

Оглавление

Решения заданий первого теоретического тура.....	3
Девятый класс	3
<i>Решение задачи 9-1 (Дроздов А.А. и Андреев М.Н.).....</i>	<i>3</i>
<i>Решение задачи 9-2 (Серяков С.А.).....</i>	<i>5</i>
<i>Решение задачи 9-3 (Курамин Б.К.).....</i>	<i>7</i>
<i>Решение задачи 9-4 (Сапарбаев Э.С.).....</i>	<i>11</i>
<i>Решение задачи 9-5 (Сапарбаев Э. С., Каргов С. И. и Еремин В. В.).....</i>	<i>15</i>
Десятый класс	18
<i>Решение задачи 10-1 (Седов И.А.)</i>	<i>18</i>
<i>Решение задачи 10-2 (Курамин Б.К.).....</i>	<i>19</i>
<i>Решение задачи 10-3 (Серяков С.А.).....</i>	<i>22</i>
<i>Решение задачи 10-4 (Демаков П.А)</i>	<i>25</i>
<i>Решение задачи 10-5 (Курамин Б.К.).....</i>	<i>27</i>
Одиннадцатый класс	32
<i>Решение задачи 11-1 (Курамин Б.К.)</i>	<i>32</i>
<i>Решение задачи 11-2 (Ельняков Д.Д.)</i>	<i>35</i>
<i>Решение задачи 11-3 (Сальников О.Г.)</i>	<i>41</i>
<i>Решение задачи 11-4 (Зима А.М.)</i>	<i>44</i>
<i>Решение задачи 11-5 (Еремин В.В.)</i>	<i>46</i>
Решение заданий второго теоретического тура	50
Неорганическая химия.....	50
<i>Решение задачи 1 (Ельняков Д.Д.)</i>	<i>50</i>
<i>Решение задачи 2 (Серяков С.А.).....</i>	<i>55</i>
<i>Решение задачи 3 (Моторнов В.А.).....</i>	<i>57</i>
<i>Решение задачи 4 (Моторнов В.А., Лебедева О.К.).....</i>	<i>62</i>
<i>Решение задачи 5 (Коваленко А.Д.)</i>	<i>65</i>
<i>Решение задачи 6 (Кириленко Н.Ю., Долженко В.Д.)</i>	<i>69</i>
<i>Решение задачи 7 (Бушков Н.С.).....</i>	<i>73</i>
<i>Решение задачи 8 (Карнаухов Т. М., Долженко В.Д.)</i>	<i>77</i>

Органическая химия.....	83
<i>Решение задачи 1 (Андронов В.А.).....</i>	<i>83</i>
<i>Решение задачи 2 (Зима А.М.).....</i>	<i>85</i>
<i>Решение задачи 3 (Плодухин А.Ю.)</i>	<i>89</i>
<i>Решение задачи 4 (Сальников О.Г.)</i>	<i>92</i>
Химия и жизнь	96
<i>Решение задачи 1 (Родкина Н.В., Бачева А.В.).....</i>	<i>96</i>
<i>Решение задачи 2 (Дихтяр Ю.Ю.)</i>	<i>99</i>
Физическая химия	104
<i>Решение задачи 1 (Гулевич Д. , Курамин Б.К.)</i>	<i>104</i>
<i>Решение задачи 2 (Зима А.М.).....</i>	<i>107</i>
<i>Решение задачи 3 (Карнаухов Т.М.).....</i>	<i>110</i>
<i>Решение задачи 4 (Сальников О.Г.)</i>	<i>113</i>
<i>Решение задачи 5 (Седов И.А.)</i>	<i>118</i>
Решение заданий экспериментального тура.....	121
Девятый класс (Авторы: Тарасова И.В., Кострюков С.Г.).....	121
Десятый класс (Автор: Тарасова И.В.).....	125
Одиннадцатый класс (Автор: Тарасова И.В.)	130

Решения заданий первого теоретического тура

Девятый класс

Решение задачи 9-1 (Дроздов А.А. и Андреев М.Н.)

1. Первый опыт сообщает нам, что неизвестное вещество устойчиво в инертной атмосфере при температуре равной или меньше 300°C.

В седьмом опыте иодид X разлагается на фиолетовые пары (йод) и блестящие кристаллы (металл). Таким образом массовая доля йода в X равна 88%. Пусть формула X – MI_n , где n – валентность металла. Составим уравнение: $127n/(M+127n) = 0,88$.

$$\text{Отсюда: } M = (127n - 127 \cdot 0,88n) / 0,88 = 144,32n - 127n = \mathbf{17,32n}$$

N	M	металл
1	17,32	–
2	34,64	–
3	51,96	Cr
4	69,98	Ga

В опытах 3 и 6 происходит частичное восстановление металла. $\Delta(m) = 29,33\%$. В опыте 7 – полное восстановление металла. $\Delta(m) = 88\%$. Потеря массы различается ровно в 3 раза: $88/29,33 = 3$. Во всех случаях выделяется иод (фиолетовые пары). Это свидетельствует о том, что степень окисления металла равна **ТРЕМ**.

X – иодид хрома (III) **CrI₃**. $M(\text{CrI}_3) = 51,996 + 3 \cdot 126,9 = 432,7$ г/моль. Пусть масса X=100 г. Тогда $n(\text{CrI}_3) = 100/432,7 = 0,2311$ моль **CrI₃**

Зеленый оксид в опыте 2 – **Cr₂O₃** $M(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 51,996 \cdot 2 + 3 \cdot 15,999 = 151,989$ г/моль

В восстановительной атмосфере (опыт 3) **CrI₃** превращается в **CrI₂** (красно-коричневый порошок)

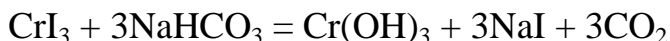
Опыт 4: образуется фиолетовый порошок **CrCl₃**

Опыт 5: **CrCl₃** сублимируется и конденсируется на стенках трубки.

Опыт 6: красно-коричневые кристаллы в лодочке – это **CrI₂**

№ опыта	Условия опыта	Наблюдения	Уравнение реакции	Расчет $\Delta(m)\%$
1	Ar, 300°C	Никаких видимых изменений	нет	0
2	O ₂ , 300°C	Выделение фиолетовых паров, зеленый порошок в лодочке	$2\text{CrI}_3 + 3/2\text{O}_2 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{I}_2\uparrow$	В лодочке Cr ₂ O ₃ $\Delta(m) = 100 - (0,2311 \cdot 151,989/2) =$ $= 82,4364\text{г} = \mathbf{82,4377\%}$
3	H ₂ , 300°C	Выделение фиолетовых паров, красно-коричневый порошок в лодочке	$2\text{CrI}_3 + \text{H}_2 = 2\text{CrI}_2 + 2\text{HI}$ $2\text{HI} = \text{H}_2\uparrow + \text{I}_2\uparrow$ или $2\text{CrI}_3 = 2\text{CrI}_2 + \text{I}_2\uparrow$	В лодочке CrI ₂ $\Delta(m) = 126,9 \cdot 2 \cdot 0,2311/2 = \mathbf{29,3266 \%}$
4	Cl ₂ , 300°C	Выделение фиолетовых паров, фиолетовый порошок в лодочке	$2\text{CrI}_3 + 3\text{Cl}_2 = 2\text{CrCl}_3 + 3\text{I}_2\uparrow$	В лодочке CrCl ₃ $\Delta(m) = 3(126,9 - 35,453) \cdot 0,2311 = 63,14\text{г}$ $= \mathbf{63,4002\%}$
5	Cl ₂ , 1150°C	Выделение фиолетовых паров, образование фиолетовых чешуйчатых кристаллов на стенках реактора	$2\text{CrI}_3 + 3\text{Cl}_2 = 2\text{CrCl}_3\uparrow + 3\text{I}_2\uparrow$	В лодочке ничего не осталось (пары CrCl ₃ конденсировались на стенках трубки). $\Delta(m)\% = \mathbf{100 \%}$
6	Ar, 500°C	Выделение фиолетовых паров, красно-коричневые кристаллы в лодочке	$2\text{CrI}_3 = 2\text{CrI}_2 + \text{I}_2$	В лодочке CrI ₂ $\Delta(m) = 100 - 0,2311 \cdot (51,996 + 126,9 \cdot 2) =$ $= 29,3305 \text{ г} = \mathbf{29,3305\%}$
7	Ar, 1100°C	Выделение фиолетовых паров, мелкие блестящие кристаллы в лодочке	$2\text{CrI}_3 = 2\text{Cr} + 3\text{I}_2$	В лодочке Cr $\Delta(m) = 100 - 0,2311 \cdot 51,996 =$ $100 - 12 = 88\text{г} = \mathbf{87,9837\%}$

2. реакция 1 – гидролиз солей, взаимоусиливающих гидролиз друг друга:



реакция 2 – окислительно-восстановительная реакция: окислитель - Cl^{+1} ,
восстановитель - Cr^{+3}

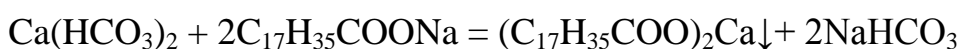
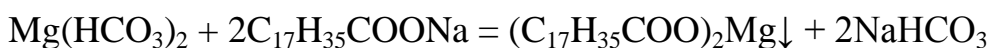


Система оценивания:

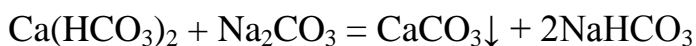
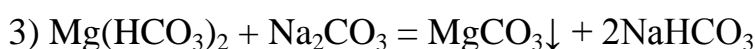
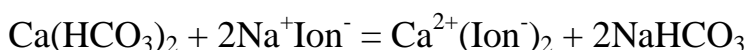
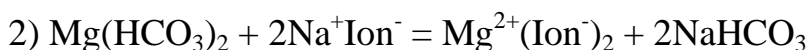
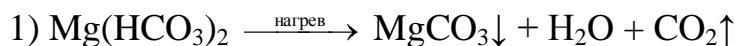
1	Определение вещества X – 2 балла Уравнения реакций с подтверждающими расчетами в 6 опытах по 2,5	17 балла
2	Два уравнения по 1,5 балла	3 балла
		ИТОГО: 20 баллов

Решение задачи 9-2 (Серяков С.А.)

1. Уравнения реакций стеарата натрия с солями карбонатной жесткости:



2. Устранение временной жесткости:



3. Количество стеарата натрия в куске мыла $n = 200\text{г}/306\text{ г/моль} = 0.6536\text{ моль}$.

1) Обозначим искомый объем воды V_A . По уравнениям реакций, представленным в пункте 1, мыло частично расходуется на взаимодействие с гидрокарбонатами (n_1) моль, остаток составляет (n_2) моль.

$$n_1 = \{2c(\text{Mg}^{2+}) + 2c(\text{Ca}^{2+})\} \cdot V_A, \quad n_2 = c(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}) \cdot V_A$$

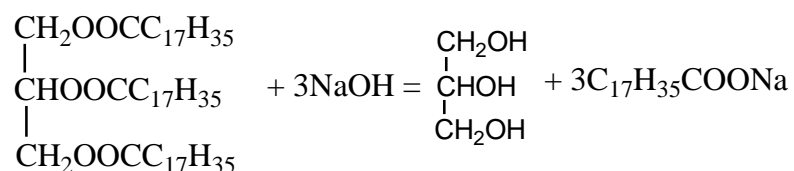
По условию $n_2 = 0,001\text{ моль/л}$. Тогда общее количество составит:

$$n = n_1 + n_2 = \{2c(\text{Mg}^{2+}) + 2c(\text{Ca}^{2+}) + c(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa})\} \cdot V_A;$$

$$V_A = 0.6536 / (2 \cdot 0.0025 + 2 \cdot 0.0025 + 0.001) = 59.4 \text{ л.}$$

2) После кипячения остаточные количества ионов магния и кальция будут составлять 20 % от исходных, то есть $c(\text{Mg}^{2+}) = c(\text{Ca}^{2+}) = 0.2 \cdot 0.0025 = 0.0005$ моль/л. По аналогичной указанной выше формуле найдем объем воды: $V_B = 0.6536 / (2 \cdot 0.0005 + 2 \cdot 0.0005 + 0.001) = 217.9 \text{ л.}$

4. Уравнение получения мыла из животного жира:



5. В 3 л воды содержится $n(\text{HCO}_3^-) = c \cdot V = 0.0025 \text{ моль/л} \cdot 3 \text{ л} = 0.0075 \text{ моль}$ гидрокарбонат-ионов, $n(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2) + n(\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2) = \frac{1}{2} n(\text{HCO}_3^-)$ Т.к. кальций и магний содержатся в соотношении 1 : 1 $n(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2) = n(\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2) = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} n(\text{HCO}_3^-)$.

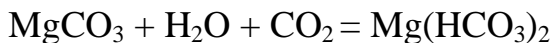
$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \xrightarrow{100^\circ\text{C}} \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$, аналогично разлагается $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$.

$$n(\text{CaCO}_3) = n(\text{MgCO}_3) = \frac{1}{4} n(\text{HCO}_3^-) \cdot 0.8 = \frac{0.0075 \text{ моль} \cdot 0.8}{4} = 0.0015 \text{ моль}$$

$$m = m(\text{CaCO}_3) + m(\text{MgCO}_3) = n \cdot (M(\text{CaCO}_3) + M(\text{MgCO}_3))$$

$$m = 0.0015 \cdot (100 + 84) = 0.276 \text{ г.}$$

6. 1) Подземные воды содержат растворенный CO_2 и находятся в контакте с различными породами, в том числе с известняком (CaCO_3) и доломитом ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$). В сезон поступления воды от паводков и дождей происходит растворение этих пород по уравнениям:



2) Карстовые провалы часто возникают в местности, где залегание известняковых (или гипсовых) горизонтов происходит близко к поверхности земли. Строительство приводит к увеличению механической нагрузки (давления) на породу. Согласно принципу Ле-Шателье, система ответит на

возрастающее давление путем растворения породы по механизму, описанному выше. В результате число провалов существенно увеличивается. Капитальное строительство запрещено на таких территориях.

3) Во многих регионах России вода содержит довольно много ионов железа. Появление бурой мути при стоянии прозрачной воды на воздухе указывает на выпадение гидроксида железа (III) из раствора, содержащего Fe^{2+} , под действием кислорода воздуха:



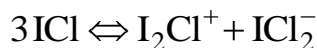
Двухвалентное железо не придает окраски раствору и не подвергается гидролизу в присутствии гидрокарбонатов, в отличие от трехвалентного.

