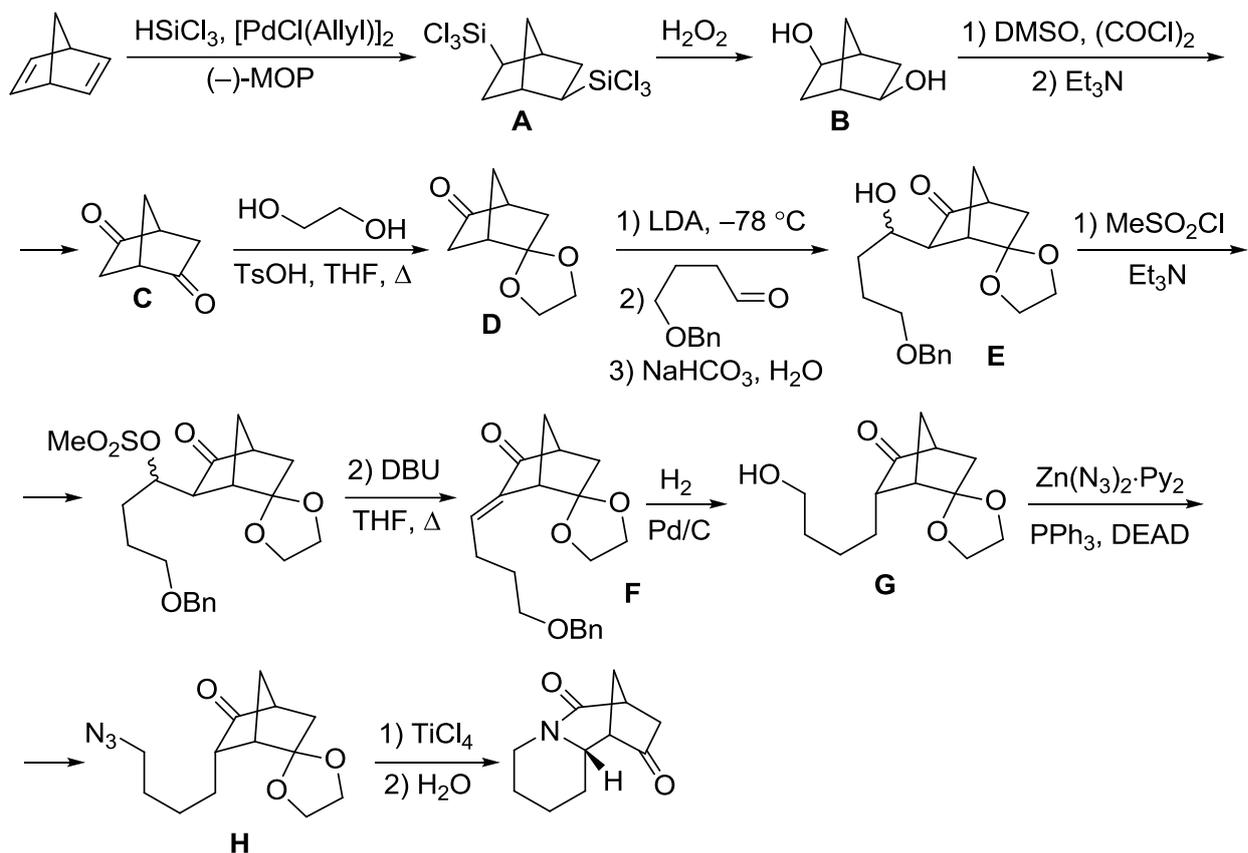
Система оценивания:

1.	Структуры соединений А–К – по 1.5 балла Структуры солей X, Y и Z – по 2 балла	22.5 балла
2.	Состав соли – 1.5 балла Применение соли – 1 балл	2.5 балла
		ИТОГО: 25 баллов

Решение задачи 3 (автор: Котовщиков Ю.Н.)

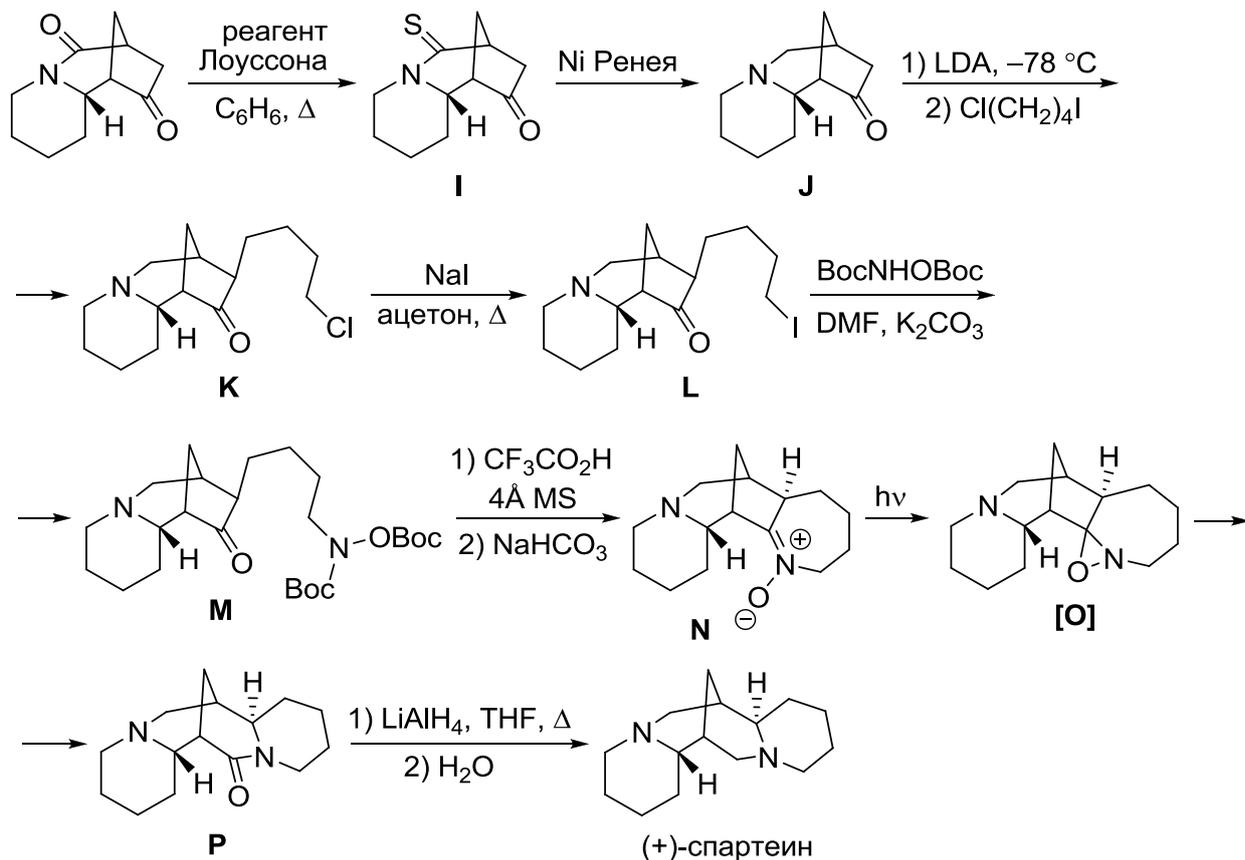
1. На первой стадии происходит энантиоселективное Pd-катализируемое гидросилилирование обеих двойных связей норборнадиена. Региоселективность гидросилилирования можно установить исходя из наличия в А оси симметрии второго порядка. При окислении пероксидом водорода кремнийорганическое соединение А превращается в диол В. О том, что происходит окисление именно до диола, можно догадаться по реагентам на следующей стадии – окислению диола В по Сверну в дикетон С. Далее одна из карбонильных групп реагирует с этиленгликолем с образованием кетала D. На следующей стадии LDA депротонирует атом углерода в α-положении к карбонильной группе, после чего образующийся енолят-ион нуклеофильно присоединяется по связи C=O 4-(бензилокси)бутанала. Последующая стандартная обработка водным раствором гидрокарбоната натрия приводит к

получению соединения **Е**. Последовательное протекание двух стадий, требующих наличия карбонильной группы (превращение **С** → **Д** → **Е**) указывает на то, что на предшествующих стадиях окисления (превращение **А** → **В** → **С**) реагировали обе функциональные группы. В то же время с этиленгликолем взаимодействовала только одна карбонильная группа, поскольку в противном случае депротонирование и последующая реакция с 4-(бензилокси)бутаналем были бы невозможны. Взаимодействие спирта **Е** с мезилхлоридом приводит к образованию мезилата. При его дальнейшем нагревании с основанием DBU происходит элиминирование MeSO_3H с образованием сопряжённого ненасыщенного кетона **Г** (элиминирование с образованием сопряжённой π -системы будет термодинамически более выгодным, чем альтернативный вариант образования изолированной дизамещённой двойной связи). Дальнейшее гидрирование на палладиевом катализаторе приводит к восстановлению связи $\text{C}=\text{C}$, а также к удалению защитной бензильной группы, о чём можно догадаться по следующей стадии – реакции Мицунобу, требующей наличия свободной гидроксильной группы. Эта реакция приводит к образованию азида **Н**. Его взаимодействие с TiCl_4 представляет собой внутримолекулярную реакцию Шмидта с одновременным расщеплением кетала (структура продукта дана в условии).

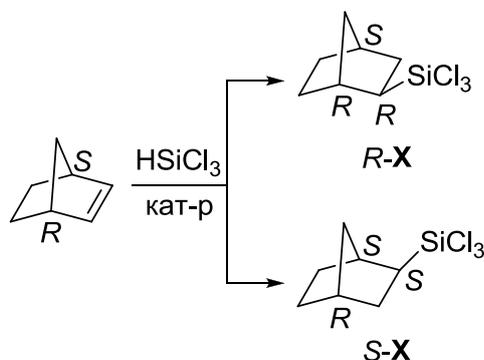


По масс-спектрометрическим данным, молярная масса **I** составляет 209 г/моль, что на 16 г/моль больше, чем масса открытого в условии соединения. Такое отличие указывает на формальную замену одного из атомов кислорода на атом серы. Последующее действие никелем Ренея приводит к гидродесульфуризации. Таким образом, в результате двух этих стадий одна из групп C=O формально превращается в группу CH₂. Однозначно можно сказать, что данные превращения протекают с амидной группой, поскольку, если бы они протекали с карбонильной группой, то дальнейшая функционализация с образованием спартеина была бы невозможной ввиду полной насыщенности двухуглеродного мостика. Напротив, при таком двухстадийном восстановлении амидной группы получается бициклический фрагмент с общим для двух циклов атомом азота, присутствующий в молекуле спартеина. Далее кетон **J** депротонируют с помощью LDA по α-положению к карбонильной группе. Образующийся енолят-ион алкилируется 1-иод-4-хлорбутаном по атому углерода. Поскольку иодид-ион является более хорошей уходящей группой, чем хлорид-ион, то замещаться будет именно **I**. На

следующей стадии происходит нуклеофильное замещение атома хлора в **K** на атом иода под действием иодида натрия в ацетоне (протекание данной реакции также указывает на то, какой из галогенов замещался на предыдущей стадии). Далее атом иода в **L** нуклеофильно замещается производным гидроксиламина $\text{H}_2\text{N}-\text{OH}$ с образованием соединения **M**. При действии трифторуксусной кислоты происходит удаление защитных *трет*-бутоксикарбонильных групп. Получившийся алкилгидроксиламин внутримолекулярно взаимодействует с карбонильной группой с образованием циклического нитрона **N**. На образование нитрона указывает масса молекулярного иона в масс-спектре, а также отсутствие характерного для кетонов сигнала при 205–220 м.д. в спектре ЯМР ^{13}C (вместо него наблюдается сигнал при 158.6 м.д.). При УФ-облучении нитрона **N** вначале происходит нуклеофильная атака отрицательно заряженного атома кислорода по атому углерода с образованием трёхчленного гетероцикла. Далее интермедиат **O** перегруппировывается в амид **P**, о чём можно догадаться по структуре спартеина, а также исходя из того, что вещества **N**, **O** и **P** являются изомерами. На последней стадии амидная группа восстанавливается в аминогруппу с образованием (+)-спартеина.



2. При гидросилилировании норборнена возможно образование двух энантиомерных продуктов **X** с конфигурациями хиральных центров (1*R*,2*R*,4*S*) и (1*S*,2*S*,4*R*) (обозначим их как *R*-**X** и *S*-**X**, соответственно).