Система оценивания

1.	2 уравнения реакций стеарата натрия с гидрокарбонатами кальция и магния – по 1 баллу	2 балла
2.	6 уравнений реакций гидрокарбонатов кальция и магния при устранении жесткости тремя способами – по 1 баллу	6 баллов
3.	Расчет объема воды: 2 пункта по 3 балла	6 баллов
4.	Уравнение реакции получения стеарата натрия	1 балл
5.	Расчет массы осадка	2 балла
6.	Аргументированный ответ: 3 пункта по 1 баллу	3 балла
	ИТОГО:	20 баллов

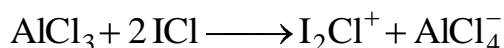
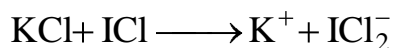
Решение задачи 9-3 (Курамшин Б.К.)

1. Автоионизация ICl сходна с автопротолизом HF :



Хлорид йода может вести себя как донор и как акцептор хлорид-ионов. При реакции с хлоридом калия ICl является акцептором хлорид-иона, т.к. катион калия не способен присоединять хлорид-ионы с образованием анионных комплексов. Хлорид алюминия способен присоединять хлорид-ион с образованием AlCl_4^- , поэтому при реакции с AlCl_3 хлорид йода ведет себя как

донор хлорид-иона.



AlCl_3 повышает концентрацию катиона, что позволяет считать его "кислотой".

2. Если массовая доля хлора в хлориде XCl_n равна ω , то молярная масса такого хлорида равна

$$M = \frac{35.453n}{\omega} = M_X + 35.453n$$

Тогда молярная масса неизвестного элемента равна

$$M_X = 35.453 \frac{1-\omega}{\omega} \cdot n$$

Пользуясь таким подходом, получаем:

	A		Б		В	
n	29.72n		6.207n		22.95n	
1	29.72		6.21		22.95	Na
2	59.44	Ni	12.41	~C	45.91	
3	89.15	~Y	18.62	~F	68.86	
4	118.87	Sn	24.83	~Mg	91.82	~Zr
5	148.59		31.04	P	114.77	In
6	178.31	Hf	37.24		137.72	~Ba

Для хлорида **A** находим $M_X = 29.7n$. Перебором различных целых n находим наиболее подходящий варианты при $n = 6$ (HfCl_6), $n = 4$ (SnCl_4), $n = 3$ (YCl_3), при $n = 2$ (NiCl_2).

По плотности пара можно оценить его молярную массу **A**:

$$\rho \cdot V_M = 9 \cdot 22.4 = 201.6 \frac{\text{г}}{\text{моль}}, \text{ т.е. } M_A > 201.6 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

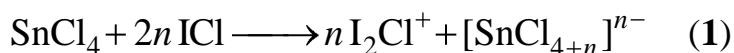
Hf находится в 4-ой группе, значит для него максимальная степень окисления +4, и HfCl_6 не существует. $M_{\text{NiCl}_2} = 129.6 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$, $M_{\text{YCl}_3} = 195.3 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$, $M_{\text{SnCl}_4} = 260.5 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$, т.е. только хлорид олова удовлетворяет условию задачи, значит **A** – **SnCl₄**.

Аналогично, для **Б**. MgCl_4 , FCl_3 и CCl_2 существовать не могут, остаётся

единственный разумный вариант при $n = 5$, т.е. **Б** – **PCl₅**.

Рассмотрим варианты для **В**. InCl₃ и BaCl₆ не могут существовать. Из двух возможных вариантов NaCl и ZrCl₄ хлорид натрия лучше подходит по молярной массе. Значит, **В** – **NaCl**.

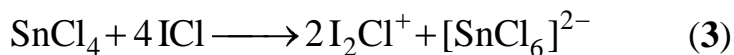
Хлорид олова SnCl₄ реагирует с хлоридом йода аналогично хлориду алюминия, поэтому можно предположить уравнение реакции в следующем виде:



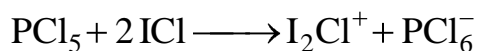
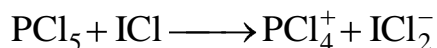
В случае хлорида натрия уравнение аналогично хлориду калия:



При растворении 0.001 моль хлорида натрия образовалось 0.002 моль ионов. По условию задачи, при растворении хлорида олова их образовалось в 1.5 раза больше, то есть 0.003 моль ионов из 0.001 моль SnCl₄. Это возможно при условии $n = 2$ в уравнении реакции (1):



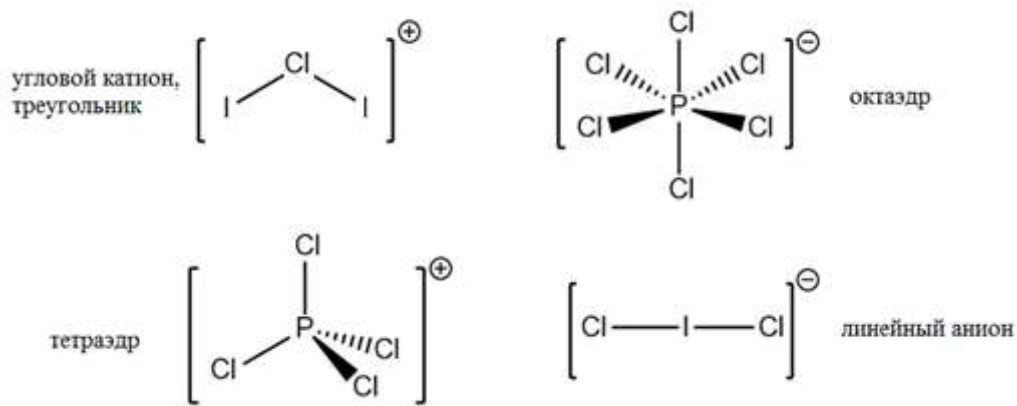
3. PCl₅ в реакции с ICl может как отдавать, так и присоединять хлорид-ионы. То есть возможны два варианта взаимодействия:



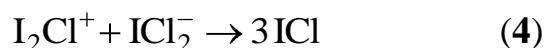
В обоих случаях образуется такое же количество ионов, как в случае хлорида натрия (по 0.002 моль). Поэтому на основании этого факта нам сделать выбор в пользу одного из двух взаимодействий не удастся.

Структурные формулы ионов в продуктах возможных реакций можно определить, используя метод Гиллеспи*:

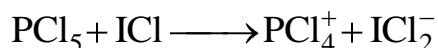
* Теория отталкивания электронных пар валентной оболочки (ОЭПВО)



4. Раствор **А** содержит ионы $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ и I_2Cl^+ . Поскольку при его сливании с раствором **Б** электропроводность уменьшается, то должна происходить реакция, уменьшающая количество диссоциированных ионов в растворе. Такой реакцией может быть только реакция I_2Cl^+ с ICl_2^- , аналогичная реакции нейтрализации в водных растворах:



Это значит, что в растворе **Б** содержались ионы ICl_2^- , то есть реакция PCl_5 с ICl пошла по пути, в котором хлорид фосфора был донором хлорид-иона (первая реакция в п.3). Значит, происходящая в растворе **Б** реакция:



5. В растворе **Б** содержится 0.001 моль ионов ICl_2^- . Значит, необходимо добавить 0.001 моль I_2Cl^+ в растворе **А**.

Общая масса раствора равна сумме масс хлорида олова и хлорида йода:

$$m = 0.001 \cdot 260.51 + 100 = 100.26 \text{ г.}$$

Объем раствора равен:

$$V = 100.26 : 3.24 = 30.94 \text{ мл} = 3.094 \cdot 10^{-2} \text{ л.}$$

Общее количество I_2Cl^+ равно 0.002 моль, поэтому нам необходимо прилить ровно половину раствора **А** (чтобы добавить 0.001 моль):

$$V_{\text{доб}} = 30.94 : 2 = \mathbf{15.46 \text{ мл.}}$$

Осталось определить концентрацию катиона PCl_4^+ в полученном растворе. Его количество не изменилось: оно равно 0.001 моль. Поскольку плотности

исходных и конечного раствора совпадают, то общий объем равен сумме добавленного объема (найден выше – 15.46 мл) и объема раствора **Б**.

Общая масса исходного раствора **Б** равна сумме масс хлоридов фосфора и йода:

$$m = 0.001 \cdot 208.22 + 100 = 100.21 \text{ г}$$

Объем раствора **Б** равен: $V = 100.21 : 3.24 = 30.93 \text{ мл}$.

Общий объем после добавления раствора **А**:

$$V_{\text{кон}} = 30.93 + 15.46 = 46.39 \text{ мл} = 0.04639 \text{ л.}$$

Концентрация катиона PCl_4^+ в полученном растворе:

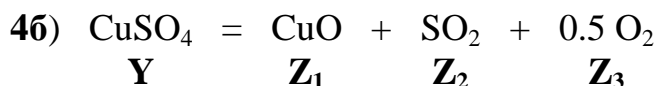
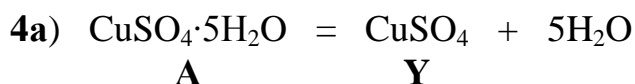
$$C = 0.001 : 0.04639 = \mathbf{0.0216 \text{ М.}}$$

Система оценивания:

1.	Уравнение автоионизации и диссоциация AlCl_3 , KCl в ICl – по 1 баллу Определение кислотного характера хлорида алюминия – 1 балл	4 балла
2.	Определение А , Б , В – по 1 баллу; реакции (А и В с ICl) – по 1 баллу;	5 баллов
3.	2 возможных реакции Б с ICl – по 1 баллу; 4 структурные формулы ионов – по 1 баллу;	6 балла
4.	обоснованный выбор реакции PCl_5 с ICl – 2 балла; реакция, приводящая к понижению электропроводности (4) – 1 балл;	3 балла
5.	необходимый объем раствора А – 1 балл; концентрация катиона – 1 балл.	2 балла
ИТОГО 20 баллов		

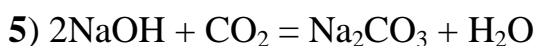
Решение задачи 9-4 (Сапарбаев Э.С.)

1. Сначала определим вещество **А**. Металл желто-красного цвета это медь. Значит, вещество **А** – растворимая соль меди голубого цвета, разлагающаяся при относительно невысокой температуре на белую соль **У**, и при более высоких температурах – на **З₁**, **З₂** и **З₃**, т.е. **А** – голубой пентагидрат сульфата меди (II), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, **У** – белый сульфат меди (II). Судя по описанию в условии: **З₁** – черный оксид меди (II), **З₂** – SO_2 и **З₃** – кислород:



Для того, чтобы определить содержимое **первой колбы**, необходимо определить вещество **В**.

, отсюда $M_r(\text{В}) = 44$ г/моль. Этой молярной массе соответствуют газы N_2O и CO_2 . N_2O не реагирует с растворами щелочей, в то время как CO_2 с избытком щелочи реагирует с образованием карбоната натрия:



Содержимое первой колбы – раствор карбоната натрия (Na_2CO_3).

Уравнение реакции при добавлении сульфата меди(II):



Помутнение и осадок вызваны образованием нерастворимого $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ или $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$.

Обозначив за n число атомов кислорода, рассчитаем молярную массу **Д**. Бинарное вещество **Д**, из которого получают содержимое **второй колбы**, содержит 18,93% кислорода, что соответствует молярной массе $16n$.

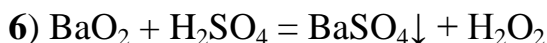
100% будут соответствовать молярной массе бинарного вещества **Д**. Следовательно

$$\frac{\text{-----}}{\text{-----}} = \text{-----}$$

Составим таблицу:

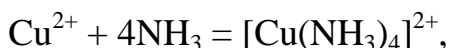
n	Формула кислородного соединения Д ($\text{Э}_x\text{O}_y$)	$M_{\text{Э}}$, г/моль	Примечание
1	ЭО	$84,5 - 16 = 68,5$	Элемента с такой М нет.
	Э ₂ О	$(84,5 - 16 \cdot 2)/2 = 34,25$	Элемента с такой М нет.
2	ЭО ₂	$84,5 \cdot 2 - 16 \cdot 2 = 137$	Барий
	Э ₂ О ₂	$(84,5 \cdot 2 - 16 \cdot 2)/2 = 68,5$	Элемента с такой М нет.

ИТАК **Д – BaO₂**

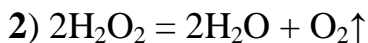


Содержимое второй колбы – раствор пероксида водорода (H_2O_2) и аммиак (NH_3).

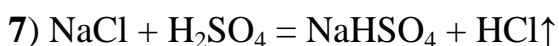
При добавлении к этому раствору сульфата меди(II) образуется комплекс:



который катализирует разложение перекиси водорода, в результате чего происходит бурная реакция с выделением большого количества кислорода:

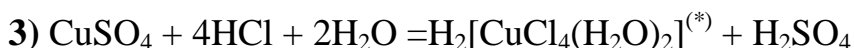


Содержимое третьей колбы – насыщенный раствор вещества С, которое можно получить взаимодействием концентрированного купоросного масла - H_2SO_4 с NaCl :



Содержимым третьей колбы является насыщенный раствор хлороводорода (**HCl**).

Взаимодействие избытка соляной кислоты с небольшим количеством сульфата меди(II) приводит к образованию прозрачного раствора зеленого цвета:



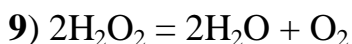
2. Фиолетово-черный порошок Е, при растворении которого в воде получили фиолетовый раствор, это – **KMnO_4** .

Содержимое первой пробирки у Гарри и Рона аналогично содержимому второй колбы в опытах профессора, т.е. в ней находится **перекись водорода (H_2O_2)**.

Перманганат калия окисляет перекись с образованием кислорода:

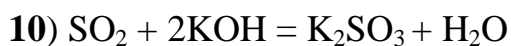


Образующийся оксид марганца(IV) катализирует разложение перекиси с бурным газовыделением:



Содержимое **второй** пробирки получают пропуская сернистый ангидрид через большой избыток гидроксида калия:

* Ионы хлора расположены в вершинах квадрата, вода на больших расстояниях, допустимо: $\text{H}_2[\text{CuCl}_4]$, однако тетраэдрический комплекс меди $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ имеет оранжевую окраску, в отличие от квадратного.



Содержимое второй пробирки – это раствор **сульфита калия (K_2SO_3)** и **гидроксида калия (KOH)** воде.

Образующийся в реакции 10 сульфит калия в щелочной среде окисляется перманганатом с образованием зеленого раствора манганата:



Для того, чтобы определить содержимое **третьей** пробирки, необходимо определить состав газовой смеси, пропускаемой через раствор гидроксида калия.

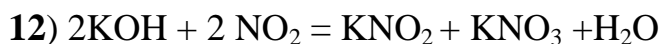
Зная плотность газовой смеси по воздуху, можно определить среднюю молярную массу газовой смеси, состоящей из двух оксидов азота:

Зная, что смесь эквимольная приходим к выводу, что

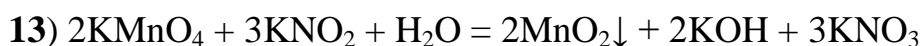
$$M(\text{газа } 1) + M(\text{газа } 2) = 76 \text{ г/моль.}$$

Если одним из оксидов является NO_2 (46 г/моль), то на молярную массу второго оксида приходится 30 г/моль, что соответствует NO ,

В третьей пробирке идет реакция:



Соответственно, из двух веществ в **третьей** пробирке только **нитрит калия (KNO_2)**, может реагировать с перманганатом. Поскольку газы пропускали через раствор щелочи до нейтральной среды, то в результате реакции образуется диоксид марганца – нерастворимое вещество коричневого цвета «почва»:

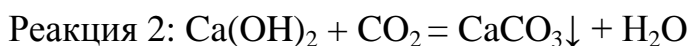
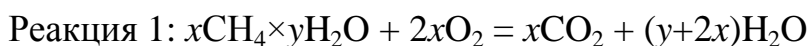


Система оценивания:

1.	Определение формулы вещества А	2 балла
2.	Уравнение реакций 1-8 и 10-13 по 1 баллу (уравнения 2 и 9 совпадают)	12 баллов
3.	Содержимое каждой из трех колб и двух пробирок по 1 баллу 1 × 5 (Содержание 2 колбы и пробирки 1 совпадают) (если без расчетов там, где они необходимы, по 0.5 баллов)	5 баллов
	Определение формулы вещества Е	1 балл
	ИТОГО:	20 баллов

Решение задачи 9-5 (Сапарбаев Э. С., Каргов С. И. и Еремин В. В.)

1.



Осадок массой 8.37 г – это CaCO_3 . Количество выпавшего CaCO_3 равно количеству CO_2 , которое, в свою очередь, равно количеству метана в исходном клатрате:

$$n(\text{CaCO}_3) = n(\text{CO}_2) = n(\text{CH}_4).$$

$$n(\text{CaCO}_3) = \frac{m(\text{CaCO}_3)}{M(\text{CaCO}_3)} = \frac{8.37}{100} = 8.37 \cdot 10^{-2} \text{ моль.}$$

$$m(\text{CH}_4) = 8.37 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \times 16 \text{ г/моль} = 1.34 \text{ г.}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) \text{ в клатрате} = 10.00 - 1.34 = 8.66 \text{ г.}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 0.48 \text{ моль.}$$

$$n(\text{CH}_4) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 5.75.$$

Простейшая формула: $\text{CH}_4 \times 5.75 \text{ H}_2\text{O}$.

$$M(\text{CH}_4 \times 5.75 \text{ H}_2\text{O}) = 119.5 \text{ г/моль.}$$

Коэффициент, при умножении на который получится истинная формула:
 $956 / 119.5 = 8.$

Следовательно, молекулярная формула клатрата $8 \text{ CH}_4 \times 46 \text{ H}_2\text{O}$.

$$\omega(\text{CH}_4) = \frac{8M(\text{CH}_4)}{M(8\text{CH}_4 \times 46\text{H}_2\text{O})} = \frac{8 \cdot 16}{956} = 0.134 = 13.4 \text{ \%}.$$

2.

$$m(\text{формульной единицы } 8 \text{ CH}_4 \times 46 \text{ H}_2\text{O}) = \frac{M(8 \text{ CH}_4 \times 46 \text{ H}_2\text{O})}{N_A} = \frac{956}{6.02 \cdot 10^{23}} =$$

$$1.59 \cdot 10^{-21} \text{ г.}$$

$$V(\text{элементарной ячейки}) = (1.2 \cdot 10^{-9} \text{ м})^3 = 1.73 \cdot 10^{-27} \text{ м}^3 = 1.73 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3.$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{1.59 \cdot 10^{-21}}{1.73 \cdot 10^{-21}} = 0.92 \text{ г/см}^3.$$

$$m(\text{гидрата}) = 0.92 \cdot 1000 = 920 \text{ г,}$$

$$m(\text{CH}_4) = 920 \cdot 0.134 = 123 \text{ г,}$$

$$V(\text{CH}_4) = \frac{m}{M} \frac{RT}{P} = \frac{123 \cdot 8.314 \cdot 298}{16 \cdot 101.3} = 188 \text{ л.}$$

3.

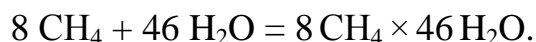
Реакция сгорания $8 \text{ CH}_4 \times 46 \text{ H}_2\text{O}$:

$$Q_{\text{реакции}} = 62 Q_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}) + 8 Q_{\text{обр}}(\text{CO}_2) - 16 Q_{\text{обр}}(\text{O}_2) - Q_{\text{обр}}(8 \text{ CH}_4 \times 46 \text{ H}_2\text{O}).$$

Тогда

$$Q_{\text{обр}}(8 \text{ CH}_4 \times 46 \text{ H}_2\text{O}) = 62 Q_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}) + 8 Q_{\text{обр}}(\text{CO}_2) - 16 Q_{\text{обр}}(\text{O}_2) - Q_{\text{реакции}} =$$

$$= 62 \cdot 285.8 + 8 \cdot 393.5 - 16 \cdot 0 - 6690.4 = 14177.2 \text{ кДж/моль.}$$

Реакция образования $8 \text{ CH}_4 \times 46 \text{ H}_2\text{O}$ из CH_4 и H_2O :

$$Q_{\text{реакции}} = Q_{\text{обр}}(8 \text{ CH}_4 \times 46 \text{ H}_2\text{O}) - 8 Q_{\text{обр}}(\text{CH}_4) - 46 Q_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}) =$$

$$= 14177.2 - 8 \cdot 74.8 - 46 \cdot 285.8 = 432 \text{ кДж/моль.}$$

4.

Примем общую массу гидрата метана равной 10^{15} т, или 10^{18} кг.

$$m(\text{CH}_4) = m(8 \text{ CH}_4 \times 46 \text{ H}_2\text{O}) \times \omega(\text{CH}_4) = 1 \cdot 10^{18} \cdot 0.134 = 1.34 \cdot 10^{17} \text{ кг.}$$

$$m(\text{атм}) = 5.1 \cdot 10^{18} \text{ кг, } M(\text{атм}) = 29 \text{ г/моль.}$$

Объёмная доля газа равна его мольной доле:

$$\varphi(\text{CH}_4) = \frac{v(\text{CH}_4)}{v(\text{CH}_4) + v(\text{атм})} = \frac{\frac{1.34 \cdot 10^{17}}{16}}{\frac{1.34 \cdot 10^{17}}{16} + \frac{5.1 \cdot 10^{18}}{29}} = 0.045 = 4.5 \text{ \%}.$$

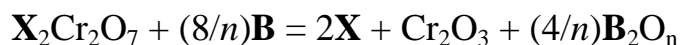
Система оценивания:

1.	Запись уравнений реакций (1), (2)	2 балла
	Расчёт молекулярной формулы гидрата метана	3 балла
	Расчёт процентного содержания метана	1 балл
2.	Расчёт плотности	4 балла
	Расчёт отношения объёмов	3 балла
3.	Теплота образования и тепловой эффект реакции	4 балла
4.	Масса чистого метана	1 балл
	Расчёт объёмной доли через объёмы или через моли (расчёт без количества метана в знаменателе – 1 балл из 2)	2 балла
	Всего:	20 баллов

*Десятый класс***Решение задачи 10-1 (Седов И.А.)**

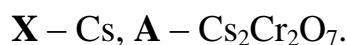
1. Зеркальный налет свидетельствует, что X – металл, причем легкоплавкий (плавится при температуре ниже 600°C). В этой установке можно полностью исключить контакт веществ с воздухом и смазкой шлифов, что необходимо при получении чистых щелочных металлов (группа 1). Другие металлы недостаточно летучи, и/или применение подобных предосторожностей для них нецелесообразно.

2. Оранжевый цвет исходного соединения и образование зеленого оксида в результате реакции говорит о том, что был взят дихромат щелочного металла:



Исходя из этого уравнения, можно определить атомные массы X и B по приведенным массовым соотношениям:

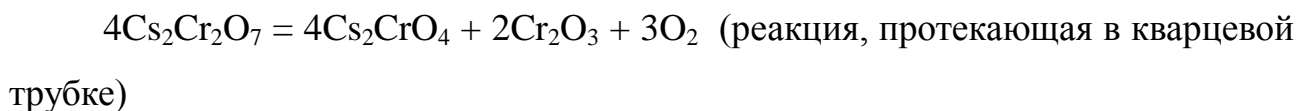
$$M(\text{X}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) / 2M(\text{X}) = 1,81; M(\text{X}) = 133 \text{ г/моль, что соответствует цезию.}$$



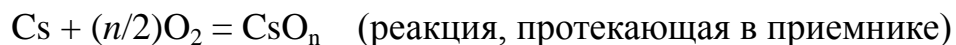
$M(\text{B})/n = 0,69 \cdot 2M(\text{X})/8 = 22,9 \text{ г/моль}$, что при $n=1$ соответствует натрию, при $n=3$ (68,8 г/моль) относительно близко к галлию (69,7 г/моль), при $n=4$ (91,7 г/моль) – близко к цирконию (91,2 г/моль), при других n разумных вариантов с учетом степени окисления нет. Однако натрий и галлий легкоплавки и потому даже если бы восстановление протекало, в кварцевой трубке оставалась бы жидкость, что противоречит условию. Значит, $B - \text{Zr}$.



3. При термическом разложении дихромата цезия в отсутствии или недостаточном количестве восстановителя выделяется кислород:

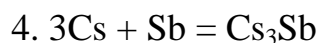


Кислород реагирует с цезием с образованием оксидов и пероксидов:



Пероксиды и оксиды цезия при нагревании обратимо разлагаются, а

потому при перегонке загрязненного ими цезия выделяется кислород, который загрязняет также и перегнанный цезий.



Это свойство – способность к фотоэлектронной эмиссии – испусканию электронов под действием света, что используется в фотоэлементах.

Система оценивания:

1.	За верный ответ	2 балла
2.	За вывод о дихромате – 2 балла, за нахождение В и Х – по 4 балла, за уравнение реакции – 1 балл	11 баллов
3.	За уравнения реакций – два уравнения – по 1,5 балла, за верное объяснение – 1,5 балла	4,5 балла
4.	За уравнение реакции – 2 балла, за применение – 0,5 балла	2,5 балла
	ИТОГО:	20 баллов

Решение задачи 10-2 (Курамшин Б.К.)

1. Определим среднюю молярную массу смеси газов после разложения соли Г.

Когда один из компонентов (**Y**) поглотился водой, молярная масса стала равна

Такую молярную массу имеют азот, CO, C₂H₄ и несколько хуже подходят диборан (B₂H₆ 27,67 г/моль). Из условия химической инертности **Y** можно сделать вывод, что **Y** = N₂. Исходя из молярной массы второго компонента, найдем молярную массу **A**. С учетом того, что в исходной смеси газы смешаны в равных количествах $M_1 = 0,5M(A) + 0,5M_2$, значит $M(A) = 67,79$ г/моль. Из всех галогенов в **A** может содержаться только фтор или хлор (так как $M(\text{Br}) > 67,79$). Однако хлорида с такой молярной массой не существует.

Возможные варианты фторидов вида XF_n :

n	M_X	XF_n
1	48.79	~TiF
2	29.79	~PF ₂
3	10.80	BF ₃

Из рассмотренных вариантов может существовать только BF₃, кроме того, он лучше всего подходит по молярной массе. Значит, **X = B, A = BF₃**.

В исходном веществе Г найдем мольное отношение элементов:

— — — — —, что соответствует наличию фенильного фрагмента в молекуле (C₆H₅).

Если в Г 6 атомов углерода (то есть содержится одна фенильная группа), то молярная масса Г равна $M = 6 \cdot 12,01 : 0,3767 = 191,9$ г/моль. То есть, на остаток, не содержащий углерода и водорода, приходится $191,9 - 6 \cdot 12,01 + 5 \cdot 1,008 = 114,80$ г/моль.

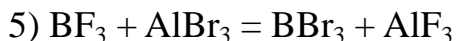
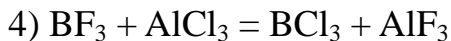
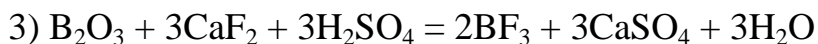
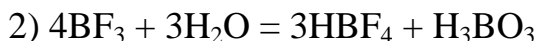
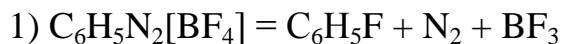
При разложении Г образуется BF₃ и N₂ в соотношении 1 : 1, их суммарная молярная масса составляет: $10,811 + 18,998 \cdot 3 + 14,008 \cdot 2 = 95,82$ г/моль, $114,8 - 95,82 = 18,98$ г/моль.

Итак, Г имеет формулу C₆H₅N₂BF₄. Это соль фенилдиазония: **Г = C₆H₅N₂[BF₄]**. Если продуктами ее разложения являются BF₃, N₂, то оставшийся продукт разложения Д — это C₆H₅F. Разложением этой соли может быть получен чистый BF₃ в лаборатории*.

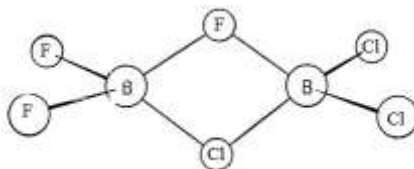
Второй способ получения фторида бора из его оксида, минерала **Z** и серной кислоты — это реакция B₂O₃ с CaF₂ и H₂SO₄. Таким образом, **Z = CaF₂**. Название этого минерала — **флюорит (или плавиновый шпат)**.

Далее, исходя из агрегатных состояний Б (газ) и В (жидкость), можно понять, что **Б = BCl₃ и В = BBr₃**.