Из схемы синтеза спартеина можно установить, что преобладающим энантиомером является *R*-**X**, хотя стоит отметить, что для ответа на поставленный вопрос выбор преобладающего энантиомера можно сделать произвольным образом. Обозначим как *r* и *s* мольные доли двух энантиомеров. Несложно заметить, что энантиомерный избыток (переведённый в доли от единицы) фактически представляет собой разность этих мольных долей, $ee = r - s$. С учётом того, что $r + s = 1$, получаем

$$r = \frac{ee + 1}{2} = \frac{1.93}{2} = 0.965$$

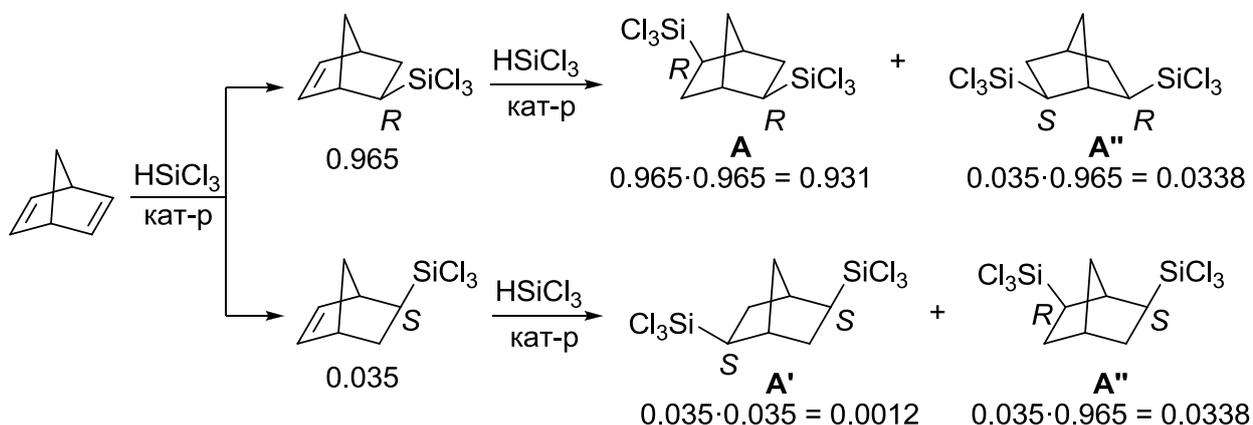
Далее рассмотрим гидросилилирование норборнадиена. В этом случае образуется смесь трёх стереоизомеров – **A**, **A'** и **A''**, при этом **A** и **A'** – это пара энантиомеров, **A''** – ахиральный диастереомер (*мезо*-форма). Учитывая, что известна энантиоселективность реакции присоединения HSiCl_3 по одной двойной связи в случае норборнена, можно вычислить мольные доли стереоизомеров **A**, **A'** и **A''**:

$$x(\mathbf{A}) = 0.965 \cdot 0.965 = 0.931; \quad x(\mathbf{A}') = 0.035 \cdot 0.035 = 0.0012; \quad x(\mathbf{A}'') = 2 \cdot 0.965 \cdot 0.035 = 0.0676.$$

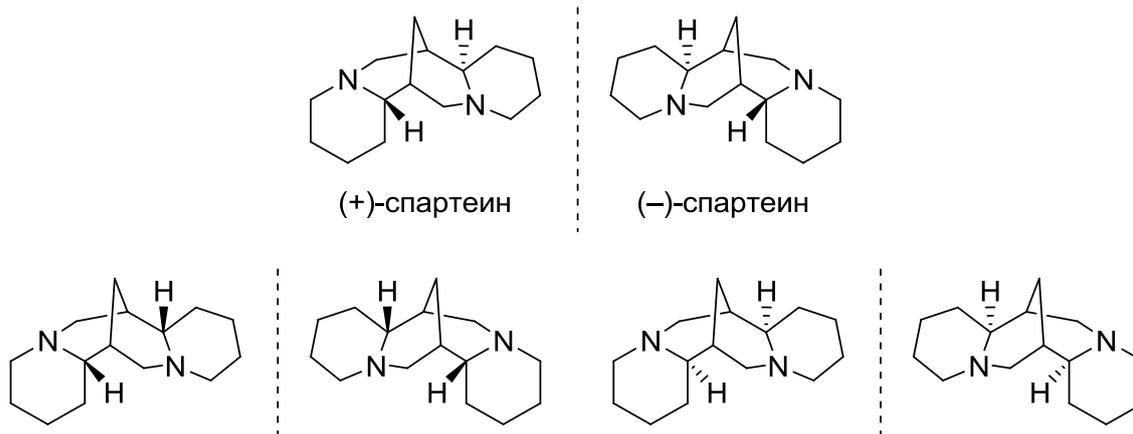
При вычислении энантиомерного избытка (*ee*) количество *мезо*-формы не учитывается:

$$ee = \frac{0.931 - 0.0012}{0.931 + 0.0012} = 0.997 = 99.7\%$$

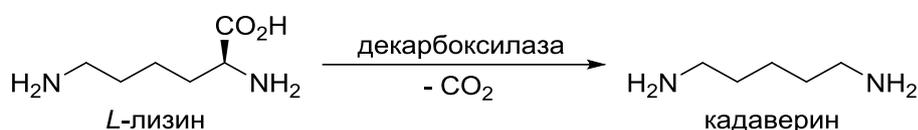
В результате энантиомерная чистота продукта двойного гидросилилирования оказывается выше, чем в случае однократного присоединения. Данная закономерность носит название двойной асимметрической индукции.



3. Общее число стереоизомеров равно 6. Помимо спартеина, могут существовать ещё 2 хиральных диастереомера, каждый из которых, как и спартеин, имеет 2 зеркальных изомера.



4. Судя по брутто-формуле, кадаверин является полностью насыщенным диамином. Из природных α -аминокислот только декарбоксилирование *L*-лизина может привести к образованию такого продукта.



Литература:

- 1) В.Т. Smith, J.A. Wendt, J. Aubé, *Org. Lett.*, **2002**, 4, 2577–2579.
- 2) Т. Hayashi, *Acta Chem. Scand.*, **1996**, 50, 259–266.

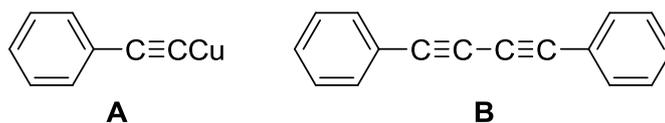
Система оценивания:

1.	Структуры соединений А–Р – по 1.25 балла	20 баллов
2.	Расчёт мольной доли преобладающего энантиомера при гидросилилировании норборнена – 0.5 балла Расчёт энантиомерного избытка соединения А – 2 балла	2.5 балла
3.	Число стереоизомеров – 1 балл	1 балл
4.	Структуры <i>L</i> -лизина и кадаверина – по 0.75 балла	1.5 балла
ИТОГО: 25 баллов		

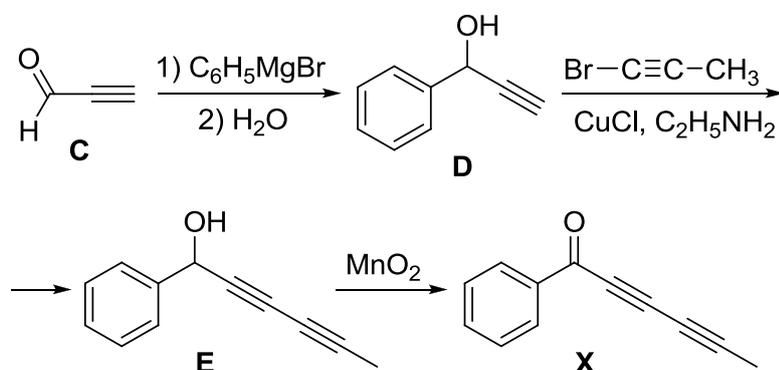
Решение задачи 4 (автор: Трофимов И.А.)

1. Мольное соотношение углерода и водорода в алкине $n(\text{C}) : n(\text{H}) = 94.12/12.01 : 5.88/1.01 = 7.837 : 5.82 = 4 : 3$, откуда его простейшая формула А – C_4H_3 . Однако вещество с такой формулой должно быть радикалом. Тогда алкин имеет формулу C_8H_6 , что соответствует фенилацетилену (вариант $\text{C}_{16}\text{H}_{12}$ не подходит, т.к. имеет молярную массу больше 200 г/моль). Значит, А – фенилацетиленид меди(I). Его окислительная димеризация протекает с

образованием дифенилбутадиина **B**.

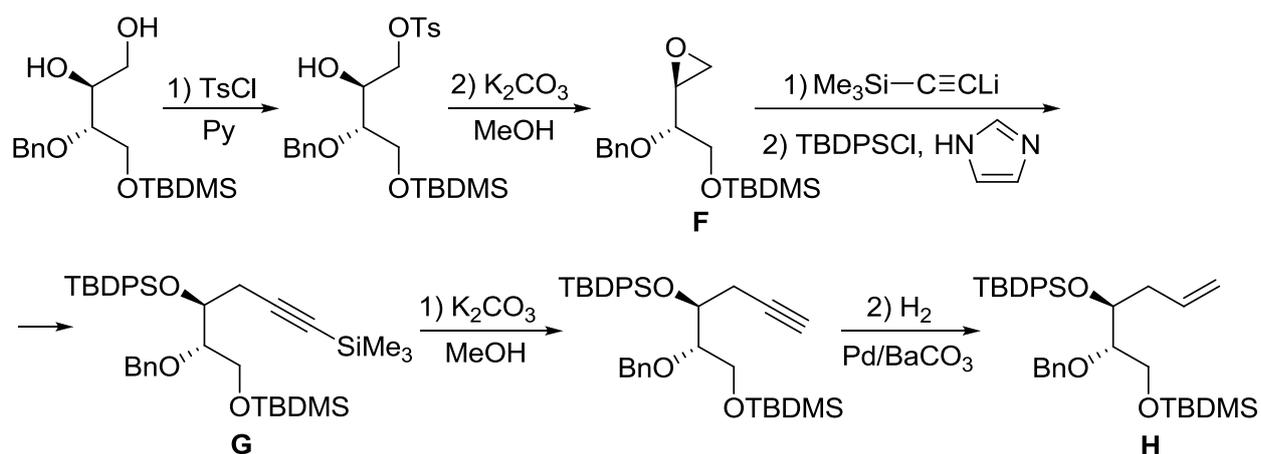


2. Вначале определим структурную формулу исходного вещества **C**. Формуле C_3H_2O соответствуют три вещества – пропиналь $HC\equiv C-CHO$, циклопропенон и кетен строения $H_2C=C=C=O$. Из этих трёх веществ только пропиналь содержит два типа атомов водорода и, следовательно, будет давать два сигнала в спектре 1H ЯМР. Взаимодействие **C** с фенилмагнибромидом идёт по двум параллельным путям – отщепляется атом водорода от тройной связи (так как терминальные алкины обладают более сильными кислотными свойствами, чем бензол), а также реактив Гриньяра присоединяется по карбонильной группе. Поэтому для полного превращения **C** в **D** требуется взять 2 эквивалента фенилмагнибромиды. После стандартной обработки водой образуется соединение **D**, которое далее вводят в реакцию Кадио-Ходкевича с 1-бромпропином в присутствии $CuCl$ и этиламина. При этом происходит сочетание алкиновых фрагментов с образованием диина **E**. Далее гидроксигруппу в **E** окисляют оксидом марганца(IV) до карбонильной с образованием капиллина **X**.



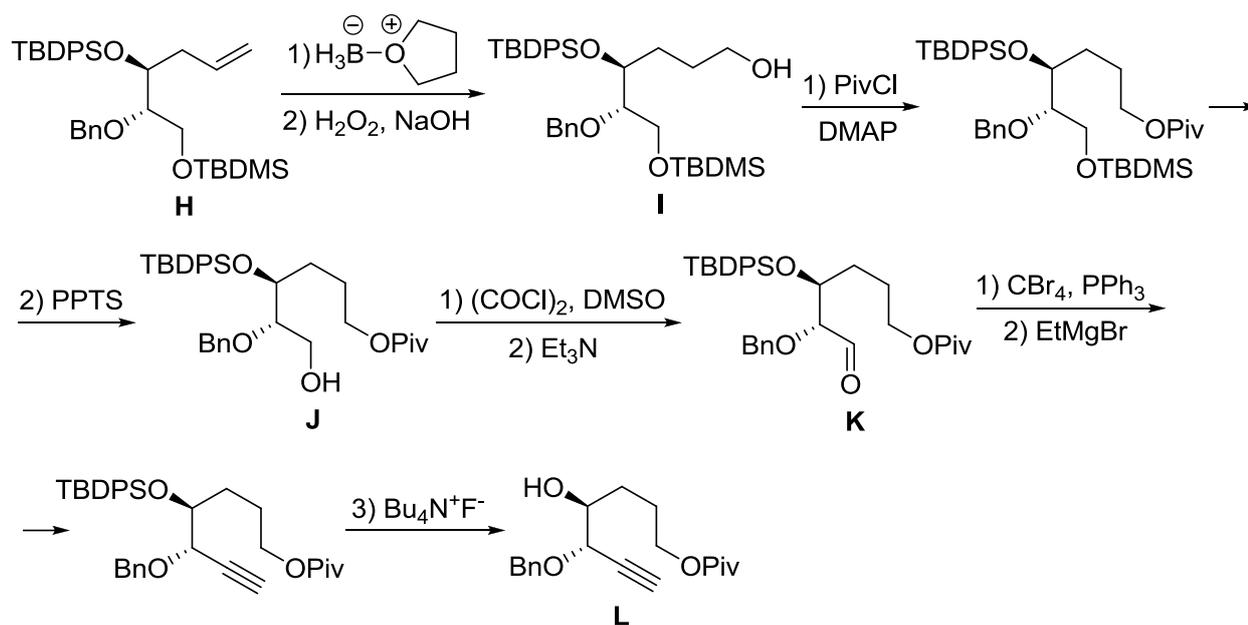
3. При действии 1 эквивалента тозилхлорида происходит тозилирование менее стерически затруднённой первичной гидроксильной группы. Далее под действием основания происходит внутримолекулярное нуклеофильное замещение с образованием эпоксида **F**, который затем раскрывается литийорганическим соединением. В основной среде эпоксиды взаимодействуют с нуклеофилами по механизму S_N2 , поэтому литийорганическое соединение будет атаковать менее стерически затруднённый атом углерода в составе эпоксидного цикла. Далее происходит

постановка *трет*-бутилдифенилсилильной защиты на свободную гидроксильную группу с образованием вещества **G**. Дальнейшая обработка раствором карбоната калия в метаноле позволяет снять триметилсилильную защиту с тройной связи, о чём можно догадаться по наличию в спектре ЯМР ^1H вещества **H** только одного сигнала при ~ 0 м.д. Действительно, сигналы в данной области характерны для протонов метильных групп, связанных с атомом кремния (так, тетраметилсилан является стандартом для калибровки шкалы химических сдвигов в спектроскопии ЯМР ^1H , т.е. его химический сдвиг принят за 0 м.д.). В соединении **G** есть два типа таких метильных групп (в составе защитных групп $-\text{SiMe}_3$ и TBDMS). Группа $-\text{SiMe}_3$ довольно быстро снимается в основной среде, в отличие от группы TBDMS, которая в этих условиях стабильна. Таким образом, при действии карбоната калия на **G** образуется терминальный алкин, который далее гидрируют на катализаторе типа Линдлара, получая соединение **H**.