*D.M. Yost, D. DeVault, T.F. Anderson, E.N. Lassettre // J. Chem. Phys., 1938, V.6., №8 p. 424, doi: 10.1063/1.1750286

2. Уравнения реакций:

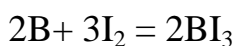
3. Молекулы галогенидов бора содержат в себе одновременно вакантную орбиталь на атоме бора и неподеленные электронные пары на атомах галогена. Вследствие этого обмен галогенами возможен в результате образования промежуточного ассоциата двух молекул, аналогичного по строению димерам хлорида алюминия.



4. Чистый иодид бора может быть получен при взаимодействии раствора иода с борогидридом натрия, калия или лития. Уравнение реакции:



или взаимодействием простых веществ при температуре 900°C:



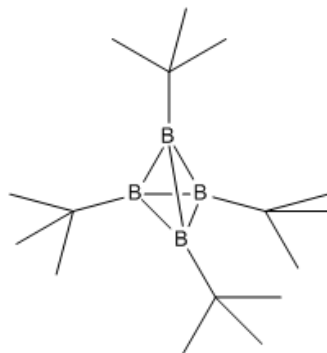
5. Найдем состав **Ж** исходя из массовых долей:

Соединение с формулой B_2H_5 не существует (простейший боран – B_2H_6), однако существует B_4H_{10} . Итак, **Ж** = B_4H_{10} . Значит, в **Е** и **З** по 4 атома бора. Поскольку всего в **Е** 8 атомов, то **Е** = B_4Cl_4 .

Для **З** логично предположить формулу $\text{B}_4\text{Cl}_x(\text{C}_4\text{H}_9)_{4-x}$. Однако из тетраэдрической симметрии следует, что все заместители в молекуле одинаковы, а значит **З** = $\text{B}_4(\text{C}_4\text{H}_9)_4$.

Структура **З** содержит тетраэдрический кластер B_4 с 4 одинаковыми

заместителями:



Система оценивания:

1	Соединения А – Д, Y, Z по 1 баллу	7 баллов
2	Реакции 1 – 6 по 1 баллу	6 баллов
3	Структура интермедиата	1 балл
4	Реагенты и реакция	1 балл
5	Соединения Е, Ж, З – по 1 баллу, структура З – 2 балла	5 баллов
ИТОГО: 20 баллов		

Решение задачи 10-3 (Серяков С.А.)

1. Поскольку соединения A_n бинарные, сумма массовых долей элементов в составе каждого из них равна 100%, откуда определим массовые доли элементов в составе каждого из веществ:

$$\omega_1 = (100\% + \Delta \omega)/2, \omega_2 = (100\% - \Delta \omega)/2.$$

Вещество	A_1, A_4	A_2	A_3	A_5	A_6
$\omega_1, \%$	52,6	81,6	59,65	42,5	38,8
$\omega_2, \%$	47,4	18,4	40,35	57,5	61,2

Судя по увеличению массовой доли (2) при озонировании A_4 , элемент (2) – кислород. Определим элемент (1). Пусть его валентность в соединении A_6 равна x , тогда его молярная масса в оксиде $Э_2O_x$ составит величину

$$M = (\omega_1 / \omega_2) \cdot 8x = 5,072 \cdot x.$$

$x =$	1	2	3	4	5	6	7	8
M г/моль	5,07	10,14 (B^{II})	15,21	20,3	25,36	30,43	35,5 (Cl)	40,5

Жидких и газообразных оксидов бора не известно, поэтому элемент (1) – хлор.

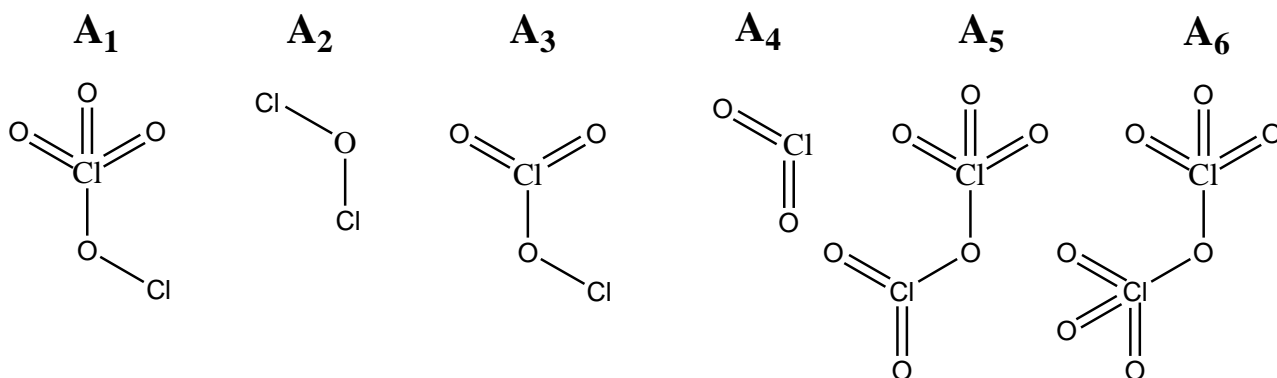
Простейшие формулы веществ (вычислены по массовым долям):

$A_1, A_4 = ClO_2$ (реальная формула требует уточнения). $A_2 = Cl_2O$, $A_3 = Cl_2O_3$, $A_5 = ClO_3$ (реальная формула требует уточнения). $A_6 = Cl_2O_7$.

Степени окисления +4 и +6 являются нехарактерными для хлора, отвечают наличию неспаренного электрона в его атоме. Возможные причины «нехарактерной» степени окисления – существование молекулы в форме устойчивого радикала, либо «усреднение» состава молекулы (содержащей атомы элемента в двух различных «характерных» степенях окисления) при расчете простейшей формулы. Устойчивый (судя по газообразному состоянию) радикал $A_4 = ClO_2$. A_1 , исходя из способа получения, отвечает двум различным степеням окисления хлора в своем составе. A_5 существует в виде димера (в жидком состоянии) Cl_2O_6 .

Вернемся к схеме получения веществ. Вещество **X**, из которого в одну стадию получают оксид хлора(I), а при взаимодействии с солями серебра дающее продукты замещения металла на галоген – это хлор. При нагревании хлора со щелочью образуется хлорат калия (**KZ** = $KClO_3$), являющийся ключевым веществом при получении кислородсодержащих соединений хлора. Нагревание последнего без катализатора приводит к перхлорату калия $KClO_4$ (**KY**), а вытеснение хлорной кислоты (**HY** = $HClO_4$) из которого открывает путь к высшему оксиду хлора. Таким образом, **AgY** = $AgClO_4$, **AgZ** = $AgClO_3$. Отсюда становится понятна структура веществ A_1 и A_3 .

Структурные формулы веществ:



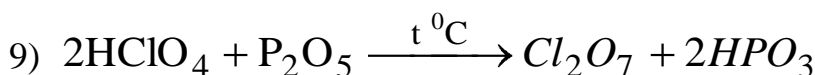
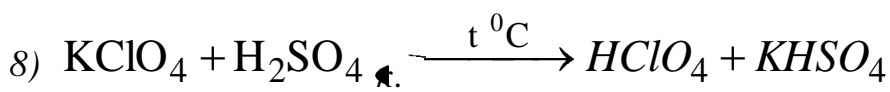
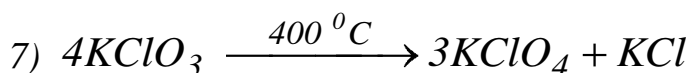
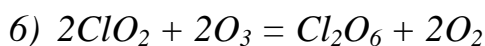
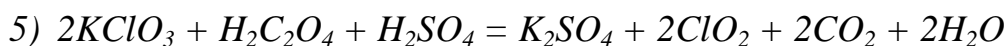
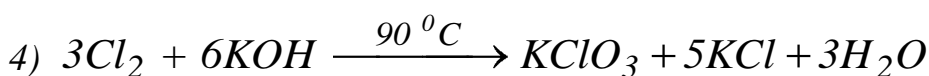
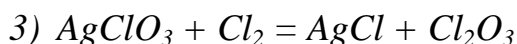
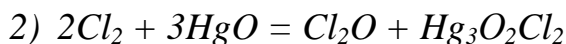
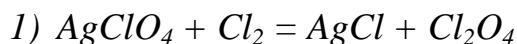
Несмотря на то, что молекула ClO_2 несет неспаренный электрон, её интересной

особенностью является полное отсутствие склонности к димеризации даже в жидком и твердом состояниях.

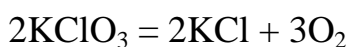
Остальные неизвестные вещества:

$\mathbf{X} = \text{Cl}_2$, $\mathbf{KZ} = \text{KClO}_3$, $\mathbf{KY} = \text{KClO}_4$, $\mathbf{HY} = \text{HClO}_4$, $\mathbf{AgY} = \text{AgClO}_4$, $\mathbf{AgZ} = \text{AgClO}_3$.

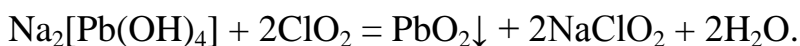
Уравнения реакций:



2. Примеси в составе KClO_3 могут выступать катализаторами реакции разложения соли с выделением кислорода, не приводящей к требуемому продукту:



3. Уравнение реакции получения NaClO_2 , используемого для отбели бумажной массы:



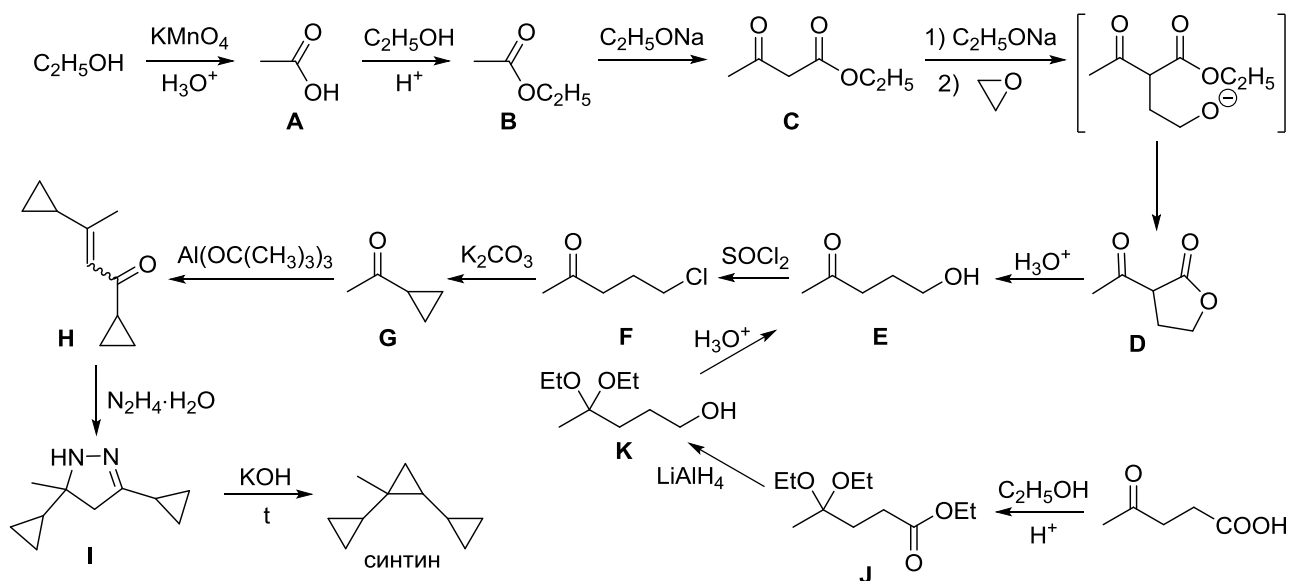
Система оценивания:

1	Установление состава бинарных веществ: Вещества $A_1 - A_6$ по 1,5 балла за структурную формулу (<i>брутто-формула без структурной – по 1 баллу</i>) Уравнения реакций 1 – 9 по 1 баллу	18 баллов
2	Уравнение реакции разложения $KClO_3$ в присутствии примесей – 1 балл	1 балл
3	Уравнение реакции получения $NaClO_2$	1 балл
	ИТОГО: 20 баллов	

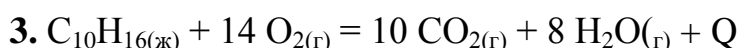
Решение задачи 10-4 (Демаков П.А)

1. Последовательность первых трёх стадий – хорошо известный способ получения ацетоуксусного эфира (С, $C_6H_{10}O_3$), который имеет достаточно высокую кислотность и депротонируется основаниями с образованием С-нуклеофила. После присоединения к нему окиси этилена происходит внутримолекулярная переэтерификация с образованием циклического сложного эфира **D**, который называют лактоном Кнунянца. Кислотный гидролиз лактона, сопровождающийся декарбоксилированием 1,3-кетокислоты, приводит к 5-гидроксипентан-2-ону (**E**). Структуру этого соединения можно также определить из второй цепочки: при нагревании избытка этанола с левулиновой кислотой в присутствии кислотного катализатора фрагмент кетона даёт кеталь, а карбоксильная группа превращается в сложноэфирную. При действии на образовавшееся соединение **J** алюмогидридом лития происходит восстановление сложноэфирной группы до спирта, а последующий гидролиз кеталя приводит к 5-гидроксипентан-2-ону (**E**). В условии сказано, что превращение **G** в **H** – альдольно-кетоновая конденсация. В отсутствие других реагентов это может быть только конденсация двух одинаковых молекул. Брутто-формула образующегося α,β -непредельного кетона **H** – $C_{10}H_{14}O$, следовательно, брутто-формула **G** – C_5H_8O . Это помогает сделать вывод, что превращение **E** в **F** – замена OH -группы на атом хлора, а превращение **F** в **G** идёт с отщеплением HCl . При этом наличие в синтине сразу трёх фрагментов

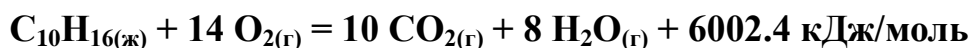
циклопропана позволяет сделать вывод, что это не 1,2-элиминирование, приводящее к образованию С=С связи, а 1,3-элиминирование с образованием фрагмента циклопропана. Образование третьего трёхчленного цикла происходит в результате присоединения ненасыщенным кетоном **Н** гидразина с образованием пиразолина **И**, при нагревании которого со щёлочью отщепляется молекула N₂ и образуется связь между атомами углерода, связанными с атомами азота.