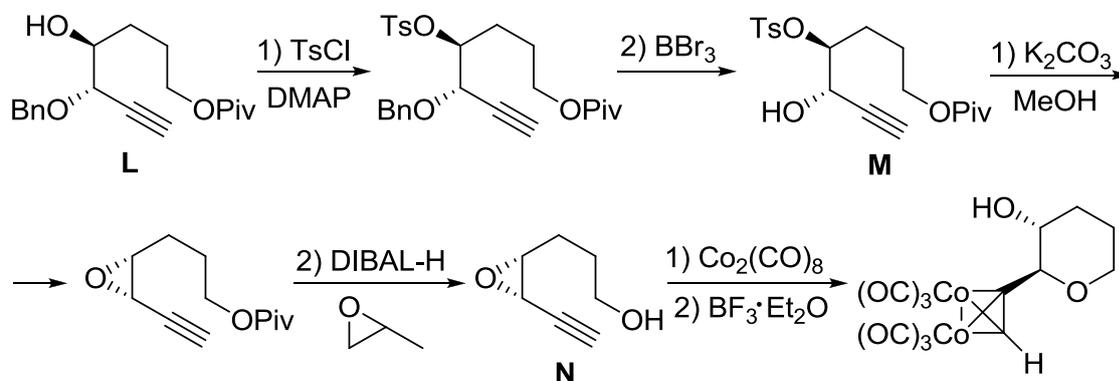


Гидроборирование **H** комплексом $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ с последующей обработкой перекисью водорода приводит к образованию первичного спирта **I**. Далее **I** ацилируют пивалоилхлоридом. Полученное вещество затем обрабатывают тозилатом пиридиния, который является слабой кислотой. По брутто-формуле **J** можно понять, что при этом отщепляется *трет*-бутилдиметилсилильная группа. Далее соединение **J** подвергают окислению по Сверну с образованием альдегида **K**, который затем превращают в терминальный алкин по реакции Кори-Фукса (взаимодействие с $\text{CBr}_4 + \text{PPh}_3$ и этилмагнийбромидом). Далее полученное вещество обрабатывают фторидом тетрабутиламмония для снятия защитной группы TBDPS. О протекании данных превращений также можно догадаться и по брутто-формуле соединения **L**, которая однозначно говорит об

удалении защитной группы, после чего образование терминального алкина можно установить по материальному балансу.

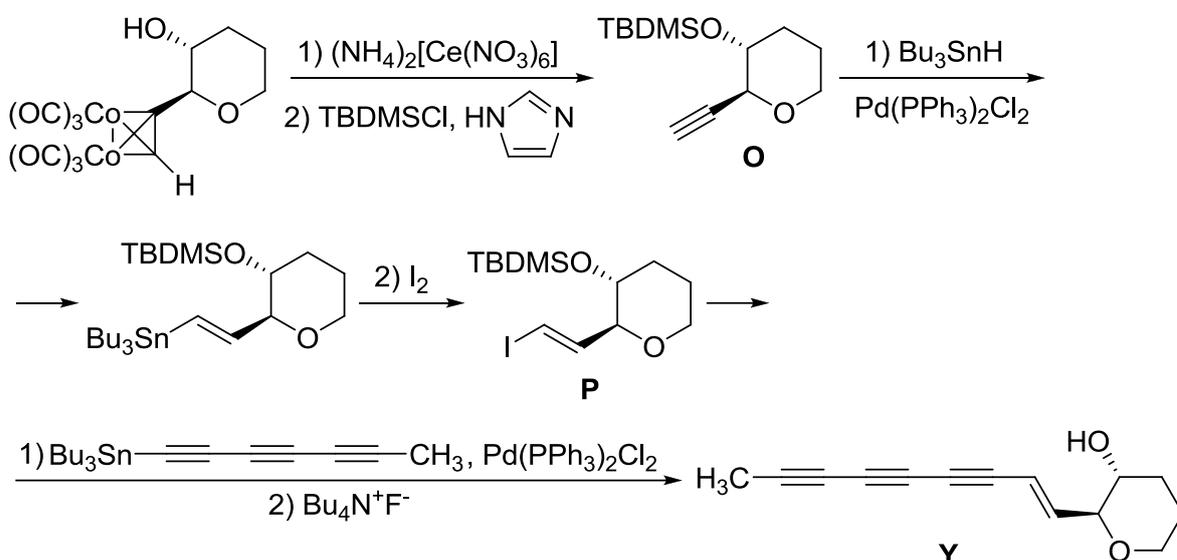


Далее проводят тозилрование свободной гидроксильной группы соединения **L**, после чего снимают бензильную защиту при действии трибромиды бора (кислоты Льюиса). Полученное в результате соединение **M** обрабатывают раствором карбоната калия в метаноле. При этом вновь происходит образование эпоксидного цикла, а дальнейшая обработка восстановителем DIBAL-H позволяет снять пивалоильную защитную группу. Структуру полученного вещества **N** можно проверить по заданной в условии брутто-формуле. Дальнейшее взаимодействие с октакарбонилдикообальтом (внутримолекулярная реакция Николаса) является весьма нетривиальным, однако знание данной реакции не требуется, поскольку структура продукта приведена в условии. О том, что тетрагидропирановый цикл образуется именно на этой стадии, говорит тот факт, что **N** не содержит шестичленных циклов.



Полученное вещество с тетраэдрическим каркасом окисляют с помощью

гексанитроцерата(IV) аммония, а затем ставят защитную TBDMS-группу. По брутто-формуле **O** несложно понять, что экзоциклический фрагмент молекулы (за исключением группы TBDMSO-) представляет собой группу $-C\equiv CH$. Трибутилстаннан присоединяется к кратной связи аналогично диборану, при этом трибутилстаннильная группа оказывается у менее стерически затруднённого концевого атома углерода. Далее проводят реакцию с иодом, замещая группу Bu_3Sn- на атом иода. Полученное вещество **P** вводят в реакцию кросс-сочетания (реакцию Стилле) с оловоорганическим триином, а затем обрабатывают фторидом тетрабутиламмония для удаления защитной группы TBDMS. В результате образуется ихтиотереол **Y**.



4. Учёные обнаружили, что DIBAL-H наряду со сложноэфирной группой также восстанавливает присутствующий в соединении эпоксидный цикл (хотя и медленнее). Поэтому для повышения селективности этой стадии они добавили в реакционную смесь пропиленоксид, который более реакционноспособен по сравнению с эпокси группой субстрата из-за меньших стерических препятствий.

Литература:

- 1) B.W. Nash, D.A. Thomas, W.K. Warburton, T.D. Williams, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 2983–2988.
- 2) C. Mukai, N. Miyakoshi, M. Hanaoka, *J. Org. Chem.*, **2001**, 66, 5875–5880.

Система оценивания:

1.	Структурные формулы A и B – по 1 баллу	2 балла
2.	Структурные формулы C–E и X – по 1 баллу	4 балла

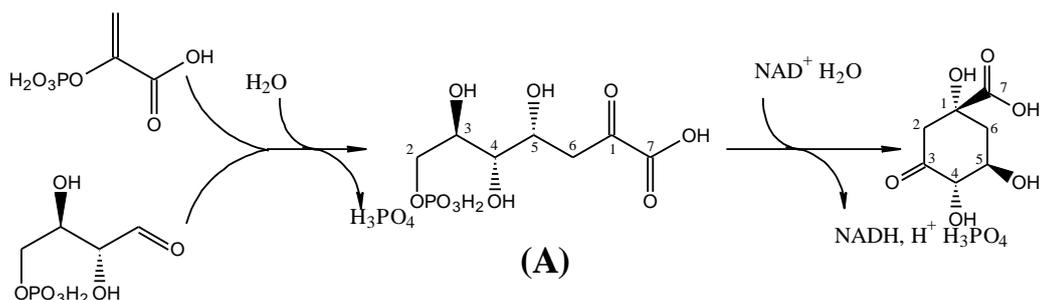
3.	Структурные формулы F-P и Y – по 1.5 балла	18 баллов
4.	Ответ о роли пропиленоксида	1 балл
	ИТОГО:	25 баллов

Химия и жизнь

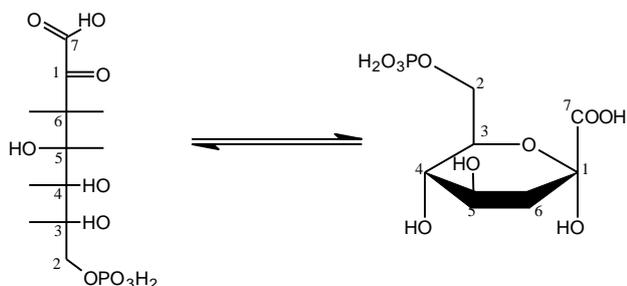
Решение задачи 1 (автор: Ожималов И.Д.)

1. Из информации о том, что шикиматный путь позволяет синтезировать ароматические ядра, можно сделать вывод, что получившиеся аминокислоты должны относиться к ряду ароматических аминокислот. Этому условию отвечают только 3 аминокислоты: фенилаланин, тирозин, триптофан.

2. На первых стадиях шикиматного пути происходит взаимодействие фосфоенолпирувата и d-эритрозо-4-фосфата, которое напоминает альдольную конденсацию с гидролизом фосфоэфирной группы, в результате чего образуется ДАГФ дезокси-d-арабино-гепт-2-улозонат-7-фосфат. При этом важно соблюсти правильную конфигурацию атомов углерода: углероды из d-эритрозо-4-фосфата сохраняют свою конфигурацию, а пятый углерод приобретает после конденсации R-конфигурацию, что можно понять из конечного продукта 3-дегидрохинной кислоты.

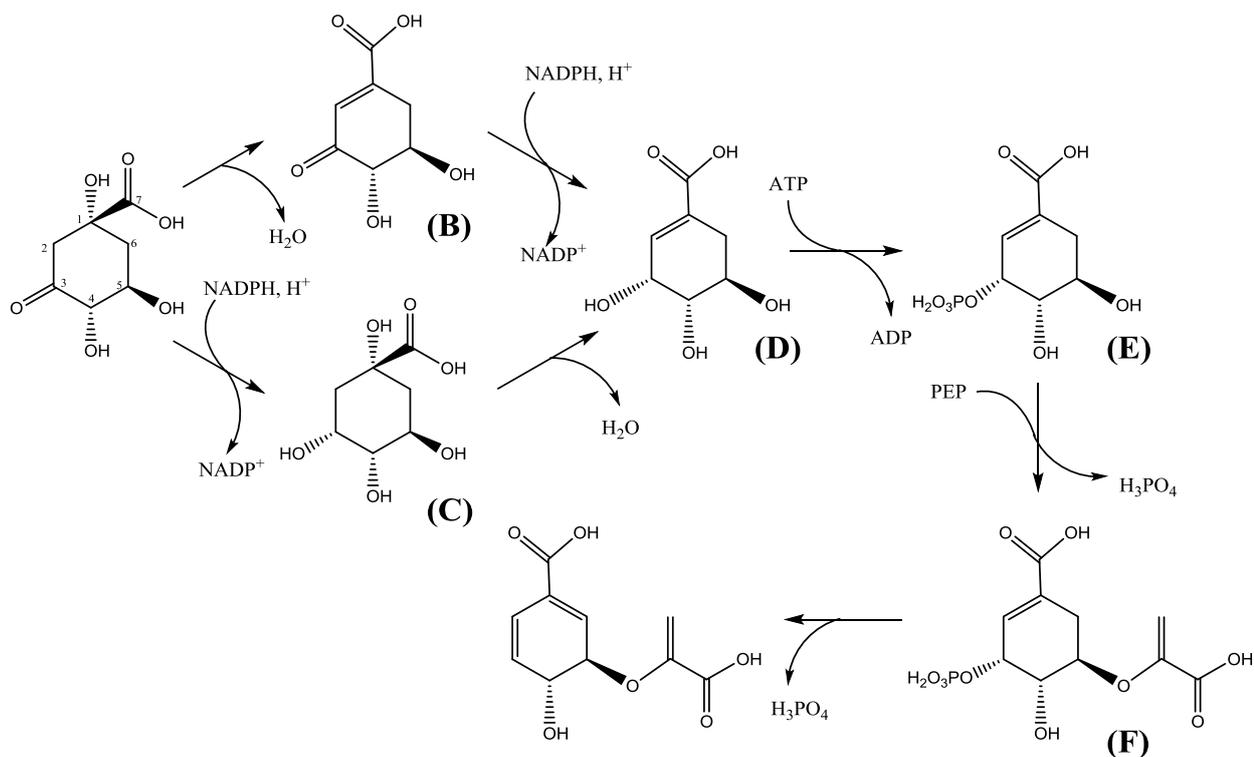


3. Построить проекцию Хеуорса будет удобнее, предварительно построив проекцию Фишера. Гидроксильные группы в проекции Фишера, расположенные слева, оказываются под пиранозным циклом, справа – над циклом, причем гидроксильная группа при аномерном атоме углерода направлена вниз, поскольку в последующие превращения вовлекается α-пиранозная форма.



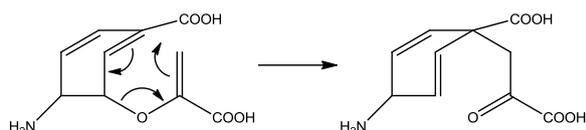
4. Получение шикимовой кислоты идет через 2 стадии - восстановление и дегидратацию, причем не важно, в каком порядке. Из структуры хоризмовой

кислоты можно понять, что гидроксильные группы при четвертом и пятом атомах углерода не будут задействованы в данных превращениях. Теперь нужно выбрать атомы 3-дегидрохинной кислоты, по которым происходит восстановление и дегидратация. Если первой стадией будет восстановление, а затем дегидратация, то тогда у нас есть несколько возможных структур **C**, где сначала восстанавливается кето-группа до -ОН, а потом уходит вода с первого или третьего атомов углерода. Однако если первой стадией будет дегидратация, то остается всего один вариант – дегидратация по первому атому углерода и восстановление кето-группы (не двойной связи, т.к. фосфорилирование идет по третьему атому углерода). Тогда вещество **B** – продукт дегидратации, где образовалась двойная связь между первым и вторым атомами углерода (между первым и шестым является неверным ответом, т.к. такая двойная связь не будет сопряжена с кето-группой и реакция будет более энергетически затратной). Вещество **C** – продукт восстановления кето-группы, а **D** – шикимовая кислота, где есть и двойная связь, и восстановлена кето-группа. Вещество **E** – шикимовая кислота, фосфорилированная по гидроксилу у третьего атома углерода. Далее происходит присоединение енол-пирувата с образованием 5-карбоксивинил-шикимат-3-фосфата (вещество **F**). И завершающей стадией получения хоризмата является 1,4 элиминирование фосфорной кислоты.

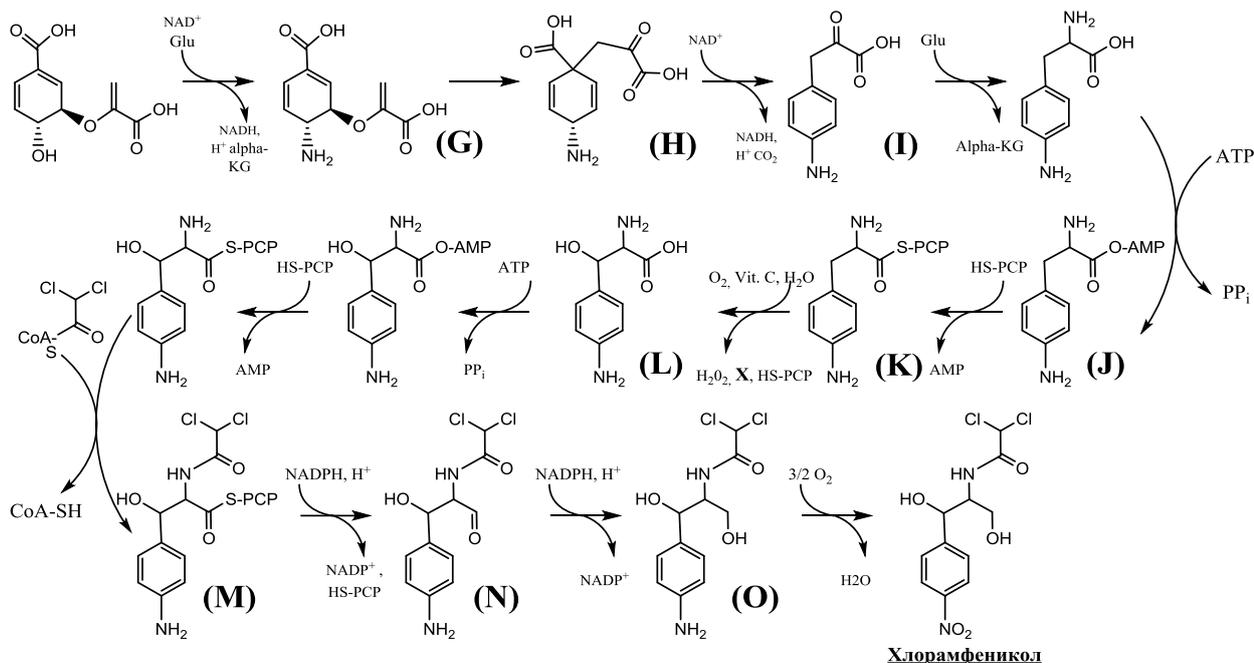


5. Для решения остальной части биосинтеза хлорамфеникола

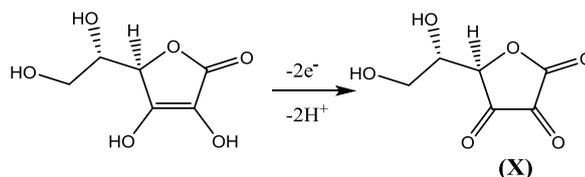
необходимо внимательно прочитать указания к решению. Первая стадия – реакция переаминирования, с предварительным восстановлением гидроксильной группы при четвертом атоме углерода (вещество **G**), что можно понять по расположению аминогруппы в промежуточном метаболите, приведенном в схеме. Превращение **G** в **H** – реакция перегруппировки Кляйзена, поэтому стоит перерисовать **G** в более удобной форме, чтобы было понятнее расположение винилаллилового эфира:



Далее происходит декарбоксилирование и ароматизация с образованием вещества **I**, которое потом вовлекается в реакцию переаминирования, где его α -карбонильная группа замещается на аминогруппу. На следующих стадиях происходит перенос полученного вещества из одного домена белка в другой, при помощи пептидил переносящего белка. Чтобы присоединить наш метаболит к HS-PCP необходимо предварительно активировать его карбоксильную группу, модифицировав ее аденозинмонофосфатом. Именно это и происходит на стадии получения вещества **J**, которое потом переносится на PCP, образуя **K**. Следующая стадия не такая очевидная – β -гидроксилирование (вещество **L**), что можно понять, посмотрев на остальные стадии и на конечный продукт – хлорамфеникол. Кофактором такого превращения является аскорбиновая кислота, обладающая антиоксидантными свойствами и связывающая опасный для клетки «активный» кислород. Первые две стадии образования **M** аналогичны предыдущим. Далее N-ацилтрансфераза переносит не совсем обычную дихлорацильную группу с кофермента A на α -аминогруппу. Карбоксильная группа образовавшегося **M** восстанавливается двумя эквивалентами NADPH, H^+ , а далее происходит нитрификация аминогруппы в бензольном кольце, проходящая в несколько стадий, в результате чего получается нитрогруппа в конечном веществе.



6. Окисление аскорбиновой кислоты происходит по следующей схеме:



7. Связывание хлорамфеникола с рибосомой происходит обратимо по реакции:



константа которого и есть константа устойчивости комплекса RL. Блокируя сайты трансляции, хлорамфеникол делает рибосому функционально неактивной, то есть понижается количество свободных рибосом, способных связаться с и-РНК и синтезировать белок, а значит уменьшается и эффективность синтеза белка в целом. Тогда из условия о том, что эффективность биосинтеза снижается в 5 раз, можем сказать, что концентрация незаблокированных рибосом уменьшилась в 5 раз: $\frac{[RL]}{R_0} = \frac{4}{5}$, а $\frac{[RL]}{[R]} = \frac{4}{1}$. Нам необходимо найти исходное количество хлорамфеникола. Исходя из уравнения материального баланса: $L_0 = [L] + [RL] = \frac{[RL]}{[R]K} + [RL] = \frac{4}{K} + \frac{4}{5}R_0$. Далее нам надо найти R_0 , причем необходимо учесть, что рибосомы находятся только внутри бактерии, а не во всем растворе.

$$R_0 = \frac{n}{N_a \left(\frac{d}{2}\right)^2 \pi h} = \frac{20000}{6,022 \cdot 10^{23} \cdot \left(\frac{0,5 \cdot 10^{-5}}{2}\right)^2 \pi \cdot 5 \cdot 10^{-5}} = 3,383 \cdot 10^{-5} M.$$

$$L_0 = \frac{4}{K} + \frac{4}{5} R_0 = \frac{4}{5 \cdot 10^5} + \frac{4}{5} \cdot 3,383 \cdot 10^{-5} = 3,507 \cdot 10^{-5} M.$$

$$m = M \cdot \nu = 323 \cdot 3,507 \cdot 10^{-5} \cdot 0,01 = 1,13 \cdot 10^{-4} \text{ г}$$

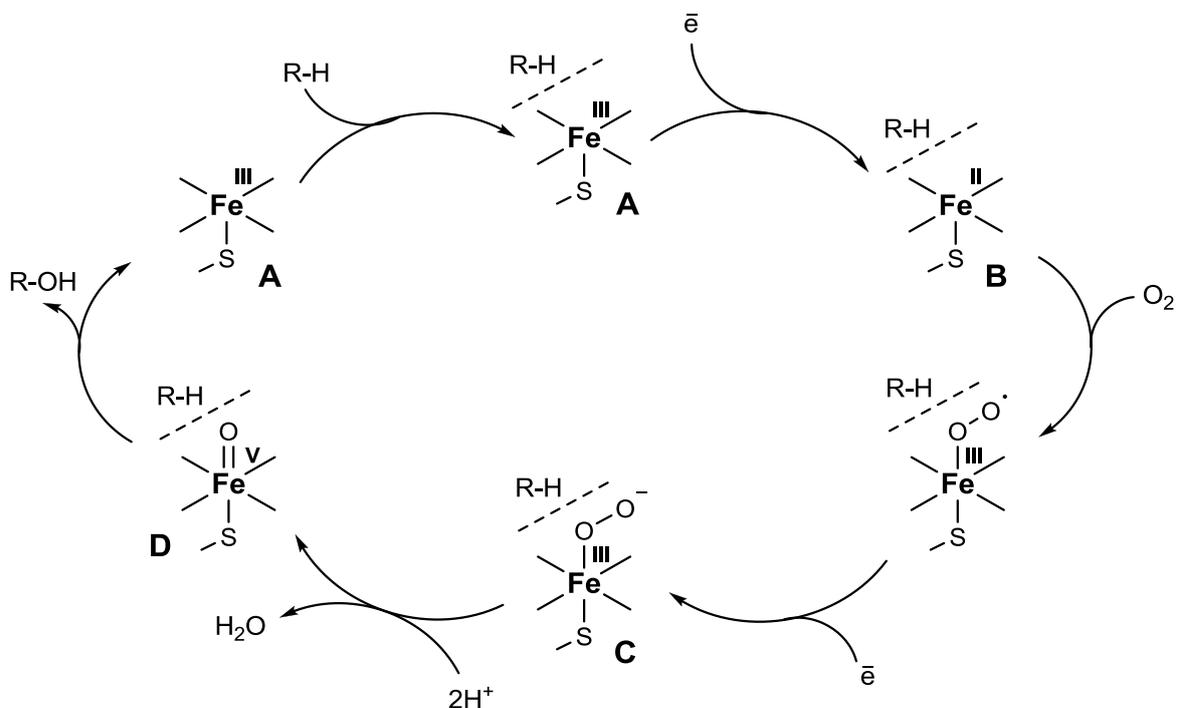
Система оценивания:

1.	За каждое верное название аминокислоты – 0.5 балла <i>За упоминание ароматических аминокислот (без перечисления названий) – 0.5 балла.</i>	1.5 балла
2.	Структурная формула A с верной конфигурацией хиральных центров <i>Структурная формула A с неверной (или отсутствующей) конфигурацией хиральных центров – 0.5 балла</i>	1.5 балла
3.	Правильное построение A в проекции Хеурса	1 балл
4.	Структурные формулы B - F – по 1.5 балла	7.5 баллов
5.	Структурные формулы G, I-O – по 1 баллу Структурная формула H – 1.5 балла	9.5 баллов
6.	Структурная формула дегидроаскорбиновой кислоты	1 балл
7.	Расчет общей концентрации рибосом R_0 - 1 балл Расчет общей концентрации хлорамфеникола L_0 - 1 балл Расчет массы хлорамфеникола m - 1 балл	3 балла
ИТОГО: 25 баллов		

Решение задачи 2 (автор: Зима А.М.)

1. Анализ схемы каталитического цикла цитохрома P450 показывает, что окисление RH в ROH происходит на стадии превращения **D** в **A**. Следовательно, **D** представляет собой высоковалентный комплекс железа. После окисления железо понижает свою степень окисления, переходя в железо(III) или железо(II). Поскольку при превращении **A** в **B** железо принимает один электрон, логично предположить, что в соединениях **A** и **C** железо находится в степени окисления +3, а в **B** – в степени окисления +2. Тогда добавленный к открытому на схеме комплексу электрон образует отрицательный заряд на кислороде в комплексе **C**. Далее добавление одного протона приводит к образованию гидропероксокомплекса железа(III), а последующее протонирование концевго атома кислорода – к отщеплению молекулы воды. В соединении **D** остается группа Fe=O, которая как раз и

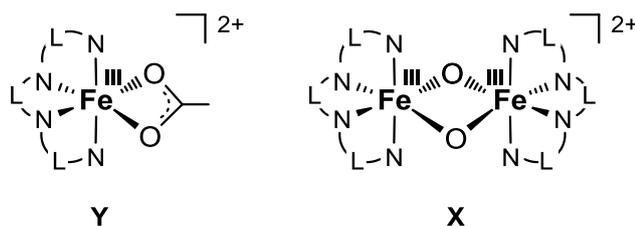
осуществляет процесс селективного окисления. Если считать, что остальные лиганды, занимающие 5 координационных мест, не претерпевают изменений, то степень окисления железа в **D** можно определить формально из условия сохранения зарядов. До начала реакции было $+3$ (Fe^{3+}) -2 (O_2^{2-}) $+2$ (2H^+), а после $-+x$ (Fe^{x+}) -2 (O^{2-}). То есть железо находится в формальной степени окисления $+5$.



2. Из условия известно, что при исходной концентрации комплекса **X** 0.02 М в растворе содержится 0.04 М ионов железа(III), то есть катион **X** представляет собой димер. Кроме того, логично предположить, что комплекс **Y** также содержит железо в степени окисления $+3$, поскольку он образуется путем добавления к **X** уксусной кислоты. Считая, что *N*-донорный лиганд не претерпевает изменений, получаем, что в координационной сфере железа изменяются лиганды только в двух координационных местах из шести, причем наиболее вероятными кандидатами на эту роль являются анионы CH_3COO^- и OH^- . Рассчитаем состав двух лабильных координационных мест. Для **X/2**, **Y** и **Z** имеем $0.907 : 1 : 1.028 = 1 : 1.103 : 1.128$, то есть молярные массы двух лигандов в **Y** и **Z** соотносятся как $0.103 : 0.135 = 1 : 1.29 = 58 : (16 \cdot 3 + 12 \cdot 3 + 3 = 75)$. Таким образом, с учетом погрешности округления катионы **Y** и **Z** отличаются на один атом кислорода (разумных вариантов для гидроксид-аниона нет). Кроме того, исходя из способов получения комплексов **Y** и **Z** логично предположить, что в **Y** оба координационных места заняты

ацетатным лигандом. Поскольку координационное число железа не изменяется, **Y** представляет собой комплекс железа(III) с бидентантно координированной уксусной кислотой. Аналогично найдем для **X** $1.848 : 1 : 1.028 = 1.798 : 0.973 : 1$, для $\mathbf{X}/2$ $(1-0.899) : (1-0.973) = 0.101 : 0.027 = 3.74 : 1 = 60 : 16$, то есть если потеря массы для **Y** относительно **Z** составляет один атом кислорода, то потеря массы для $\mathbf{X}/2$ относительно **Z** составляет одну молекулу уксусной кислоты (или ацетат-анион, что более разумно). Тогда логично предположить, что катион **X** представляет собой димер с кислородными мостиками (или гидроксо-мостиками, что в силу точности вычислений тоже можно считать верным).