2. Обозначим стандартную теплоту образования *транс*-изомера через x , тогда соответствующая величина для *цис*-изомера равна $(x-2.5)$. Тогда $0.44x + 0.56(x-2.5) = -133.0$. Отсюда $x = -131.6$ кДж/моль. А стандартная теплота образования *цис*-изомера равна -134.1 кДж/моль.



$$Q = 8 \times 241.8 + 10 \times 393.5 - (-133.0) = 6002.4 \text{ кДж/моль.}$$



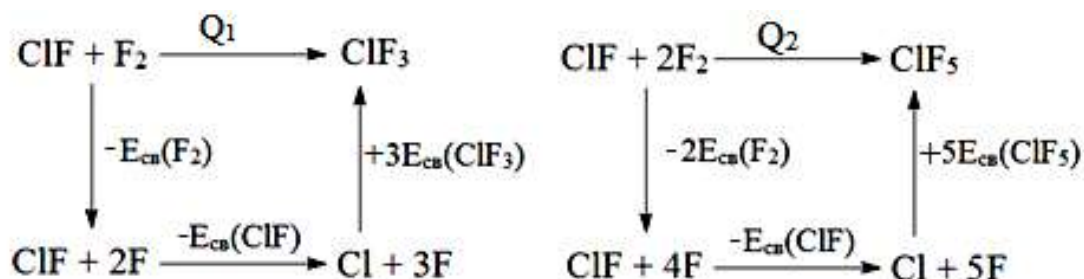
При сгорании 1 кг синтина выделится $6002.4 \times 1000 / 136 = 44\,135$ кДж/моль.

Система оценивания:

1.	Структурные формулы А–С по 1 баллу, структурные формулы D–K по 1.5 балла.	15 баллов
2.	Теплота образования каждого изомера – по 1 баллу	2 балла
3.	Уравнение реакции – 1 балл. Определение мольного теплового эффекта сгорания синтина – 1 балл. Расчёт количества теплоты, выделяющейся при сгорании 1 кг синтина – 1 балл.	3 балла
ИТОГО:		20 баллов

Решение задачи 10-5 (Курамшин Б.К.)

1. Для реакций с известными теплотами можно записать следующие термохимические циклы с использованием энергий связей:



Из этих циклов по закону Гесса следуют соотношения:

$$-E_{\text{св}}(\text{F}_2) - E_{\text{св}}(\text{ClF}) + 3E_{\text{св}}(\text{ClF}_3) = Q_1 = 108,58 \text{ кДж/моль}$$

$$-2E_{\text{св}}(\text{F}_2) - E_{\text{св}}(\text{ClF}) + 5E_{\text{св}}(\text{ClF}_5) = Q_2 = 188,20 \text{ кДж/моль}$$

Кроме того, известно, что $E_{\text{св}}(\text{ClF}_3)$ больше $E_{\text{св}}(\text{ClF}_5)$ на 14,2 % (то есть $E_{\text{св}}(\text{ClF}_3) = 1,142 E_{\text{св}}(\text{ClF}_5)$), но меньше $E_{\text{св}}(\text{ClF})$ на 31,2% (то есть $E_{\text{св}}(\text{ClF}_3) = 0,688 E_{\text{св}}(\text{ClF})$). Используя эти соотношения, выразим энергии связей в разных фторидах хлора через энергию связи в ClF:

Эти соотношения подставим в уравнения, полученные из закона Гесса, и получим систему из двух уравнений с двумя неизвестными:

После решения системы получаем: $E_{\text{св}}(\text{F}_2) = 158,2$ кДж/моль, $E_{\text{св}}(\text{ClF}) = 250,7$ кДж/моль.

Тогда $E_{\text{св}}(\text{ClF}_3) = 0,688$ $E_{\text{св}}(\text{ClF}) = 172,5$ кДж/моль, $E_{\text{св}}(\text{ClF}_5) = 0,6025$ $E_{\text{св}}(\text{ClF}) = 151,1$ кДж/моль.

Итоговый ответ:

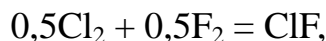
$$E_{\text{св}}(\text{F}_2) = 158,2 \text{ кДж/моль,}$$

$$E_{\text{св}}(\text{ClF}) = 250,7 \text{ кДж/моль,}$$

$$E_{\text{св}}(\text{ClF}_3) = 172,5 \text{ кДж/моль,}$$

$$E_{\text{св}}(\text{ClF}_5) = 151,1 \text{ кДж/моль.}$$

2. Изменение теплоты в реакции равно разности суммы энергий образовавшихся связей и суммы энергий разорванных связей. Иначе говоря, для реакции образования ClF:



$$Q_{\text{обр}}(\text{ClF}) = E_{\text{св}}(\text{ClF}) - 0,5 \cdot (E_{\text{св}}(\text{F}_2) + E_{\text{св}}(\text{Cl}_2))$$

Исходя из уже полученных значений энергий связи, можно рассчитать $Q_{\text{обр}}(\text{ClF})$:

$$Q_{\text{обр}}(\text{ClF}) = 250,7 - 0,5 \cdot (158,2 + 242,6) = \mathbf{50,3 \text{ кДж/моль}}$$

Далее проще всего воспользоваться известными значениями Q_1 и Q_2 :

$$Q_1 = Q_{\text{обр}}(\text{ClF}_3) - Q_{\text{обр}}(\text{ClF}),$$

значит

$$Q_{\text{обр}}(\text{ClF}_3) = Q_1 + Q_{\text{обр}}(\text{ClF}) = 108,58 + 50,3 = \mathbf{158,9 \text{ кДж/моль.}}$$

$$Q_2 = Q_{\text{обр}}(\text{ClF}_5) - Q_{\text{обр}}(\text{ClF}),$$

значит

$$Q_{\text{обр}}(\text{ClF}_5) = Q_2 + Q_{\text{обр}}(\text{ClF}) = 188,20 + 50,3 = \mathbf{238,5 \text{ кДж/моль.}}$$

3. При увеличении температуры проведения реакции будет увеличиваться равновесный выход ClF (по сравнению с ClF₃ и ClF₅), поскольку реакции образования ClF₃ и ClF₅ из фтора и ClF экзотермические. Согласно принципу Ле Шателье, при увеличении температуры равновесие реакции смещается в

сторону поглощения теплоты (то есть в данном случае в сторону образования ClF).

4. Определим начальный состав смеси. Поскольку объем и суммарная масса системы постоянны, то плотность до реакции равна плотности реакционной смеси после реакции, то есть 2,781 г/л. Найдем массу смеси фтора и хлора:

Найдём суммарное количество газов в исходной смеси из уравнения Менделеева–Клапейрона:

Из двух полученных уравнений относительно количеств фтора и хлора составляем систему уравнений и решаем ее. Получаем значения $n(\text{Cl}_2) = 0,01124$ моль, $n(\text{F}_2) = 0,03392$ моль. То есть фтора изначально в сосуде было примерно в 3 раза больше, чем хлора.

Теоретически после реакции может остаться как фтор (в случае преимущественного образования низших фторидов), так и хлор (в случае преимущественного образования высших фторидов). Предположим, что после опыта остался хлор, но не осталось фтора. Запишем для этого случая условие сохранения массы, которое сводится к равенству числа атомов каждого элемента до и после реакции:

Поделим первое равенство на второе и преобразуем:

Согласно этому равенству, количество ClF_5 больше количества ClF , что не

соответствует условию задания. Значит, в конечной смеси не может присутствовать хлор, и тогда простое вещество, присутствующее в смеси – это **фтор**.

Для нахождения конечного количества фтора вновь запишем условие сохранения числа атомов хлора (с учетом присутствия фтора в смеси):

Общее количество газов в конечной смеси из уравнения Менделеева–Клапейрона:

Сравнивая два последних уравнения и вычитая одно из другого, получаем:

.

5. Вновь запишем условие материального баланса по фтору и суммарное количество газов в конечной смеси:

После подстановки известных численных данных получим два уравнения:

(1)

(2)

Кроме того, выразим количество выделившейся теплоты через теплоты образования фторидов хлора:

Подставим известные численные данные и получим третье уравнение:

(3)

Уравнения (1), (2) и (3) образуют систему из трех уравнений с тремя неизвестными. Ее решением является:

$$n(\text{ClF}) = 7,32 \cdot 10^{-3} \text{ моль} = 7,23 \text{ ммоль}$$

$$n(\text{ClF}_3) = 10,54 \cdot 10^{-3} \text{ моль} = 10,54 \text{ ммоль}$$

$$n(\text{ClF}_5) = 4,61 \cdot 10^{-3} \text{ моль} = 4,61 \text{ ммоль}$$

Система оценивания:

1.	4 значения энергии связи – по 1,5 балла	6 баллов
2.	3 значения теплот образования – по 1 баллу (Если приведён верный расчёт для неверных значений энергии связи – по 0,5 балла, всего максимально 1,5 балла)	3 балла
3.	Верный ответ и объяснение – по 0,5 балла	1 балл
4.	Определение простого вещества (фтора) с объяснением (Без объяснения – 0 баллов) Количества фтора до и после реакции – по 1,5 балла	1 балл 3 балла
5.	Количества трёх фторидов хлора – по 2 балла (Если пункт верно решён для неверных значений теплот образования или неверного количества фтора или хлора в смеси – 6 баллов , если верно составлена система из трёх уравнений, но неверно решена – 2 балла)	6 баллов
	ИТОГО:	20 баллов

Одиннадцатый класс**Решение задачи 11-1 (Курамшин Б.К.)**

1. Рассчитаем концентрацию щелочи в растворе исходя из того, что количества соляной кислоты и щелочи в процессе титрования равны. Количество растворенного вещества, в свою очередь, равно произведению концентрации на объем.

2. Количество щелочи, затраченной на титрование кислоты А, равно количеству А в аликвоте 10,00 мл:

Общее количество кислоты в 100 мл раствора, соответствующее 2 г, в 10 раз больше найденного и составляет $1,324 \cdot 10^{-2}$ моль. И молярная масса кислоты равна:

3. Общая концентрация А в растворе равна 0,1324 моль/л, поскольку количество $1,324 \cdot 10^{-2}$ моль растворено в 0,1 л. Пусть концентрация ионов водорода $[H^+] = x$ моль/л, тогда $[A] = 0,1324 - x$ моль/л, и $[A^-] = x$ моль/л. Подставим эти выражения в формулу для константы кислотности:

$$K = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} = \frac{x^2}{0,1324 - x} = 10^{-0,17} = 0,676$$

Полученное уравнение относительно x легко решить, преобразовав его к квадратному. Получим решение $x = 0,1134 \text{ M} = [H^+]$.

$pH = -\lg[H^+] = 0,95$. (В случае предположения 100 % диссоциации получаем ответ 0,89)

Степень диссоциации кислоты равна: $\alpha = \frac{0,1134}{0,1324} \cdot 100\% = 85,6\%$

4. Для Б указана плотность паров, что позволяет определить его молярную массу по закону Менделеева-Клапейрона:

$$M = \frac{\rho \cdot RT}{p} = \frac{5990 \frac{\text{г}}{\text{м}^3} \cdot 8.314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} (273.15 + 125.7) \text{К}}{101325 \text{Па}} = 196 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

При гидролизе **Б** образуется газ и раствор азотной кислоты, результаты титрования раствора позволяют определить количество нитрогрупп на 1 моль вещества:

$$\nu(\text{Б}) = \frac{1 \text{ мл} \cdot 1.639 \frac{\text{г}}{\text{мл}}}{196 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 0.008362 \text{ моль}$$

$$c(\text{HNO}_3) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V(\text{HNO}_3)} = \frac{0.2823 \text{ М} \cdot 4.74 \text{ мл}}{10 \text{ мл}} = 0.1338 \text{ М}$$

$$\nu(\text{HNO}_3) = c(\text{HNO}_3) \cdot V(\text{HNO}_3) = 0.1338 \text{ М} \cdot 0.25 \text{ л} = 0.03345 \text{ моль}$$

$$\frac{\nu(\text{HNO}_3)}{\nu(\text{Б})} = \frac{0.03345 \text{ моль}}{0.008362 \text{ моль}} = 4$$

Из 1 моль **Б** образуется 4 моль HNO_3 , что позволяет предположить наличие 4-х нитрогрупп в **Б**, а $M(\text{Б}) - M(\text{NO}_2) \cdot 4 = 196 - (14 + 16 \cdot 2) \cdot 4 = 12 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$. Утверждение, что **Б** состоит только из 3-х элементов позволяет предполагать, что третий элемент – углерод, т.е. **Б** – $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ (тетранитрометан).

Подтвердим состав расчетом, используя данные о массе осадка, образующегося с баритовой водой. Газовая смесь, образовавшаяся в *реакциях 4а* и *4б*, содержит NO_2 , кроме того, в этой же смеси, содержится и углекислый газ, который дает осадок с баритовой водой.

Начальная масса **Б** составляла $5.00 \cdot 1.639 = 8.195 \text{ г}$. В порции 5.00 мл, отобранной из раствора объемом 250 мл, содержалось $8.195 \cdot 5 : 250 = 0.1639 \text{ г}$, что соответствует

$$\nu(\text{Б}) = \frac{0.1639 \text{ г}}{196 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 0.0008362 \text{ моль} = \nu(\text{BaCO}_3) = \frac{0.165 \text{ г}}{197 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 0.000838 \text{ моль}$$

В *реакции 5* йодид-ионы окислились и образовался газ с плотностью, близкой к плотности воздуха. Поскольку он, вероятно, содержит азот, и состоит из двух элементов, то можно предположить, что это NO (молярная масса 30 г/моль, близка к средней молярной массе воздуха 29 г/моль).

Иодид восстановил азот до NO в растворе. Веществом-окислителем может быть либо нитрат, либо нитрит, но нитрат не является окислителем в слабо

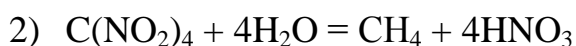
кислой среде, а потому в **реакции 5** участвует нитрит, который является окислителем в кислой среде. Иод – твердое вещество чёрного цвета, в то время как по условию задачи образуется коричневый раствор, т.е. продуктом реакции окисления йодид-иона является трийодид-ион: I_3^- .

Поскольку тетранитрометан получился нитрованием **A**, то формулу **A** можно записать как $CH_x(NO_2)_{4-x}$. По молярной массе находим, что подходит только $x = 1$, **A** – **HC(NO₂)₃** (тринитрометан).

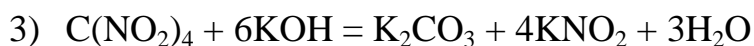
5. Реакция 1 – реакция **A** с нитрующей смесью:



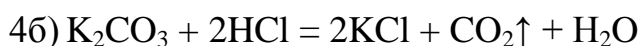
В **реакции 2** выделяется азотная кислота, а газ легче воздуха – это метан:



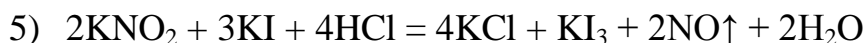
Ранее установили, что продукты щелочного гидролиза содержат нитрит калия:



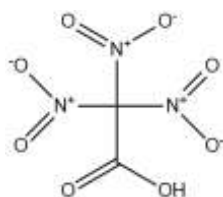
Угольная и азотистая кислоты неустойчивы в кислой среде и разлагаются с выделением газов:



Описанным в условиях задачи наблюдениям отвечает реакция:

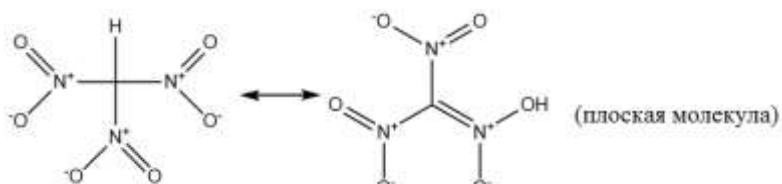
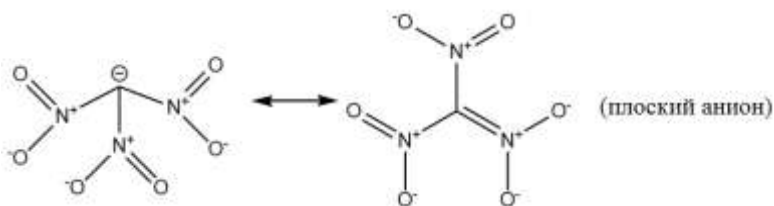


6. Формула кислоты, которая при декарбоксилировании дает **A** – $(\text{NO}_2)_3\text{CCOOH}$ (**B**):



7. Тринитрометан (**A**) содержит анионные центры на трех атомах кислорода нитрогрупп, поэтому возможна таутомерия между формами, содержащими связи С-Н и О-Н. Анион тринитрометана, соответственно, может содержать анионный центр либо на атоме углерода, либо на еще одном атоме кислорода:

Таутомеры А:

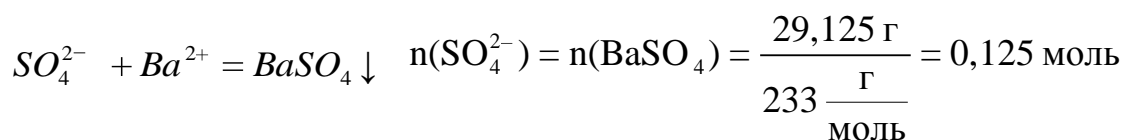
Резонансные структуры А⁻:**Система оценивания:**

1.	Концентрация NaOH	1 балл
2.	Молярная масса А	1 балл
3.	Значение pH – 1 балл, степень диссоциации – 1 балл	2 балла
4.	Формулы А и Б – по 1 баллу, названия – по 0,5 балла, расчет – 2 балла (принимается любой расчет – как по HNO ₃ , так и по BaCO ₃)	5 баллов
5.	6 реакций по 1 баллу	6 баллов
6.	Структура В	1 балл
7.	4 структурные формулы – по 0,5 балла, указание двух плоских структур – по 1 баллу	4 балла
	ИТОГО:	20 баллов

Решение задачи 11-2 (Ельянков Д.Д.)

1) Одинаковый качественный состав минералов и их поведение при нагревании дают основание предположить, что они представляют собой кристаллогидраты одной и той же соли с различным содержанием кристаллизационной воды. Вещество X, следовательно, представляет собой саму безводную соль.

Судя по тому, что при смешении растворов X и хлорида бария, образуется белый осадок, нерастворимый в кислотах и щелочах, соль X, весьма вероятно, представляет собой сульфат некоторого металла.



Пусть степень окисления металла равна $+x$, его молярная масса - y , а число молекул воды, приходящееся на одну формульную единицу сульфата - z_1 . Тогда формула минерала $Y_2 - M_2(SO_4)_x \cdot z_1 H_2O$ (если x - нечётное) или $M(SO_4)_{\frac{x}{2}} \cdot z_1 H_2O$ (если x - чётное). Выразим количество сульфат-ионов, образующихся при диссоциации X через количество взятого для приготовления раствора кристаллогидрата:

$$n(SO_4^{2-}) = x \cdot n(X) = x \cdot \frac{26,75}{2y + 96x + 18z_1} = 0,125 \text{ (моль)}, \text{ в случае чётного } x$$

$$n(SO_4^{2-}) = \frac{1}{2} \cdot x \cdot n(X) = x \cdot \frac{26,75}{y + 48x + 18z_1} = \frac{13,375x}{y + 48x + 18z_1} = 0,125 \text{ (моль)}, \text{ в}$$

случае нечётного x . Выразим из обоих уравнений y . После преобразований получаем:

$$y = 59x - 9z_1 - \text{ для нечётного } x,$$

$$y = 59x - 18z_1 - \text{ для чётного } x.$$

Число молекул воды, приходящихся на одну формульную единицу сульфата в кристаллогидрате, может быть и дробью, но для простоты предположим вначале, что оно целое. Также нет смысла рассматривать катионы металлов со степенями окисления выше $+4$, так как они в водном растворе нестабильны.

Если $z_1 = 1$, тогда

x	y , г/моль	М	Комментарий
+1	50	–	–
+2	100	–	–
+3	168	–	Близкие значения молярных масс имеют Ер (≈ 167) и Тм (≈ 169). Однако, эти элементы собственных минералов не образуют. Редкоземельные металлы встречаются в природе главным образом в виде карбонатных и фосфатных минералов, которые одновременно содержат иттрий, лантан и почти все лантаниды.
+4	218	–	–

Если $z_1 = 2$

x	y , г/моль	М	Комментарий
+1	41	–	–
+2	82	–	–
+3	159	Тб	Собственных минералов не образует.
+4	200	–	Близкое значение молярной массы имеет ртуть ($\approx 200,61$ г/моль), однако для атомов этого элемента степень окисления +4 в соединениях нехарактерна.

Если $z_1 = 3$

x	y , г/моль	М	Комментарий
+1	32	S	Неметалл.
+2	64	Cu	Возможное решение.
+3	150	Sm	Собственных минералов не образует.
+4	182	–	–

Если $z_1 = 4$

x	y , г/моль	М	Комментарий
+1	23	Na	Возможное решение.
+2	46	–	–
+3	141	Pr	Собственных минералов не образует.
+4	164	–	–

Таким образом, минерал Y_2 может иметь следующие формулы: $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ и $Na_2SO_4 \cdot 4H_2O$. При желании не слишком много времени уйдёт, чтобы определить ещё несколько гипотетических кристаллогидратов, которые удовлетворяют количественным соотношениям, приведённым в условии задачи: $In_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O$, $Mo_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$, $V_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$ и т. д. Однако Na_2SO_4 не

взаимодействует с водным раствором аммиака, а гидроксиды индия (III), молибдена (III) и ванадия (III) нерастворимы в его избытке (см. схему превращений с участием вещества **X**). Следовательно, формула минерала **Y**₂ – CuSO₄·3H₂O, а вещества **X** – CuSO₄.

Пусть формула минерала **Y**₁ – CuSO₄·z₂H₂O, а масса его навески равна 100 г. Тогда

$$n(\text{CuSO}_4 \cdot z_2\text{H}_2\text{O}) = \frac{100}{160 + 18z_2} \text{ моль}$$

Так как температура невысока, то уменьшение массы обусловлено только лишь потерей части кристаллизационной воды. Значит масса и количество образовавшегося в результате нагревания **Y**₂ равны:

$$m(\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 100 \text{ г} \cdot 0,8560 = 85,6 \text{ г}$$

$$n(\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = \frac{85,6 \text{ г}}{214 \text{ г/моль}} = 0,4 \text{ моль}$$

По этой же самой причине $n(\text{CuSO}_4 \cdot z_2\text{H}_2\text{O}) = n(\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$. То есть:

$$\frac{100}{160 + 18z_2} = 0,4. \text{ Откуда } z_2 = 5.$$

Следовательно формула минерала **Y**₁ – CuSO₄·5H₂O.

Пусть формула минерала **Y**₃ равна CuSO₄·z₃H₂O. Тогда массовая доля сульфата меди в растворе, полученном при одновременном растворении в воде **Y**₁ и **Y**₃, равна:

$$\omega(\text{CuSO}_4) = \frac{(\omega_1(\text{CuSO}_4) + \omega_2(\text{CuSO}_4)) \cdot 10 \text{ г}}{120 \text{ г}} = \frac{(\frac{160}{160 + 18z_3} + 0,64) \cdot 10}{120}, \text{ где}$$

$\omega_1(\text{CuSO}_4)$ - массовая доля сульфата меди в минерале **Y**₃

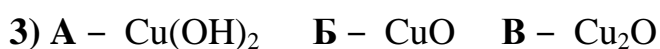
$\omega_2(\text{CuSO}_4)$ -массовая доля сульфата меди в минерале **Y**₁

$$\text{Составим уравнение: } \frac{(\frac{160}{160 + 18z_3} + 0,64) \cdot 10}{120} = 0,1$$

Откуда $z_3 = 7$ и, следовательно, формула минерала **Y**₃ – CuSO₄·7H₂O.

2) Минералы Y_1 , Y_2 и Y_3 окрашены в голубой цвет. Это объясняется тем, что их кристаллические структуры построены из комплексных частиц, в которых вокруг иона Cu^{2+} координировано несколько молекул воды. От количества молекул H_2O во внутренней сфере зависит величина энергии расщепления d -орбиталей иона меди, длина волны поглощаемого света и, соответственно, оттенок.

В составе вещества **X** комплексных частиц нет, электронных переходов, по энергии соответствующих диапазону видимого света, происходить не может, и поэтому он практически бесцветный.



Вещество **Ж** при высушивании теряет часть своей массы. Это наводит на мысль, что оно является кристаллогидратом ацетиленида меди (**I**).

Пусть формула **Ж** – $Cu_2C_2 \cdot bH_2O$, тогда:

$$\omega(H_2O) = \frac{18b}{152 + 18b} = 0.1059$$

Где $\omega(H_2O)$ - массовая доля воды.

Решая получившиеся уравнения, находим: $b = 1$.



Одним из продуктов реакции, описывающей получение **E** из **B**, является водород. Он мог образоваться только при восстановлении ионов OH^- , которые входили в состав гидроксида натрия. Следовательно, реакция является окислительно-восстановительной и **E** является продуктом окисления **B**. То есть, содержит медь в степени окисления +3. Это подтверждается расчетом. Кислорода выделяется $112 \text{ мл} / 22,4 \text{ л/моль} = 5 \text{ ммоль}$, а количество **E** – 10 ммоль, т.е. кислорода выделяется в два раза меньше по молям. Следовательно, **E** – одноэлектронный окислитель, и медь в нем имеет степень окисления +3. Учитывая, что синтез **E** протекает при сплавлении исходных веществ, можно провести аналогию со свойствами гидроксидов алюминия и хрома (III) и догадаться, что **E** – метакупрат(III) натрия.



Д – $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, перекристаллизацией из жидкого аммиака можно получить
З – $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$.

$$n[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2 = \frac{1.84 \text{ г}}{255.7 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 7.20 \text{ ммоль}$$

$$n(\text{KC} \equiv \text{CCH}_3) = \frac{1.126 \text{ г}}{78.2 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 14.40 \text{ ммоль}$$

Взаимодействие соли меди(II) и пропилендида калия в соотношении 1:2 наводит на мысль о возможном восстановлении меди. Если предположить, что $n(\text{З}) = n(\text{И})$, то молярная масса И равна $0.738 \text{ г} / 7.2 \cdot 10^{-3} \text{ моль} = 102.5 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$. Что соответствует И – $\text{CuC} \equiv \text{CCH}_3$.

Уравнения реакций:

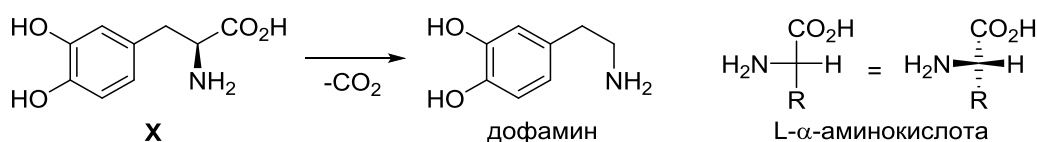
- $\text{CuSO}_4 + 2\text{NaOH}_{\text{недостаток}} = \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$
- $4 \text{CuSO}_4 + \text{N}_2\text{H}_4 + 8 \text{NaOH} \xrightarrow{\text{кипячение}} 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{N}_2 \uparrow + 4\text{Na}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow \xrightarrow{200^\circ\text{C}} \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$
- $4\text{CuO} \xrightarrow{1100^\circ\text{C}} 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$
- $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{HNO}_3 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{NH}_3 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$
- $2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2 + 4\text{KC}_2\text{CH}_3 =$
 $= 2\text{CuC}_2\text{CH}_3 + \text{H}_3\text{CC} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{CCH}_3 + 4\text{KNO}_3 + 8\text{NH}_3$
- $\text{Cu}_2\text{O} + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$
- $2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_2 = \text{Cu}_2\text{C}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \downarrow + 4\text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$
- $2\text{CuO} + 2\text{NaOH} \xrightarrow{300^\circ\text{C}, \text{электролиз}} 2\text{NaCuO}_2 + \text{H}_2 \uparrow$

Система оценивания:

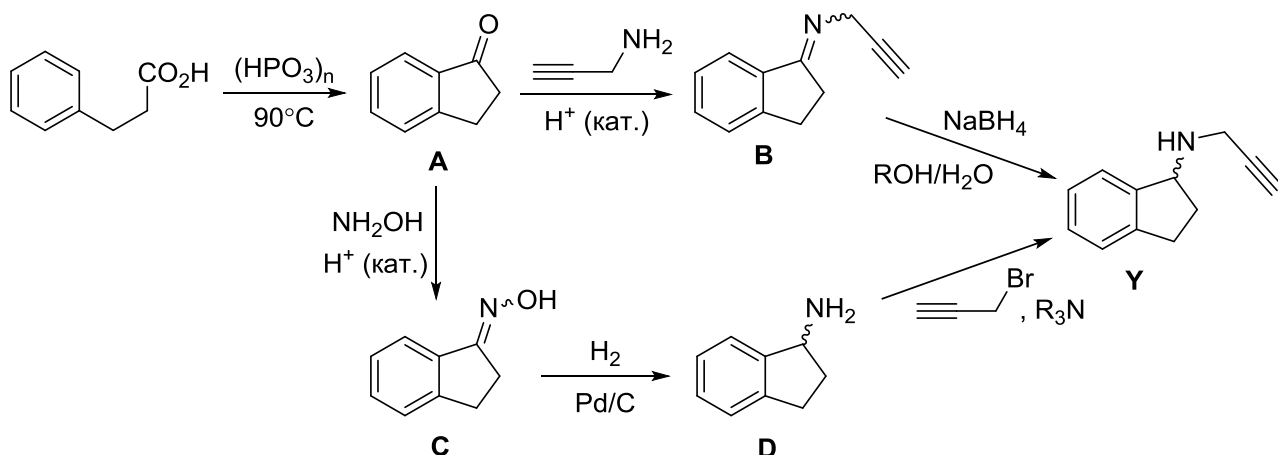
1	Установление состава минералов: Y_1 – 3 балла, Y_2, Y_3 по 2 балла. Определение вещества X – 0,5 балла.	7,5 баллов
2	Объяснение правильной окраски Y_1 – Y_3 и X	0,5 балла
3	Формулы веществ E, Ж, З и И по 0,5 балла Уравнения реакций 1 – 10 по 1 баллу.	12 баллов

Решение задачи 11-3 (Сальников О.Г.)