Также установить структуры неизвестных комплексных катионов **X** и **Y** можно путем определения молярной массы *N*-донорного лиганда ($M_Y = x + 55.85 + 59$, $M_Z = x + 55.85 + 75$, откуда $1.028 \cdot (x + 55.85 + 59) = x + 55.85 + 75$ и $x = 456.6$ г/моль).



3. Из приведенной в условии кинетической схемы видно, что частица **Z** распадается в соответствии с кинетикой первого порядка, значит, ее концентрация зависит от времени следующим образом: $C = C_0 \exp(-k_1(\mathbf{Z}) \cdot t)$. Тогда время полураспада частицы связано с константой скорости уравнением $\ln 2 = k_1(\mathbf{Z}) \cdot 6.4 \cdot 60$, $k_1(\mathbf{Z}) = 1.8 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$.

На 99% частица распадётся за $-\frac{\ln 0.01}{1.8 \cdot 10^{-3}} = 2558 \text{ c} = 42.6 \text{ мин}$.

4. Найдем выражение для зависимости $\mathbf{Z}_2(\mathbf{Z}_1, t)$ через константы $k_1(\mathbf{Z}_2)$ и k_3 . Вкладом стадии распада \mathbf{Z}_1 можно пренебречь, поскольку известно, что \mathbf{Z}_1 быстро превращается в \mathbf{Z}_2 . Для начала заменим обозначения в приведенном в справочной информации уравнении на соответствующие нашей кинетической схеме: $\mathbf{Z}_2 = \frac{k_3}{k_1(\mathbf{Z}_2) - k_3} C_0 e^{-k_3 t} + a e^{-k_1(\mathbf{Z}_2) t}$, где C_0 – начальная концентрация \mathbf{Z}_1 . Далее определим неизвестную константу a . Для этого воспользуемся граничным условием: при $t = 0$ по условию концентрации \mathbf{Z}_1 и \mathbf{Z}_2 равны, то есть $\mathbf{Z}_2 = C_0$. Тогда $C_0 = \frac{k_3}{k_1(\mathbf{Z}_2) - k_3} C_0 + a$ и $a = C_0 \frac{k_1(\mathbf{Z}_2) - 2k_3}{k_1(\mathbf{Z}_2) - k_3}$. Выразим

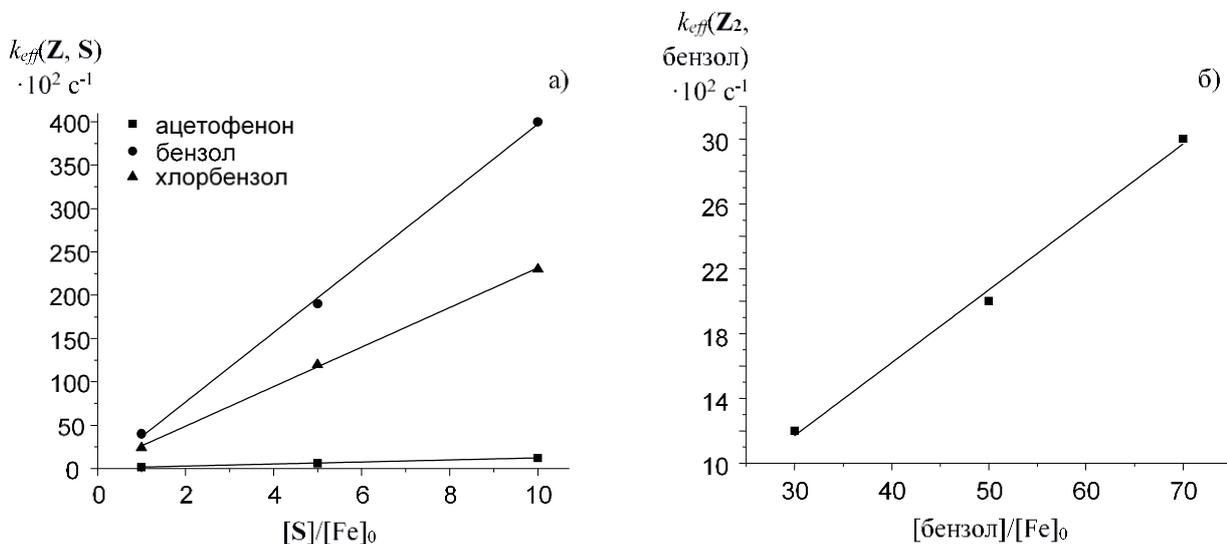
концентрацию Z_2 через

$$Z_1 = C_0 \exp(-k_3 \cdot t), \quad Z_2 = \frac{k_3}{k_1(Z_2) - k_3} C_0 \left(e^{-k_3 t} + \frac{k_1(Z_2) - 2k_3}{k_3} e^{-k_1(Z_2)t} \right) =$$

$$= \frac{k_3}{k_1(Z_2) - k_3} Z_1 \left(1 - \frac{2k_3 - k_1(Z_2)}{k_3} e^{(k_3 - k_1(Z_2))t} \right).$$

Подставим значения: $k_3 - k_1(Z_2) = -10^{-3}$, $\frac{2k_3 - k_1(Z_2)}{k_3} = 0.6$, найдем $k_3 = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $k_1(Z_2) = 3.5 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

5. Найдем бимолекулярную константу скорости $k_2(Z, S)$. В этом случае протекают две параллельные реакции – распад частицы с константой $k_1(Z, S)$ и взаимодействие с ареном с константой $k_2(Z, S)$. Концентрация частицы в системе составляет около $0.04 \cdot 0.01 = 4 \cdot 10^{-4} \text{ М}$, что минимум на два порядка меньше концентрации арена ($0.04 \cdot 1 = 4 \cdot 10^{-2} \text{ М}$), то есть взаимодействие частицы с субстратом описывается кинетикой псевдопервого порядка. Тогда концентрация частицы от времени будет зависеть следующим образом: $Z = C_0 \exp(-(k_1(Z) + k_2(Z, S) \cdot S) \cdot t)$, то есть $k_{eff} = k_1(Z) + k_2(Z, S) \cdot S$. Значение искомой константы можно оценить либо построив график, либо по любым двум точкам.



Графики зависимостей наблюдаемых констант скоростей распада частиц Z (а) и Z_2 (б) от отношения $[S]/[Fe]_0$ и типа субстрата.

Таким образом, получим: $k_2(Z, \text{ацетофенон}) = 3.0 \cdot 10^{-1} \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$, $k_2(Z, \text{бензол}) = 10 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$, $k_2(Z, \text{хлорбензол}) = 5.8 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Ряд по увеличению реакционной способности субстратов по отношению к частице Z выглядит так: ацетофенон < хлорбензол < бензол.

Даже не прибегая к дополнительным расчетам, видно, что частица Z_2

менее реакционноспособна, чем Z . Поэтому, согласно условию о меньшей реакционной способности Z_1 по сравнению с превращением Z_1 в Z_2 , ряд возрастания реакционной способности частиц выглядит таким образом: $Z_1 < Z_2 < Z$. Бимолекулярную константу взаимодействия Z_2 с бензолом можно оценить исходя из предположения, что $k_2(Z_2, S) \cdot S \gg k_1(Z_2, S), k_3$. В таком случае $k_{eff} = k_2(Z_2, S) \cdot S$ и $k_2(Z_2, \text{бензол}) = 1.1 \cdot 10^{-1} \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$.

6. Поскольку в описанном эксперименте концентрация частицы Z в отсутствие бензола поддерживается постоянной, а сразу после добавления бензола частица не наблюдается, то значит, она количественно с ним прореагировала до распада. Максимальная концентрация частицы составляет $2 \cdot 10^{-3} \text{ М}$, следовательно, считая из кинетики распада оксокомплекса железа(V), фенола должно получиться именно столько (время проведения эксперимента закладывалось с избытком). Поскольку фенол являлся единственным продуктом окисления в концентрации $1.8 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ и эта концентрация хорошо согласуется с оценочным количеством фенола из ЭПР эксперимента, значит, весь продукт был получен в результате окисления бензола именно частицей Z , что подтверждает ключевую роль частицы Z в окислении.

Частица Z имеет электрофильную природу, что подтверждается уменьшением скорости реакции Z с аренами, содержащими акцепторные заместители в ароматическом кольце. Поэтому тип механизма – электрофильное ароматическое замещение.

Система оценивания:

1. Строение соединений A – D	1·4 = 4 балла
Степень окисления железа в соединениях A, B и D	0.5·3 = 1.5 балла
2. Строение комплексных катионов X и Y	1.5·2 = 3 балла
3. Значение константы $k_1(Z)$	1.5 балла
Время, за которое она распадётся на 99%	1 балл
4. Нахождение зависимости $Z_2(Z_1, t)$ в общем виде через неизвестные константы скорости	3 балла
Расчет значений констант $k_1(Z_2)$ и k_3	1·2 = 2 балла
5. Ряд по возрастанию реакционной способности частиц	1 балл
Ряд по возрастанию реакционной способности аренов	1 балл
Расчет значений бимолекулярных констант $k_2(Z_i, S)$	1·4 = 4 балла
6. Оценка концентрации фенола	1 балл

Аргументированный вывод о ключевой роли частицы **Z** в окислении аренов
Механизм электрофильного ароматического замещения

1 балл

1 балл

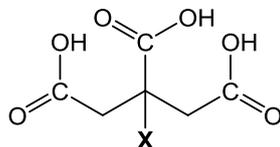
ИТОГО: 25 баллов

Решение задачи 3 (автор: Веденский В.А.)

Рассмотрим приведенный ^{13}C ЯМР-спектр. Исходя из интенсивностей сигналов, можно сделать вывод, что молекула кислоты содержит 6 атомов углерода (1+2+1+2), также известно, что кислота трикарбоновая. Сигналы в районах 45 ppm(4) и 77 ppm(3) являются характерными для sp^3 -гибридных атомов углерода, но с заместителями разной электроотрицательности. Сигнал со сдвигом 175 ppm(2) – двум симметричным карбоксильным атомам углерода, а сигнал 178 ppm(1) является сигналом ещё одного карбоксильного атома углерода, но находящегося на оси симметрии, как и сигнал (3).

Таким образом, молекула имеет фрагменты $\text{X}-\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$ (как ось симметрии, так как относительная интенсивность сигналов равна 1) и, вероятно, $-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ (таких фрагмента два, так как они симметричны относительно первого фрагмента – оси симметрии).

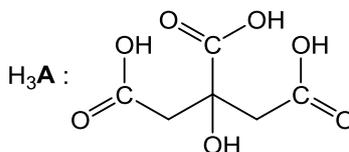
Получаем структурную формулу:



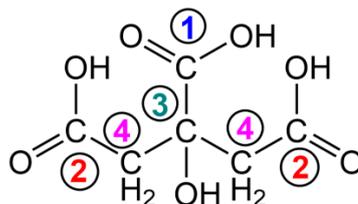
Для расчета молекулярной массы заместителя воспользуемся данными о массовой доле:

$$M_{acid} = \frac{12 \cdot 6}{0.3751} = 192 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

На заместитель приходится $192 - 12 \cdot 6 - 7 - 16 \cdot 6 = 17$ г/моль, что соответствует молярной массе группы OH . Таким образом, это лимонная кислота:



2. Исходя из п. 1:



3. Для расчета констант кислотности запишем равновесия, описывающие процессы диссоциации



При $\text{pH} = 3.09$ $[\text{H}_3\text{A}] = [\text{H}_2\text{A}^-]$, при этом $K_1 = [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3.09} = 8.13 \cdot 10^{-4}$.

При $\text{pH} = 3.92$ $[\text{H}_3\text{A}] = [\text{HA}^{2-}]$. Произведение $K_1 \cdot K_2 = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{HA}^{2-}]}{[\text{H}_3\text{A}]} = [\text{H}^+]^2$
и $K_2 = \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1} = \frac{10^{-3.92 \cdot 2}}{8.13 \cdot 10^{-4}} = 1.78 \cdot 10^{-5}$.

Аналогичную операцию проведем и с третьей константой равновесия: с учетом того, что при $[\text{H}_3\text{A}] = [\text{A}^{3-}]$: $K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = [\text{H}^+]^3$, отсюда $K_3 = \frac{[\text{H}^+]^3}{K_1 \cdot K_2} = \frac{10^{-4.41 \cdot 3}}{8.13 \cdot 10^{-4} \cdot 1.78 \cdot 10^{-5}} = 4.07 \cdot 10^{-6}$.

4. Рассчитаем суммарное количество всех форм лимонной кислоты, которые будут присутствовать в смеси

$$\frac{8.31 \text{ г}}{210 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 0.04 \text{ моль}$$

Исходя из того, что отношение количеств, которые необходимо смешать, будет равно $\frac{n(\text{A}^{3-})}{n(\text{HA}^{2-})} = \frac{K_3}{[\text{H}^+]}$, запишем систему уравнений с двумя неизвестными

$$\begin{cases} n(\text{A}^{3-}) + n(\text{HA}^{2-}) = 0.04 \text{ моль} \\ \frac{n(\text{A}^{3-})}{n(\text{HA}^{2-})} = \frac{K_3}{10^{-\text{pH}}} \end{cases}$$

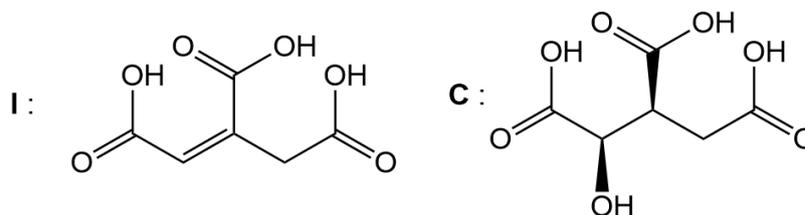
а) $\text{pH} = 6.30$, $n(\text{A}^{3-}) = 35.6 \text{ ммоль}$, $n(\text{HA}^{2-}) = 4.4 \text{ ммоль}$

$$m_{\text{смеси}} = 258 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot 35.6 \text{ ммоль} + 236 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot 4.4 \text{ ммоль} = \mathbf{10.22 \text{ г}}$$

б) $\text{pH} = 7.40$, $n(\text{A}^{3-}) = 39.6 \text{ ммоль}$, $n(\text{HA}^{2-}) = 0.4 \text{ ммоль}$

$$m_{\text{смеси}} = 258 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot 39.6 \text{ ммоль} + 236 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot 0.4 \text{ ммоль} = \mathbf{10.31 \text{ г}}$$

5. Молярная масса I равна 174.5 г/моль, что близко к 174 г/моль, таким образом, I – продукт дегидратации лимонной кислоты, но не за счёт образования внутреннего ангидрида, а элиминирования с образованием двойной связи. Итак, соединение I – *цис*-аконитовая кислота. Так как C – изомер лимонной кислоты, то можно предположить, что он имеет тот же углеродный скелет, но OH-группа находится в другом положении (продукт гидратации *цис*-аконитовой кислоты). В итоге имеем, что C – это (2*R*, 3*S*)-изолимонная кислота.