1. Структурная формула дофамина устанавливается по его номенклатурному названию. Так как **X** является α -аминокислотой и превращается в дофамин в результате реакции декарбоксилирования, то в этом веществе карбоксильная группа находится у того же атома углерода, что и аминогруппа. Конфигурация хирального центра определяется по стандартным правилам для α -аминокислот (у *L*- α -аминокислоты в проекции Фишера аминогруппа должна находиться слева, карбоксильная группа сверху, а радикал снизу). По *R,S*-номенклатуре хиральный центр имеет *S*-конфигурацию.

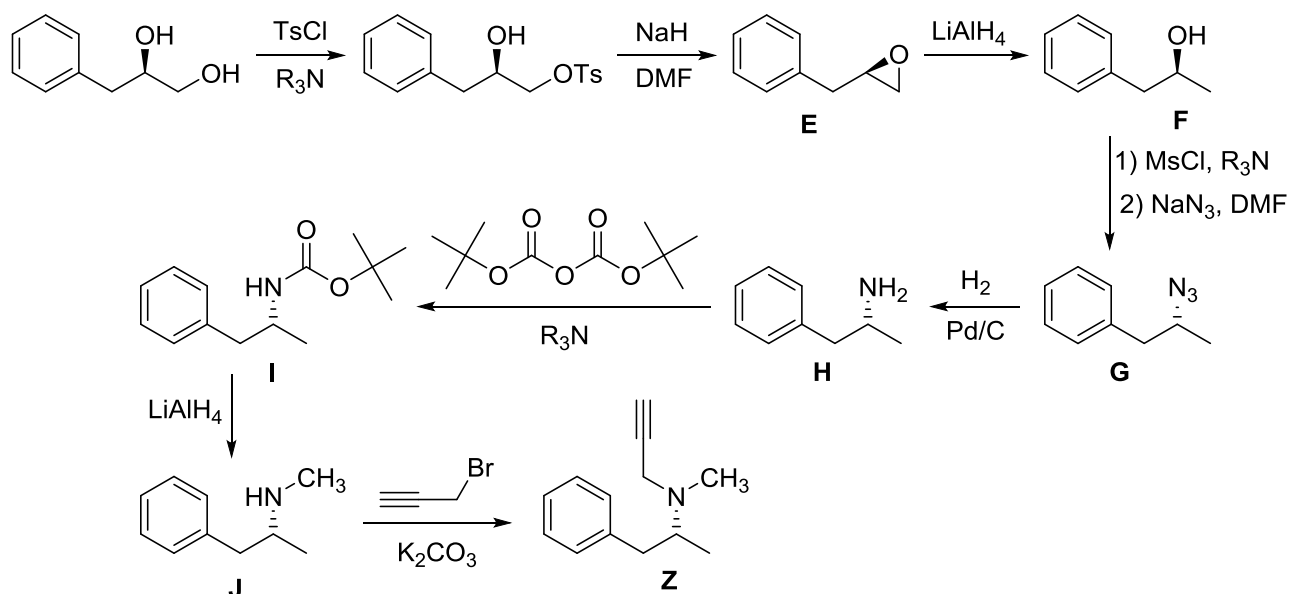


2. На первой стадии синтеза разагилина происходит циклизация 3-фенилпропионовой кислоты под действием полифосфорной кислоты с образованием инданона (**A**), что подтверждается приведённым на схеме содержанием углерода в **A**. При его взаимодействии с пропаргиламином образуется имин **B**, восстановление которого боргидридом натрия позволяет получить рацемат разагилина (**Y**). В другом синтезе разагилина кетон **A** превращают в оксим **C** при действии гидроксиламина. Гидрирование **C** на палладиевом катализаторе приводит к амину **D** в виде рацемической смеси энантиомеров, который далее алкилируется пропаргилбромидом с образованием разагилина **Y**. Стоит отметить, что при превращении **D** в **Y** возможно дальнейшее алкилирование по атому азота с образованием триалкиламина, однако соответствующий продукт не может быть получен по первой схеме синтеза.



На первой стадии синтеза селегилина на 3-фенилпропандиол-1,2 действуют тозилхлоридом, в результате чего должно происходить тозилирование одной или обеих гидроксильных групп. Если предположить, что тозилируются обе гидроксильные группы, то совершенно непонятно, что может происходить на следующей стадии при действии сильного основания гидрида натрия. В то же время, если происходит тозилирование только одной гидроксильной группы, то при действии гидрида натрия вторая OH -группа депротонируется, и образующийся анион внутримолекулярно замещает тозилат по механизму $\text{S}_{\text{N}}2$, в результате чего образуется эпоксид **Е**. Приведённое содержание углерода в **Е** подтверждает этот вывод. Стоит отметить, что более предпочтительным будет тозилирование стерически менее затруднённой первичной гидроксильной группы; поэтому хиральный центр в эпоксиде **Е** будет иметь такую же конфигурацию, что и в исходном диоле. При восстановлении **Е** алюмогидридом лития происходит раскрытие эпоксидного цикла с образованием вторичного спирта **Г** (так как эта реакция также протекает по механизму $\text{S}_{\text{N}}2$, то раскрытие цикла идёт со стороны менее замещённого атома углерода). Мезилирование гидроксильной группы позволяет превратить её из плохой уходящей группы в хорошую и затем заместить на азидную группу; так как реакция идёт по механизму $\text{S}_{\text{N}}2$, при этом происходит обращение конфигурации хирального центра. Гидрирование азида **Г** на палладиевом катализаторе позволяет получить амин **Н** (80.0% С соответствуют формуле $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}$), который затем ацилируют ди-*трет*-бутилдикарбонатом

($\text{Вос}_2\text{О}$). Восстановление полученного соединения **I** алюмогидридом лития в принципе может приводить к разным продуктам. Однако из брутто-формулы соединения **Z** следует, что это вещество не содержит кислорода; по-видимому, то же самое можно сказать и о соединении **J**. При этом если формула **Z** – $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}$, а при превращении **J** в **Z** в молекулу входит 3 атома углерода и два дополнительных атома водорода, то формула **J** – $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}$. Учитывая формулу **H**, можно сделать вывод, что суммарное превращение **H** в **J** представляет собой замещение атома водорода на группу CH_3 . Значит, *трет*-бутоксикарбонильная группа восстанавливается алюмогидридом лития до метильной группы. На последней стадии амин **J** алкилируется пропаргилбромидом с образованием селегилина **Z**.



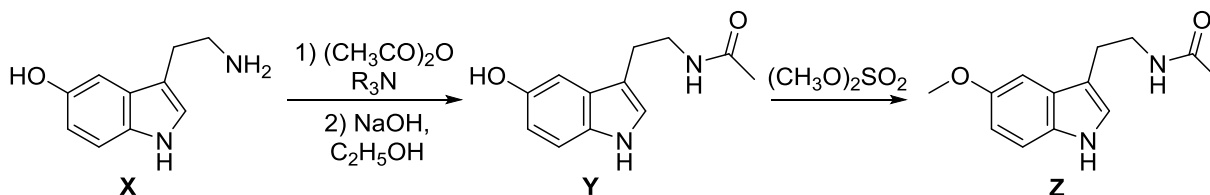
Система оценивания:

1.	Структурные формулы дофамина и X – по 1 баллу	2 балла
2.	Структурные формулы A–J , Y и Z – по 1.5 балла (при неправильной стереохимии – по 1 баллу)	18 баллов
	ИТОГО:	20 баллов

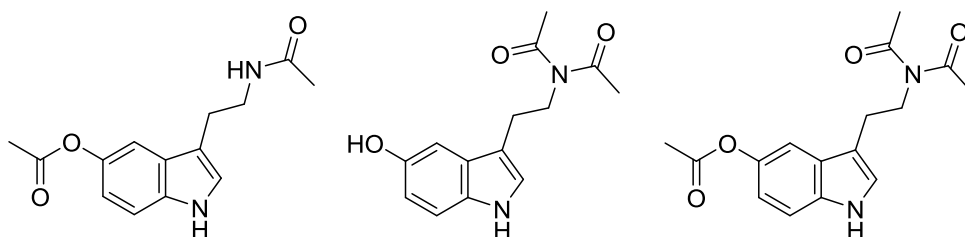
Решение задачи 11-4 (Зима А.М.)

1. Ферменты – белковые молекулы, молекулы РНК или их комплексы, ускоряющие химические реакции в живых системах. От промышленных катализаторов они отличаются высокой специфичностью и эффективностью, а также способностью работы только в ограниченном диапазоне температур, давлений и кислотности среды.

2. Из приведённой схемы видно, что превращение вещества **Y** в мелатонин **Z** представляет собой метилирование гидроксильной группы диметилсульфатом. К такому же выводу можно прийти, сопоставляя брутто-формулы этих веществ, которые отличаются на фрагмент CH_2 . В таком случае логично предположить, что на первой стадии происходит ацилирование, и серотонин (**X**) представляет собой 5-гидрокситриптамин. На такую структуру указывает и двухстадийный биохимический синтез серотонина из триптофана путём ферментативного гидроксирования ароматического кольца и декарбоксилирования аминокислоты.

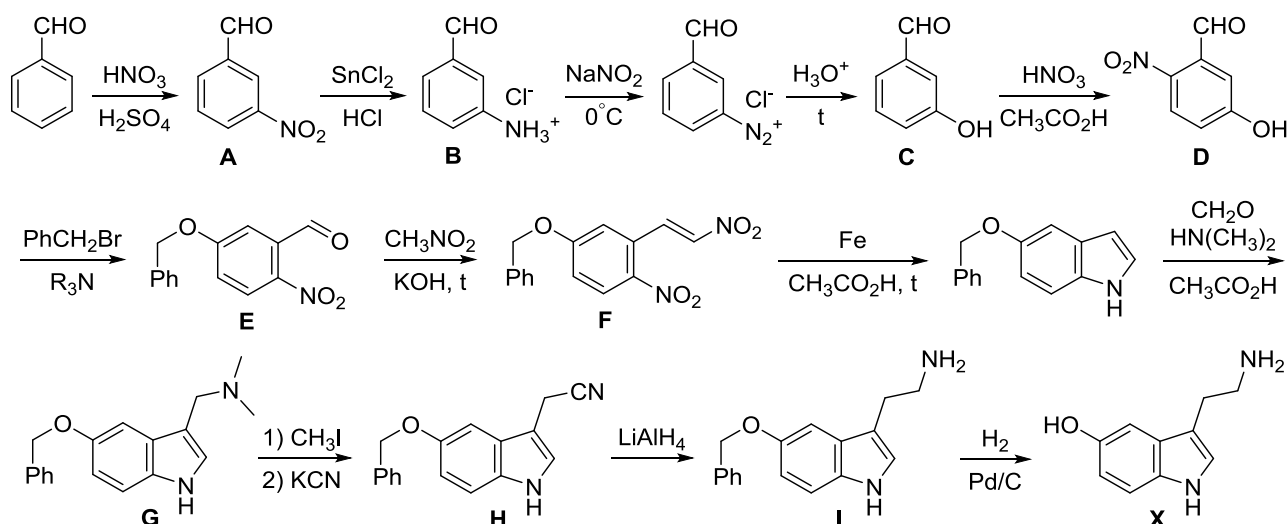


3. При действии уксусного ангидрида в присутствии основания наряду с образованием амида протекает ацилирование гидроксигруппы с образованием сложного эфира. Кроме того, возможно ацилирование уже образовавшегося амида с образованием имида $-\text{N}(\text{COCH}_3)_2$. Поэтому за правильный ответ принимается любая из трёх приведённых ниже структур.

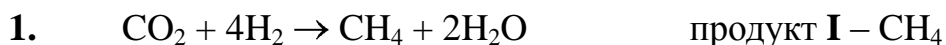


4. На первой стадии происходит нитрование бензальдегида в *мета*-положение с образованием *м*-нитробензальдегида **A**. Далее следует

восстановление нитрогруппы в аминогруппу, причём из молекулярной формулы видно, что карбонильная группа не восстанавливается, а наличие атома хлора указывает, что вещество **В** представляет собой соль. Диазотирование полученного анилина при действии NaNO_2 приводит к соли диазония, в которой диазогруппа при нагревании замещается на гидроксильную с образованием 3-гидроксибензальдегида (**С**). Следующая стадия – нитрование. Из брутто-формулы **Д** следует, что в молекуле **С** происходит замещение одного атома водорода на нитрогруппу. Из структуры открытого интермедиата можно сделать вывод, что нитрование идёт по *para*-положению к гидроксигруппе, алкилирование которой бензилбромидом даёт соединение **Е**. Как указано в условии, превращение **Е** в **Г** является разновидностью альдольно-кетоновой конденсации. При взаимодействии присутствующей в **Е** альдегидной группы с нитрометаном образуется нитроалкен **Г** (реакция Анри), что подтверждается брутто-формулой соединения. Восстановление нитрогруппы сопровождается циклизацией, приводящей к образованию 5-бензилоксииндола, структура которого приведена в условии. Получение соединения **Г** – реакция аминометилирования (реакция Манниха). Атака индольного цикла электрофильными агентами идёт по атому $\text{C}(3)$. Даже не зная этого, направление аминометилирования можно определить из расположения заместителей в структуре вещества **З**, приведённой в условии реакции. Далее третичный амин метилируется метилиодидом, а образующаяся тетраалкиламмониевая соль реагирует с цианидом калия. Строение продукта **Н** подтверждается приведённой брутто-формулой, а также тем, что в серотонине присутствует фрагмент $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, образующийся при восстановлении нитрила алюмогидридом лития. Удаление гидрогенолизом бензильной защиты в образовавшемся 5-(бензилокси)триптаmine **И** завершает синтез искомого серотонина (**Х**).