6. Применим квазистационарное приближение к [ES]:

$$\frac{d[\text{ES}]}{dt} = k_1[\text{E}][\text{S}] - (k_{-1} + k_2)[\text{ES}] = 0$$

$$[\text{ES}] = \frac{k_1[\text{E}][\text{S}]}{k_{-1} + k_2}$$

Применим квазиравновесное приближение к EI:

$$[\text{EI}] = \frac{[\text{E}][\text{I}]}{K_i}$$

Используя материальный баланс по E запишем

$$[\text{E}]_0 = [\text{E}] + [\text{ES}] + [\text{EI}]$$

$$[\text{E}]_0 = [\text{E}] + \frac{k_1[\text{E}][\text{S}]}{k_{-1} + k_2} + \frac{[\text{E}][\text{I}]}{K_i}$$

$$[\text{E}] = \frac{[\text{E}]_0}{1 + \frac{[\text{I}]}{K_i} + \frac{k_1[\text{S}]}{k_{-1} + k_2}}$$

$$[ES] = \frac{k_1[S][E]_0}{(k_{-1} + k_2) \left(1 + \frac{[I]}{K_i} + \frac{k_1[S]}{k_{-1} + k_2} \right)}$$

$$[ES] = \frac{k_1[S][E]_0}{(k_{-1} + k_2) \left(1 + \frac{[I]}{K_i} \right) + k_1[S]}$$

$$[ES] = \frac{[S][E]_0}{K_M \left(1 + \frac{[I]}{K_i} \right) + [S]}$$

Таким образом, скорость $r = \frac{k_2[S][E]_0}{K_M \left(1 + \frac{[I]}{K_i} \right) + [S]}$, $A = k_2[E]_0$ и $B = K_M \left(1 + \frac{[I]}{K_i} \right)$.

7. Обозначим t' – время протекания ферментативной реакции в присутствии ингибитора, а t – в его отсутствии.

$$\frac{t'}{t} = \frac{K_M \left(1 + \frac{[I]}{K_i} \right) \cdot \ln 3 + 0.003 - 0.001}{K_M \cdot \ln 3 + 0.003 - 0.001} = \frac{6.2 \cdot 10^{-4} \cdot \left(1 + \frac{2.2 \cdot 10^{-4}}{2.9 \cdot 10^{-4}} \right) \cdot \ln 3 + 0.003 - 0.001}{6.2 \cdot 10^{-4} \cdot \ln 3 + 0.003 - 0.001} =$$

$$\frac{3.2 \cdot 10^{-3}}{2.68 \cdot 10^{-3}} = 1.2 \text{ раза}$$

Система оценивания:

1. Аргументированное определение структурной формулы лимонной кислоты	3.5 балла
структурная формула лимонной кислоты без обоснования	0 баллов
2. Правильное соотнесение сигналов ЯМР-спектра с атомами углерода структурной формулы лимонной кислоты	1.5 балла
3. Расчет каждой константы кислотности	1·3 = 3 балла
4. Расчет массы смеси	1.5·2 = 3 балла
5. Определение структурных формул <i>цис</i> -аконитовой и изолимонной кислот со стереохимией (без стереохимии – штраф по 0.5 балла)	1.5·2 = 3 балла
6. Использование материального баланса	1 балл
применение квазистационарного и квазиравновесного приближений	1·2 = 2 балла
выражения для r , A и B	2·3 = 6 баллов
7. Расчет отношения времен	2 балла
ИТОГО 25 баллов	

Физическая химия

Решение задачи 1 (автор: Седов И.А.)

$$1. \Delta H^\circ = -6287 - 5142 + 5267 + 6210 = 48 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1},$$

$$\Delta S^\circ = 266 + 421 - 340 - 334 = 13 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

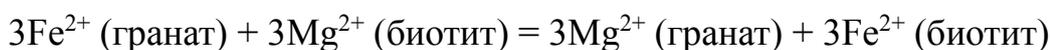
При стандартных условиях

$$\Delta G_{298}^\circ = 48 - 298 \cdot 13 \cdot 10^{-3} = 44 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

Уравнение температурной зависимости:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 48000 - 13T / (\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}).$$

2. Процесс обмена ионами можно записать как:



$$K = \left(\frac{x_{\text{гранат}}(\text{Mg}^{2+})x_{\text{биотит}}(\text{Fe}^{2+})}{x_{\text{гранат}}(\text{Fe}^{2+})x_{\text{биотит}}(\text{Mg}^{2+})} \right)^3 = \left(\frac{\nu_{\text{гранат}}(\text{Mg}^{2+})\nu_{\text{биотит}}(\text{Fe}^{2+})}{\nu_{\text{гранат}}(\text{Fe}^{2+})\nu_{\text{биотит}}(\text{Mg}^{2+})} \right)^3 =$$
$$= \left(\frac{m_{\text{гранат}}(\text{MgO})m_{\text{биотит}}(\text{FeO})}{m_{\text{гранат}}(\text{FeO})m_{\text{биотит}}(\text{MgO})} \right)^3 = \left(\frac{\omega_{\text{гранат}}(\text{MgO})\omega_{\text{биотит}}(\text{FeO})}{\omega_{\text{гранат}}(\text{FeO})\omega_{\text{биотит}}(\text{MgO})} \right)^3 =$$
$$= \left(\frac{2,23 \cdot 23,54}{30,12 \cdot 7,98} \right)^3 = 1,04 \cdot 10^{-2}.$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = 48000 - 13T, \quad T = \frac{48000}{-R \ln K + 13} = 942 \text{ К}.$$

3. При температуре перехода $\Delta G^\circ = 0$, следовательно

$$\Delta H^\circ + (p - p^\circ)\Delta V^\circ - T\Delta S^\circ = 0, \quad T = \frac{\Delta H^\circ + (p - p^\circ)\Delta V^\circ}{\Delta S^\circ}.$$

Для перехода андалузита в силлиманит:

$$\Delta H^\circ = -2586 + 2590 = 4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1},$$

$$\Delta S^\circ = 95,8 - 91,4 = 4,4 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1},$$

$$\Delta V^\circ = \frac{M(\text{Al}_2\text{SiO}_5)}{\rho(\text{силлиманит})} - \frac{M(\text{Al}_2\text{SiO}_5)}{\rho(\text{андалузит})} = \frac{162,05}{3,24} - \frac{162,05}{3,14} = -1,59 \text{ см}^3\cdot\text{моль}^{-1}.$$

Отсюда

$$T = \frac{4000 - ((p / \text{Па}) - 10^5) \cdot 1,59 \cdot 10^{-6}}{4,4} = 909 - 3,6 \cdot 10^{-7} (p / \text{Па}).$$

Для перехода андалузита в кианит:

$$\Delta H^\circ = -2594 + 2590 = -4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1},$$

$$\Delta S^\circ = 82,3 - 91,4 = -9,1 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1},$$

$$\Delta V^\circ = \Delta V^\circ = \frac{M(\text{Al}_2\text{SiO}_5)}{\rho(\text{кианит})} - \frac{M(\text{Al}_2\text{SiO}_5)}{\rho(\text{андалузит})} = \frac{162,05}{3,67} - \frac{162,05}{3,14} = -7,45 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

$$T = \frac{-4000 - ((p / \text{Па}) - 10^5) \cdot 7,45 \cdot 10^{-6}}{-9,1} = 439,5 + 8,19 \cdot 10^{-7} (p / \text{Па}).$$

4. Сосуществование возможно, если

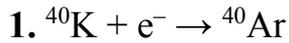
$$T = 909 - 3,6 \cdot 10^{-7} p = 439,5 + 8,19 \cdot 10^{-7} p,$$

откуда $p = 3,98 \cdot 10^8$ Па или 3980 бар, $T = 766$ К.

Система оценивания

1.	Энтальпия – 1 балл , энтропия – 1 балл , энергия Гиббса – 1 балл , зависимость (только с численными коэффициентами) – 2 балла (Значения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса без единиц измерения – по 0 баллов)	5 баллов
2.	За верное выражение для константы – 3 балла , за значение – 2 балла , за расчёт температуры – 3 балла . (Если константа записана без третьей степени и получен ответ 1871 К, то за константу – 0 баллов и за расчёт – 4 балла .)	8 баллов
3.	За каждое равновесие: энтальпия – 0,5 балла , энтропия – 0,5 балл , изменение объема – 1 балл , зависимость с численными коэффициентами – 2 балла .	8 баллов
4.	За верные значения (исходя из полученных в п. 3 зависимостей) – по 2 балла . (Значения давления и температуры без единиц измерения – по 1 баллу)	4 балла
	ИТОГО:	25 баллов

Решение задачи 2 (автор: Седов И.А.)



2. Число атомов аргона $n({}^{40}\text{Ar})$ составляет 10,72 % от количества распавшегося калия-40: $n({}^{40}\text{Ar}) = 0,1072(n_0({}^{40}\text{K}) - n({}^{40}\text{K}))$. Зависимость

количества оставшегося калия-40 $n({}^{40}\text{K})$ от времени можно записать в виде

$n({}^{40}\text{K}) = n_0({}^{40}\text{K})e^{-kT} = n_0({}^{40}\text{K})e^{-T \ln 2 / T_{1/2}}$, где $n_0({}^{40}\text{K})$ – число атомов калия-

40 в момент образования породы. В настоящее время $n({}^{40}\text{K}) = 0,000117n(\text{K})$,

где $n(\text{K})$ – общее число атомов калия, отсюда получаем:

$$R = \frac{n({}^{40}\text{Ar})}{n(\text{K})} = \frac{0,1072n_0({}^{40}\text{K})(1 - e^{-T \ln 2 / T_{1/2}})}{n_0({}^{40}\text{K})e^{-T \ln 2 / T_{1/2}}} \cdot 0,000117 = 1,25 \cdot 10^{-5} (e^{T \ln 2 / T_{1/2}} - 1)$$

Отсюда $T = T_{1/2} \ln(7,97 \cdot 10^4 R + 1) / \ln 2 = 1,80 \cdot 10^9 \ln(7,97 \cdot 10^4 R + 1)$ лет.

3. Количество выделившегося аргона составляет:

$$\nu({}^{40}\text{Ar}) = \frac{pV}{RT} = \frac{0,023 \cdot 10^5 \cdot 2,20 \cdot 10^{-6}}{750 \cdot 8,314 \cdot 298} = 2,72 \cdot 10^{-9} \text{ моль.}$$

Количество моль атомов калия в образце

$$\nu(\text{K}) = \frac{2m \cdot \omega(\text{K}_2\text{O})}{M(\text{K}_2\text{O})} = \frac{2 \cdot 20,00 \cdot 0,0193}{94,2} = 8,20 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

$$T = 1,80 \cdot 10^9 \ln(7,97 \cdot 10^4 \cdot 2,72 \cdot 10^{-9} / 8,20 \cdot 10^{-3} + 1) = 4,70 \cdot 10^7 \text{ лет.}$$

4. Газообразный аргон не может попасть в горные породы при их кристаллизации из расплава, поэтому на момент их образования его содержание можно принять равным нулю для любого минерала. Свинец же содержится в лаве и может встраиваться в кристаллическую решетку многих минералов. Его присутствие в начальный момент времени приведет к неверной датировке образца, поэтому выбирают минералы, не склонные ко включению

свинца при кристаллизации, такие как циркон.

5. Их периоды полураспада на порядки ниже, чем у урана, поэтому они находятся в «вековом равновесии», когда скорости распада всех членов ряда одинаковы, что означает отношение концентраций, равное отношению периодов полураспада.

6.

$$\frac{n(^{206}\text{Pb})}{n(^{238}\text{U})} = \frac{n_0(^{238}\text{U})(1 - e^{-T \ln 2 / T_{1/2}})}{n_0(^{238}\text{U})e^{-T \ln 2 / T_{1/2}}} = e^{T \ln 2 / T_{1/2}} - 1.$$

$$T = 4,468 \cdot 10^9 \ln(0,03922 + 1) / \ln 2 = 2,48 \cdot 10^8 \text{ лет.}$$

7.

$$\frac{n(^{207}\text{Pb})}{n(^{206}\text{Pb})} = \frac{n(^{235}\text{U})}{n(^{238}\text{U})} \cdot \frac{n(^{207}\text{Pb})}{n(^{235}\text{U})} / \frac{n(^{206}\text{Pb})}{n(^{238}\text{U})} = \frac{0,72}{99,27} \frac{e^{T \ln 2 / T_{1/2}(^{235}\text{U})} - 1}{e^{T \ln 2 / T_{1/2}(^{238}\text{U})} - 1} =$$

$$= 7,25 \cdot 10^{-3} \frac{e^{9,85 \cdot 10^{-10} T} - 1}{e^{1,55 \cdot 10^{-10} T} - 1}$$

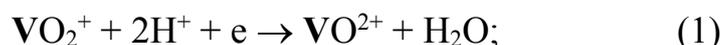
Путём подбора можно найти, что $T = 2,5 \cdot 10^8$ лет, то есть вымирание произошло в одно и то же время с извержениями вулканов в Сибири.

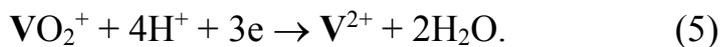
Система оценивания:

1.	За каждое уравнение – по 1 баллу.	2 балла
2.	Верный вывод формулы	4 балла
3.	Верный расчёт количества аргона – 2 балла, количества калия – 1 балл, возраста – 2 балла.	5 баллов
4.	Верное объяснение	1 балл
5.	Верное объяснение	1 балл
6.	За верный вывод формулы – 4 балла, за верный расчёт – 2 балла.	6 баллов
7.	За верный вывод формулы – 4 балла, за верный расчёт – 2 балла.	6 баллов
	ИТОГО:	25 баллов

Решение задачи 3 (авторы: Зима А.М., Курамшин Б.К.)

1. Запишем уравнения полуреакций восстановления:





Форма VO^{2+} может подвергаться процессу диспропорционирования согласно следующему уравнению: $2\text{VO}^{2+} \rightarrow \text{VO}_2^+ + \text{V}^{3+}$, для которого энергия Гиббса будет равна $\Delta G^{\circ}_r = \Delta G^{\circ}_{(2)} - \Delta G^{\circ}_{(1)} = -nF(E^{\circ}_{(2)} - E^{\circ}_{(1)}) = -1 \cdot 96485 \cdot (0.337 - 1.0) = 63.97$ кДж/моль. Поскольку полученное значение энергии Гиббса больше нуля, самопроизвольно реакция диспропорционирования протекать не может.

2. Найдём энергию Гиббса для процесса (5): $\Delta G^{\circ}_{(5)} = -nFE^{\circ}_{(5)} = -3 \cdot 0.361 \cdot F = -1.083F$. С другой стороны, поскольку энергия Гиббса является функцией состояния и не зависит от пути проведения процесса, $\Delta G^{\circ}_{(5)} = \Delta G^{\circ}_{(1)} + \Delta G^{\circ}_{(2)} + \Delta G^{\circ}_{(3)} = -F \cdot (1 \cdot E^{\circ}_{(1)} + 1 \cdot E^{\circ}_{(2)} + 1 \cdot E^{\circ}_{(3)}) = -F \cdot (1.0 + 0.337 + E^{\circ}_x)$. Тогда $-1.083F = -1.337F - E^{\circ}_xF$, откуда $E^{\circ}_x = -0.254$ В. Обратите внимание, что функция E не обладает свойствами аддитивности, то есть складывать можно только величины nE , которые пропорциональны ΔG .

Рассмотрим следующий процесс, который может протекать в водном растворе при $\text{pH} = 0$:



Для него $\Delta G^{\circ} = -1 \cdot F \cdot (E^{\circ}_{\text{H}^+/\text{H}_2} - E^{\circ}_{(3)}) = -F \cdot (0.0 + 0.254) = -24.51$ кДж < 0 , процесс может протекать самопроизвольно. Значит, V^{2+} обладает сильными восстановительными свойствами по отношению к ионам водорода и получить его водный раствор при $\text{pH} = 0$ невозможно.

3. Стандартная разность потенциалов реакции равна разности потенциалов окислителя и восстановителя:

$$E^{\circ} = E^{\circ}(\text{VO}^{2+}/\text{V}^{3+}) - E^{\circ}(2\text{H}^+/\text{H}_2) = 0.337 \text{ В.}$$

$$\Delta_r G^{\circ} = -2FE^{\circ} = -2 \cdot 96485 \cdot 0.337 = -65031 \text{ Дж/моль}$$

$$K = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}} = e^{\frac{65031}{8.314 \cdot 298}} = 2.51 \cdot 10^{11}$$

Константа равновесия связана с равновесными концентрациями и давлением водорода:

$$K = \frac{[V^{3+}]^2}{[VO^{2+}]^2 [H^+]^2 p_{H_2}}$$

Если начальная концентрация VO^{2+} равна $[VO^{2+}]_0$, то в равновесии

$$[VO^{2+}] = (1 - \alpha)[VO^{2+}]_0,$$

где α – выход реакции, а $[V^{3+}] = \alpha [VO^{2+}]_0$. Подставим все известные величины и полученные соотношения в константу равновесия.

$$K = \frac{\alpha^2 [VO^{2+}]_0^2}{(1 - \alpha)^2 [VO^{2+}]_0^2 \cdot (10^{-4.15})^2 \cdot 1} = 2.51 \cdot 10^{11} \quad (1)$$

$$\frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)^2} = 1258$$

$$\frac{\alpha}{1 - \alpha} = \sqrt{1258} = 35.47$$

Получаем $\alpha = 0.973 = 97.3\%$.

4. По аналогии с уравнением (1) запишем выражение при $\alpha = 0.995$ и неизвестном рН.

$$K = \frac{0.995^2 [VO^{2+}]_0^2}{(1 - 0.995)^2 [VO^{2+}]_0^2 \cdot (10^{-pH})^2 \cdot 1} = 2.51 \cdot 10^{11} \quad (1)$$

Отсюда получим $10^{-pH} = 3.97 \cdot 10^{-4}$, $pH = -\lg(3.97 \cdot 10^{-4}) = 3.40$ – максимальное значение рН (при меньших равновесие будет сдвинуто вправо ещё сильнее, согласно принципу Ле Шателье).

5. Рассмотрим зависимость $E^\circ(T)$.

$$\Delta_r G^\circ = -2FE^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$$

$$E^\circ = -\frac{\Delta_r H^\circ}{2F} + \frac{\Delta_r S^\circ}{2F} T$$

Как видим, эта зависимость в предположении $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ = const$ линейна, и угловой коэффициент ее по условию равен $-1.75 \cdot 10^{-3}$ В/К. Найдем отсюда стандартное изменение энтропии реакции.

$$\frac{\Delta_r S^\circ}{2F} = -1.75 \cdot 10^{-3} \text{ В/К}$$

$$\Delta_r S^\circ = -1.75 \cdot 10^{-3} \cdot 96485 \cdot 2 = -337.7 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

$$\Delta_r S^\circ = 2S^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж.})}) + 2S^\circ(\text{V}^{3+}_{(\text{раств.})}) - S^\circ(\text{H}_2_{(\text{г.})}) - 2S^\circ(\text{H}^+_{(\text{раств.})}) - 2S^\circ(\text{VO}^{2+}_{(\text{раств.})})$$

$$S^\circ(\text{VO}^{2+}_{(\text{раств.})}) = S^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж.})}) + S^\circ(\text{V}^{3+}_{(\text{раств.})}) - 0.5S^\circ(\text{H}_2_{(\text{г.})}) - S^\circ(\text{H}^+_{(\text{раств.})}) - 0.5\Delta_r S^\circ$$

$$S^\circ(\text{VO}^{2+}_{(\text{раств.})}) = -133.5 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

Энтальпию реакции найдем из значения энергии Гиббса реакции при 298 К, найденной в пункте 3.

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r G^\circ + T\Delta_r S^\circ = -65031 - 337.7 \cdot 298 = -165.7 \text{ кДж/моль}$$

Система оценивания:

1	5 полуреакций с коэффициентами – по 0.5 балла Устойчивость VO^{2+} к диспропорционированию – 1 балл Расчет энергии Гиббса диспропорционирования – 1.5 балла	5 баллов
2	Расчет E°_x – 2 балла Подтверждение невозможности получения V^{2+} – 1 балл	3 балла
3	Расчет E° , $\Delta_r G^\circ$, K_p – по 1 баллу Расчет равновесного выхода – 3 балла	6 баллов
4	Расчет максимального рН – 4 балла	4 балла
5	Расчет энтропии реакции – 3 балла Расчет энтропии VO^{2+} – 2 балла Расчет энтальпии реакции – 2 балла	7 балла
ИТОГО: 25 баллов		

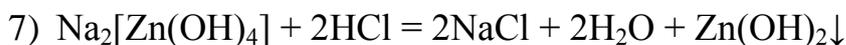
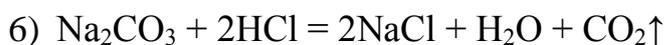
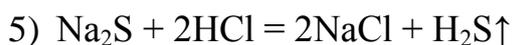
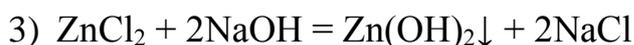
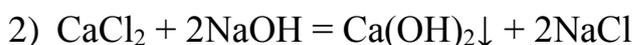
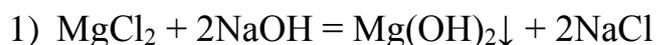
Решения заданий экспериментального тура

Девятый класс

Решение (автор: Апяри В.В.)

1. На полке в лаборатории вещества двух типов – хлориды и соли натрия. Очевидно, что вещества первого типа не реагируют HCl, но некоторые из них можно распознать, используя NaOH. Аналогично, для распознавания солей натрия бессмысленно использовать NaOH, но некоторые из них можно идентифицировать с помощью HCl.

Уравнения протекающих реакций:



2. В идентифицируемых растворах все участники получают в произвольном порядке следующие вещества: MgCl₂, CaCl₂, BaCl₂, NaCl, Na₂SO₄. Решение задачи распознавания данных веществ может быть реализовано несколькими способами. Далее описан один из возможных вариантов. Для определенности будем полагать, что вещества пронумерованы в последовательности перечисления в тексте.

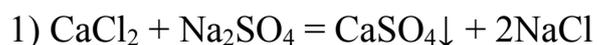
Перенесем в пять чистых пробирок по несколько капель анализируемых растворов и добавим к ним по несколько капель раствора HCl. Видимых изменений не наблюдаем. Делаем вывод, что в выданных растворах нет Na₂S, Na₂CO₃ и Na₂[Zn(OH)₄].

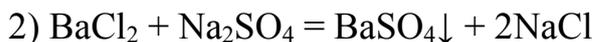
Перенесем в другие 5 чистых пробирок по несколько капель анализируемых растворов и добавим к ним по несколько капель раствора

NaOH. В пробирке № 1 наблюдаем выпадение обильного белого (полупрозрачного) осадка, в пробирке № 2 – интенсивно белого осадка. В остальных пробирках выпадения осадка не наблюдается (в случае BaCl₂ также возможно слабое помутнение и выпадение небольшого осадка из-за присутствия в щелочи примеси Na₂CO₃). Выпавшие осадки свидетельствуют о наличии в пробирках MgCl₂, CaCl₂ или ZnCl₂. Чтобы убедиться в отсутствии в них ZnCl₂ добавим к обоим осадкам в пробирках избыток NaOH. Растворения осадков не наблюдаем, значит Zn(OH)₂ среди них нет. По характеру осадков (см. выше) можно отличить Mg(OH)₂ и Ca(OH)₂ и таким образом идентифицировать **MgCl₂** и **CaCl₂**.

Мы идентифицировали два вещества и исключили четыре. Следовательно, в пробирках № 3–5 находятся BaCl₂, NaCl, Na₂SO₄. Обнаружить Na₂SO₄ можно с помощью уже идентифицированного CaCl₂. Для этого перенесем в три чистые пробирки по несколько капель растворов из пробирок № 3–5 и прибавим в каждую по несколько капель раствора CaCl₂. Выпадение CaSO₄ происходит не сразу, поэтому оставим пробирки в штативе на 1–2 мин. В последней пробирке наблюдаем замедленное выпадение крупнокристаллического осадка. При встряхивании смеси в этой пробирке начинается выпадение обильного мелкокристаллического белого осадка. Растворы в двух других пробирках остаются прозрачными. Это указывает на наличие в пробирке № 5 **Na₂SO₄**. Теперь с помощью Na₂SO₄ можно обнаружить BaCl₂. Для этого перенесем в две чистые пробирки по несколько капель растворов из пробирок № 3 и № 4 и прибавим в каждую по несколько капель раствора Na₂SO₄. Раствор из пробирки № 3 дает белый осадок с Na₂SO₄. Следовательно, в пробирке № 3 **BaCl₂**. Вещество из пробирки № 4 не характеризуется никакими аналитическими признаками с вышеупомянутыми реактивами. Это может быть только **NaCl**.

3. В ходе эксперимента нам потребовалось осуществить две дополнительные реакции, помимо упомянутых в пункте 1:





4. В выданный нам набор не вошли ZnCl_2 , Na_2S , Na_2CO_3 и $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$. Все эти вещества можно различить с помощью HCl . При добавлении HCl к раствору Na_2S происходит *выделение газа с характерным запахом*, наблюдается помутнение раствора вследствие окисления H_2S кислородом воздуха. В случае Na_2CO_3 наблюдается *выделение газа без запаха*. При добавлении HCl к $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ вначале наблюдается *выпадение осадка $\text{Zn}(\text{OH})_2$* , а затем *его растворение* в избытке реактива. При добавлении HCl к раствору ZnCl_2 аналитических эффектов не отмечается.

Система оценивания

1	Уравнения реакций – 8 уравнений по 2 балла	16 баллов
2	Идентификация веществ – 5 веществ по 10 баллов	50 баллов
3	Дополнительные уравнения реакций, выполненных в ходе эксперимента – 2 уравнения по 2 балла	4 балла
4	Описание аналитических эффектов при распознавании не вошедших в набор веществ – 4 аналитических признака по 2,5 балла (этот пункт оценивается независимо от правильности выполнения пункта 2)	10 баллов
ИТОГО: 80 баллов		

Штрафы: в случае порчи лабораторной посуды, оборудования, пролива анализируемого или иного раствора снимается 4 балла и выдается новая посуда/раствор.

Реактивы, оборудование и методические указания

(на одного участника, если не указано иное)

Реактивы: 1М $MgCl_2$, 1М $CaCl_2$, 0,1М $BaCl_2$, 0,1М $NaCl$, 1М Na_2SO_4 (по 5–10 мл), 1М $NaOH$, 1М HCl (по 10–15 мл), дистиллированная вода (0,2 л)

Оборудование: пронумерованные пробирки (5 шт), чистые пробирки (10–15 шт), штатив на 5 пробирок (1 шт), штатив на 10–15 пробирок (1 шт), пипетка с резиновой грушей для отбора проб (1 шт), стакан с дистиллированной водой для промывания пипетки на 100 мл (1 шт).

Методические указания

Приготовление вариантов задачи

Для каждого варианта задачи в 5 пронумерованных пробирок вносят в произвольной последовательности растворы индивидуальных веществ: $MgCl_2$, $CaCl_2$, $BaCl_2$, $NaCl$, Na_2SO_4 . Последовательность веществ вносят в таблицу для проверяющих.

Десятый класс

Решение (автор: Апяри В.В.)

1. Поскольку при разбавлении общая масса введенного Fe(III) не изменяется, то верно равенство $c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$, где c и V – массовая концентрация и объем раствора до (1) и после (2) разбавления. Отсюда выражаем искомую концентрацию Fe(III) после разбавления как: $c_2 = \frac{c_1 \cdot V_1}{V_2} = \frac{10 \text{ мг/л} \cdot 1 \text{ мл}}{10 \text{ мл}} = 1 \text{ мг/л}$.

2. Найдем суммарную массу Fe(III), внесенного в пробирку: $m = c_1 \cdot V_1 + c_2 \cdot V_2$. Тогда итоговая массовая концентрация Fe(III) может быть выражена как: $c = \frac{c_1 \cdot V_1 + c_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} = \frac{1 \text{ мг/л} \cdot 5 \text{ мл} + 2 \text{ мг/л} \cdot 2 \text{ мл}}{5 \text{ мл} + 2 \text{ мл}} = 1,3 \text{ мг/л}$.



Комплекс имеет красную окраску.

4. Константа устойчивости комплекса соответствует константе реакции его образования и может быть записана как: $\beta_6 = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]^6}$. Отсюда выразим искомую молярную концентрацию ионов Fe^{3+} как: $[\text{Fe}^{3+}] = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}]}{\beta_6 \cdot [\text{SCN}^-]^6}$.

Для того, чтобы ее найти, необходимо знать равновесную концентрацию комплекса и роданид-ионов. Поскольку константа устойчивости велика, можно считать, что практически все Fe(III) существует в виде комплекса, то есть

$$[\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}] = c(\text{Fe(III)}), \text{ моль/л} = \frac{c(\text{Fe(III)}), \text{ мг/л}}{1000 \cdot M(\text{Fe})} = \frac{0,56 \text{ мг/л}}{1000 \cdot 55,8 \text{ г/моль}} = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Общая концентрация роданид ионов в 1%-ном растворе равна

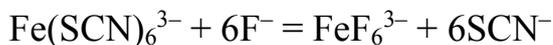
$$c(\text{SCN}^-) = \frac{\nu}{V(p-pa)} = \frac{m(\text{KSCN})}{M(\text{KSCN}) \cdot V(p-pa)} = \frac{\omega \cdot m(p-pa)}{100\% \cdot M(\text{KSCN}) \cdot V(p-pa)} = \frac{\omega \cdot \rho(p-pa)}{100\% \cdot M(\text{KSCN})}$$
$$= \frac{1\% \cdot 1000 \text{ г/л}}{100\% \cdot 97 \text{ г/моль}} = 0,1 \text{ моль/л}$$

Так как концентрация роданид-ионов на четыре порядка больше, чем Fe(III), то можно считать, что их равновесная концентрация равна общей и составляет 0,1 моль/л. Таким образом, у нас есть все величины для расчета

равновесной концентрации Fe^{3+} : $[Fe^{3+}] = \frac{[Fe(SCN)_6^{3-}]}{\beta_6 \cdot [SCN^-]^6} = \frac{10^{-5}}{10^{24} \cdot 0,1^6} = 10^{-23} \text{ моль/л.}$

5. Fe(III) образует устойчивый фторидный комплекс. Поскольку его прочность выше, чем роданидного, последний разрушается, и окраска исчезает.

Реакция протекает в соответствии с уравнением:



Система оценивания

Ответы на теоретические вопросы:

- | | |
|---|-----|
| 1. Расчет концентрации Fe(III) после разбавления | 4 б |
| 2. Расчет концентрации Fe(III) после смешения | 4 б |
| 3. Уравнение реакции – 2 б, окраска комплекса – 2 б | 4 б |
| 4. Расчет концентрации ионов Fe^{3+} | 4 б |
| 5. Объяснение исчезновения окраски – 2 б, уравнение реакции – 2 б | 4 б |

Выполнение практической части:

Оценивается, исходя из абсолютной погрешности определения участником содержания Fe(III) в анализируемом растворе, в соответствии с таблицей:

Абсолютная погрешность, $ c - c_{ист} $, мг/л	Балл
< 0,2	60
0,2 – 0,4	58
0,4 – 0,6	54
0,6 – 0,8	48
0,8 – 1,0	40
> 1,0	30

Штрафы: в случае порчи лабораторной посуды, оборудования, пролива анализируемого или иного раствора снимается 4 балла и выдается новая посуда/раствор.

ИТОГО

80 баллов

Реактивы, оборудование и методические указания

На одного участника (если не указано иное)

Реактивы: стандартный раствор Fe(III) (10,0 мг/л) – 25 мл, анализируемый раствор Fe(III) (2,4; 2,8; 3,2 или 3,6 мг/л в зависимости от варианта задачи) – 25 мл, KSCN (или NH₄SCN) (10%-ный раствор) – 25 мл, HNO₃ (1 М) – 25 мл, вода дистиллированная – 150 мл.

Оборудование: склянка на 25 мл с анализируемым раствором Fe(III) – 1 шт., пронумерованные градуированные пробирки на 10–15 мл с ценой деления не более 0,5 мл с пробками (например, пробирки центрифужные полипропиленовые ISO Lab на 15 мл) – 6 шт., штатив для пробирок, по возможности, позволяющий разместить 6 пробирок в ряд, – 1 шт., градуированная пипетка на 5 мл – 3 шт., резиновая груша или пипетатор – 1 шт., глазная пипетка с резиновым наконечником – 1 шт., капельница с дистиллированной водой на 25–50 мл – 1 шт., промывалка с дистиллированной водой на 100–200 мл – 1 шт., белый лист бумаги формата А4, согнутый пополам вдоль короткой стороны (до формата А5) – 1 шт.

Методические указания

Стандартный раствор Fe(III) (10,0 мг/л) готовят один на всех участников с учетом того, что он также используется для приготовления анализируемых растворов. Для растворения исходного реагента (хлорид, нитрат или сульфат Fe(III) или железо-аммонийные квасцы) с целью предотвращения гидролиза используют 1 М азотную, серную или соляную кислоту.

Из этого же стандартного раствора готовят 4 варианта *анализируемых растворов* Fe(III) с концентрацией 2,4; 2,8; 3,2 и 3,6 мг/л. Концентрацию Fe(III) в анализируемом растворе, соответствующую варианту задачи каждого участника, записывают в таблицу для проверяющих.

Рабочее место участника и склянку с его анализируемым раствором маркируют порядковым номером этого участника. Градуированные пробирки нумеруют от 1 до 6.

Помимо расчетного числа, готовят 5 дополнительных комплектов для выполнения задачи (включая растворы веществ, оборудование) на случай порчи участником лабораторной посуды из своего комплекта или пролива растворов.

Регламент проведения задачи включает два этапа. Вначале участникам выдается Часть 1 задачи с теоретическими вопросами и чистые листы бумаги (можно отделить из середины тетради для выполнения экспериментального тура). Участникам необходимо напомнить подписать эти листы (ФИО, порядковый номер). На решение этой части отводится 45 мин, после чего работы собирают для проверки и выдают участникам Часть 2 задачи с методикой эксперимента и формулами для расчета содержания Fe(III). После этого участники приступают к выполнению эксперимента.

Одиннадцатый класс

Решение (авторы: Любушкин Р.А., Апяри В.В.)

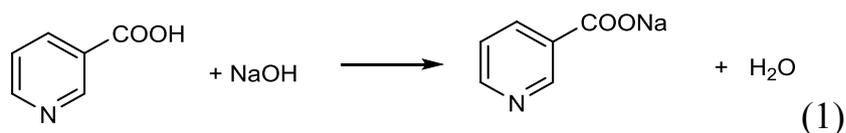
Решение задания 1

Реактивы 10% р-р Na_2SO_4 и бромкрезоловый синий, данные в перечне, не используются. Индикатор бромкрезоловый синий имеет интервал рН перехода 3.8 – 5.4, что не подходит для титрования слабых кислот, к которым относится никотиновая кислота. Стандартный 0.01 М раствор NaOH также не подходит, так как оцененный, исходя из указанной массы навески, затрачиваемый объем этого титранта будет существенно превышать объем бюретки (25 мл).

Содержание **никотиновой кислоты** определяется методом прямого кислотно-основного титрования с фенолфталеином. Основные этапы методики следующие:

Выданный образец в мерной колбе растворяют в воде, доводят до метки и перемешивают. Аликвоту раствора объемом 10 мл помещают в коническую колбу, добавляют фенолфталеин и титруют стандартным 0.1 М раствором гидроксида натрия до появления бледно-розовой окраски.

Уравнение реакции, протекающей при определении никотиновой кислоты:



Глюкоза определяется методом иодометрического обратного титрования. Основные этапы методики следующие:

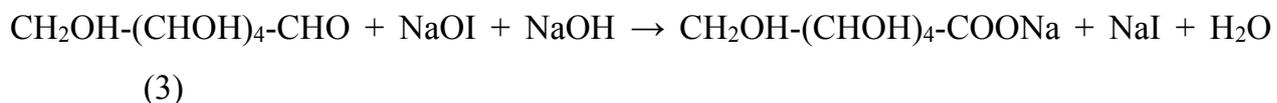
В коническую колбу для титрования отбирают aliquоту анализируемого раствора объемом 10 мл, добавляют aliquоту 0,05 М раствора иода объемом 10 мл и избыток раствора гидроксида натрия. Затем содержимое колбы подкисляют 1 М раствором соляной кислоты и выделившийся иод титруют стандартным 0,05 М раствором тиосульфата натрия. Когда раствор станет соломенно-желтым, добавляют раствор крахмала и продолжают титрование до

исчезновения синей окраски.

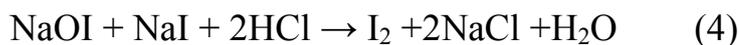
Иодометрическое определение глюкозы основано на ее взаимодействии с избытком иода в щелочной среде и титровании непрореагировавшего иода раствором тиосульфата натрия в кислой среде. При взаимодействии раствора иода со щелочью протекает реакция диспропорционирования иода:



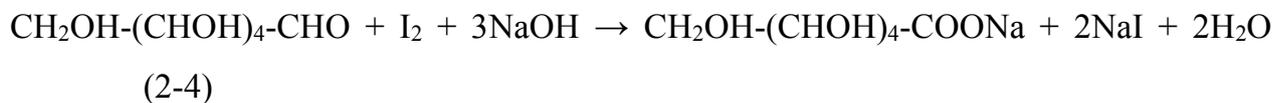
К смеси анализируемого раствора глюкозы и раствора иода в иодиде калия прибавляют столько щелочи, чтобы получающаяся глюконовая кислота присутствовала в растворе в виде аниона, а углеродная цепь, образующая моносахарид, не разрушалась.



Для определения количества иода, не вступившего в реакцию с глюкозой, раствор подкисляют:



Допускается также написание суммарного уравнения реакции:



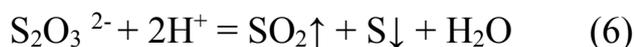
Затем непрореагировавший иод титруют раствором тиосульфата натрия:



Решение задания 2

Ответы на теоретические вопросы:

1. В сильноокислой среде происходит разложение тиосульфата натрия:



В щелочной среде иод диспропорционирует:



2. Конечную точку титрования раствора иода фиксируют по исчезновению синей окраски комплекса иода с крахмалом. Крахмал добавляют в титруемый раствор, когда содержание иода становится минимальным, что позволяет избежать потерь иода на образование инертных комплексов с крахмалом и тем

самым уменьшить ошибку титрования.

3. Для увеличения растворимости иода в воде в раствор добавляют иодид калия или другой растворимый иодид, в соотношении 1:1 или больше, который связывает иод в растворимый комплекс KI_3 :



Решение задания 3

Массу глюкозы и никотиновой кислоты находят по экспериментально определенным средним объемам стандартных растворов NaOH и $Na_2S_2O_3$, затраченным на титрование. Расчет может проводиться по уравнениям реакций, по формулам с использованием молярной или нормальной концентрации.

Массу никотиновой кислоты можно рассчитать по формуле:

$$m = \frac{cVM}{1000} \cdot \frac{V_k}{V_a},$$

где: m - масса никотиновой кислоты, г;

V - объем NaOH, пошедший на титрование, мл;

V_k - объем мерной колбы, мл;

V_a - объем аликвоты, мл;

c - концентрация NaOH, моль/л;

M - молярная масса никотиновой кислоты, г/моль.

Массу глюкозы можно рассчитать по формуле:

$$m = \frac{c \cdot (V_1 - V_2) M}{2 \cdot 1000} \cdot \frac{V_k}{V_a},$$

где: m – масса глюкозы, г

c – молярная концентрация р-ра тиосульфата натрия, моль /л;

V_1 – объем р-ра $Na_2S_2O_3$, израсходованный в холостом опыте, мл;

V_2 – объем р-ра $Na_2S_2O_3$, израсходованный на титрование навески, мл;

M – молярная масса глюкозы, г/моль,

V_k – объем мерной колбы, 100 мл,

V_a – объем аликвоты, 10 мл.

Система оценивания:

Задание 1

Верно предложенная методика определения никотиновой кислоты	5 баллов
уравнение реакции (1)	1 балл
Верно предложенная методика определения глюкозы	5 баллов
Уравнения реакций (2), (3), (4), (5) – по 1 баллу за каждое	4 балла
(если участник вместо уравнений (2), (3) и (4) написал суммарное уравнение (2-4), то оно оценивается, исходя из 3 баллов	

Задание 2

1) Уравнение реакции (6)	2 балла
Уравнение реакции (7)	2 балла
2) Ответ на вопрос о добавлении крахмала в конце титрования	2 балла
3) Уравнение реакции (8)	2 балла
Соотношение веществ	1 балл

Задание 3

Точность определения оценивается от 20 до 56 баллов. Оценивается только конечный ответ – масса (в мг), исходя из абсолютной погрешности (Δm , мг) определения содержания каждого из компонентов в выданной навеске.

Расчет балла за точность ведется в соответствии с таблицей отдельно для каждого компонента

Δm , мг	Баллы	
	За никотиновую кислоту	За глюкозу
0-12	28	28
13-25	25	25
26-40	22	22
41-60	19	19
61-80	16	16
81-100	13	13
> 100	10	10

Штрафы: в случае порчи лабораторной посуды, оборудования, пролива анализируемого или иного раствора снимается 4 балла и выдается новая посуда/раствор.