**Система оценивания:**

1.	Определение для ферментов и отличия от промышленного катализа по 1 баллу	2 балла
2.	Структурные формулы X и Y по 1.5 балла	3 балла
3.	Структурная формула одного из возможных побочных продуктов в синтезе Y из X	1.5 балла
4.	Структурные формулы продуктов A–I по 1.5 балла	13.5 балла
	ИТОГО:	20 баллов

Решение задачи 11-5 (Еремин В.В.)

2. Давление уменьшается только в первой реакции: из 5 молекул получается 3, одна из которых – CH_4 . Следовательно, парциальное давление метана равно половине от уменьшения общего давления:

$$p(\text{CH}_4) = (p_{\text{общ}}(0) - p_{\text{общ}}(5 \text{ мин})) / 2 = (1.20 - 1.08) / 2 = 0.06 \text{ атм.}$$

$$p_1(\text{H}_2\text{O}) = 2p(\text{CH}_4) = 0.12 \text{ атм,}$$

$$p_2(\text{H}_2\text{O}) = 0.16 - 0.12 = 0.04 \text{ атм,}$$

$$p(\text{CO}) = p_2(\text{H}_2\text{O}) = 0.04 \text{ атм.}$$

Селективность катализатора по отношению к CH_4 :

$$v(\text{CH}_4) / (v(\text{CH}_4) + v(\text{CO})) = p(\text{CH}_4) / (p(\text{CH}_4) + p(\text{CO})) = 0.06 / 0.10 = 0.6 =$$

60 %.

3. Давление метана во втором опыте: $p_2(\text{CH}_4) = (1.70 - 1.52) / 2 = 0.09$ атм.

По сравнению с первым опытом, при увеличении давления водорода в 1.5 раза скорость образования метана также увеличилась в 1.5 раза. Порядок по H_2 : $y = 1$.

Давление метана в третьем опыте: $p_3(\text{CH}_4) = (0.60 - 0.56) / 2 = 0.02$ атм.

По сравнению с первым опытом оно уменьшилось в 3 раза, из них – в 2 раза за счет уменьшения давления H_2 (первый порядок по H_2) и в 1.5 раза – за счет двукратного уменьшения давления CO_2 .

$1.5 \approx \sqrt{2}$, следовательно, порядок по CO_2 : $x = 1/2$ (принимаются и другие близкие значения).

Давление метана в четвертом опыте: $p_4(\text{CH}_4) = (1.20 - 0.90) / 2 = 0.15$ атм.

Сравним с первым опытом. При нагревании от 623 до 663 К скорость реакции при одинаковых начальных давлениях CO_2 и H_2 увеличилась в $0.15/0.06 = 2.5$ раза. Энергия активации:

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{r_2}{r_1} = \frac{8.314 \cdot 623 \cdot 663}{40} \ln(2.5) = 79000 \text{ Дж/моль} = 79 \text{ кДж/моль}.$$

4. При освещении катализатора скорость реакции увеличилась в 10 раз при температуре 623 К. Запишем два уравнения Аррениуса (полагаем, что константа в уравнении Аррениуса – одна и та же):

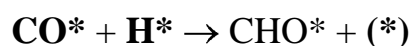
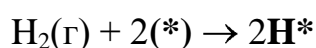
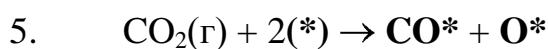
$$\ln k_{\text{темн}} = \text{const} - \frac{E_{\text{темн}}}{RT}, \text{ где } E_{\text{темн}} = 79 \text{ кДж/моль},$$

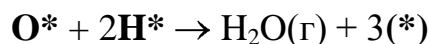
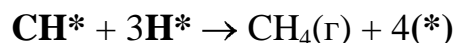
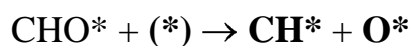
$$\ln k_{\text{свет}} = \text{const} - \frac{E_{\text{свет}}}{RT}.$$

По условию, $k_{\text{свет}} = 10k_{\text{темн}}$. Отсюда находим $E_{\text{свет}}$:

$$\ln(10) = \frac{E_{\text{темн}}}{RT} - \frac{E_{\text{свет}}}{RT},$$

$$E_{\text{свет}} = E_{\text{темн}} - RT \ln(10) = 67 \text{ кДж/моль}$$





6. Удельная поверхность катализатора не зависит от числа частиц, поэтому возьмем одну частицу и найдем ее поверхность и массу.

$$S(\text{частицы}) = 6 \cdot 37^2 = 8214 \text{ нм}^2 = 8.214 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2,$$

$$m(\text{частицы}) = \rho V = 12.4 \text{ г/см}^3 \cdot (37 \cdot 10^{-7} \text{ см})^3 = 6.28 \cdot 10^{-16} \text{ г},$$

$$S_{\text{уд}} = S / m = 13 \text{ м}^2/\text{г}.$$

Это – относительно небольшая величина.

Для того, чтобы определить расстояние между частицами катализатора на подложке, сначала найдем число частиц. Масса частицы известна, рассчитаем общую массу металла.

$$\nu(\text{Rh}) = \nu(\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 12 \cdot 10^{-3} \text{ г} / 263.5 \text{ г/моль} = 4.55 \cdot 10^{-5} \text{ моль},$$

$$m(\text{Rh}) = 4.55 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot 103 \text{ г/моль} = 4.69 \cdot 10^{-3} \text{ г}.$$

$$\text{Число частиц: } N = 4.69 \cdot 10^{-3} / 6.28 \cdot 10^{-16} = 7.47 \cdot 10^{12}.$$

При равномерном заполнении подложки на одну частицу катализатора приходится площадь: $10 / 7.47 \cdot 10^{12} = 1.34 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2$. Корень из этой величины и можно считать средним расстоянием между частицами l :

$$l = (1.34 \cdot 10^{-12})^{1/2} = 1.16 \cdot 10^{-6} \text{ м},$$

отношение расстояния к размеру частицы, $a = 37 \text{ нм}$:

$$l / a = 1.16 \cdot 10^{-6} / 37 \cdot 10^{-9} = 31.$$

Расстояние между частицами в 31 раз превышает размер частиц, поэтому их можно считать изолированными друг от друга.

Ответы.

2. 0.06 атм CH_4 , 0.04 атм CO . Селективность 60%.

3. Порядок 0.5 по CO_2 , 1 по H_2 . $E_a = 79 \text{ кДж/моль}$.

4. 67 кДж/моль.

6. 13 $\text{м}^2/\text{г}$. В 31 раз.

Система оценивания

	Элементы решения	Оценка
1.	За каждое уравнение – 1 балл (с неправильными коэффициентами – 0.5 балла);	2 балла
2.	По 1 баллу за парциальные давления CH_4 и CO и за селективность;	3 балла
3.	За каждый порядок по 2 балла; За энергию активации 2 балла ; Ответы без расчетов – 0 баллов;	6 баллов
4.	Правильный ответ (Если в предыдущем пункте энергия активации не найдена, а в данном пункте рассчитано уменьшение энергии активации – ставится полный балл) Ответы без расчетов – 0 баллов	2 балла
5.	За каждое уравнение по 0.5 балла; Если не указан свободный центр на поверхности – 0 баллов.	3 балла
6.	Удельная поверхность – 2 балла. Среднее расстояние – 2 балла, из них: число молей родия – 0.5 балла, число наночастиц – 0.5 балла, отношение размеров – 1 балл Ответы без расчетов – 0 баллов	4 балла
	ИТОГО:	20 баллов

Решение заданий второго теоретического тура

Неорганическая химия

Решение задачи 1 (Ельняков Д.Д.)

1. Предположим, что жидкость представляет собой водный раствор. Газ, выделяющийся на первом электроде (аноде) – по всей видимости, хлор, так как при пропускании его через водный раствор KI появляется и затем исчезает коричневая окраска, что соответствует окислению I^- в I_2 (с образованием комплексного трииодида I_3^- , дающего коричневую окраску) и далее в IO_3^- (см. уравнения реакций ниже). Альтернативный вариант – кислород – окисляет йодид-ион слишком медленно для того, чтобы в результате за короткое время раствор приобрёл заметную окраску. При этом в начале эксперимента выделение газа на втором электроде (катоде) не наблюдалось, а его масса увеличилась. Это означает, что на нём протекал процесс восстановления иона некоторого металла. То есть исходная жидкость представляет собой водный раствор хлорида малоактивного металла.

Пусть заряд иона этого металла равен $+m$, а его молярная масса – M .
Уравнение катодного процесса:



Начало выделения на катоде газа (очевидно, водорода) в момент времени t_1 говорит о том, что процесс восстановления металла протекал в течение первых 51 мин. 30 сек. электролиза. Найдём количество электронов, которые были пропущены за это время через раствор:

$$n(e^-) = \frac{Q}{F} = \frac{I \cdot t}{F} = \frac{0,2 \text{ А} \cdot 3090 \text{ с}}{96485 \text{ Кл/моль}} = 0,006405 \text{ моль, где}$$

Q – суммарный заряд, перенесённый электронами при протекании через раствор электрического тока силой I за время t .

Масса образовавшегося металла равна:

$$m(Me) = n(Me) \cdot M = \frac{1}{m} n(e^-) \cdot M = \frac{0,006405 M}{m} \text{ или, по условию, } - 0,2048 \text{ г.}$$

Преобразуя получившееся равенство, получаем:

$$M = 31,97502m.$$

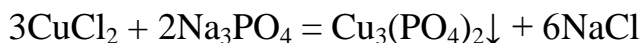
m	M, г/моль	Me	Комментарий
+1	≈ 32	S	Неметалл.
+2	≈ 64	Cu	Возможное решение.
+3	≈ 96	Mo	Стандартный электродный потенциал пары Mo^{3+}/Mo выше, чем потенциал стандартного водородного электрода. То есть, при электролизе водного раствора соли хлорида молибдена (III) на катоде сразу начинает выделяться водород.
+4	≈ 128	–	–

На этом перебор значений m можно остановить, так как ионы с зарядом больше +4 в водном растворе нестабильны.

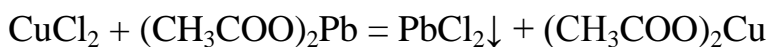
Таким образом, водный раствор содержит хлорид меди (II) в количестве $\frac{0,006405}{2} = 0,0032025$ моль.

Однако возникает противоречие.

Во-первых, массы осадков, которые образуются при смешивании раствора **X** с растворами Na_3PO_4 и $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$, рассчитанные исходя из сделанных ранее предположений, отличаются от указанных в условии.



$$m(\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2) = n(\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2) \cdot M(\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2) = \frac{0,0032025}{3} \text{ моль} \cdot 382 \text{ г/моль} = 0,4078 \text{ г} < 0,5080 \text{ г}$$



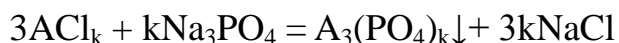
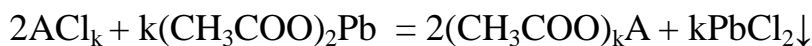
$$m(\text{PbCl}_2) = n(\text{PbCl}_2) \cdot M(\text{PbCl}_2) = 0,0032025 \text{ моль} \cdot 278 \text{ г/моль} = 0,8903 \text{ г} < 1,2541 \text{ г}$$

Во-вторых, после окончания выделения меди на катоде, на аноде продолжает выделяться хлор. То есть, количество ионов Cl^- оказывается больше, чем могло бы образоваться при диссоциации CuCl_2 .

Всё это наводит на мысль, что помимо CuCl_2 в растворе **X** содержится ещё один хлорид, причём активного металла.

Пусть формула хлорида неизвестного металла – ACl_k , а формула его

фосфата – $A_3(PO_4)_k$, где $+k$ – заряд иона металла. Тогда:



$$n_{изб.}(PbCl_2) = \frac{1,2541 \text{ г} - 0,8903 \text{ г}}{278 \text{ г/моль}} = 0,001309 \text{ моль}$$

$$m(A_3(PO_4)_k) = n(A_3(PO_4)_k) \cdot M(A_3(PO_4)_k) = 0,001309 \cdot \frac{2}{k} \cdot \frac{1}{3} \cdot (3A + 95k) \text{ г},$$

где A – молярная масса металла.

С другой стороны $m(A_3(PO_4)_k) = 0,5080 \text{ г} - 0,4078 \text{ г} = 0,1002 \text{ г}$, тогда:

$$0,001309 \cdot \frac{2}{k} \cdot \frac{1}{3} \cdot (3A + 95k) = 0,1002.$$

После преобразования получившегося равенства имеем:

$$A = 6,61k.$$

m	M, г/моль	Me	Комментарий
+1	≈ 7	Li	Возможное решение.
+2	≈ 14	N	Неметалл.
+3	≈ 21	–	–
+4	≈ 28	Si	Неметалл.

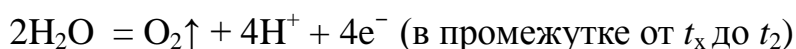
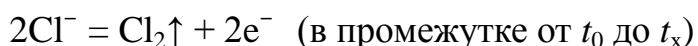
Таким образом, помимо хлорида меди (II), раствор **X** содержит ещё и хлорид лития в количестве $0,001309 \text{ моль} \cdot 2 = 0,002618 \text{ моль}$.

$$C(CuCl_2) = \frac{0,0032025 \text{ моль}}{0,05 \text{ л}} = 0,06405 \text{ моль/л}$$

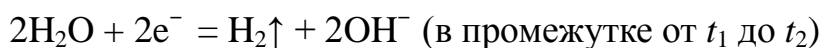
$$C(LiCl) = \frac{0,002618 \text{ моль}}{0,05 \text{ л}} = 0,05236 \text{ моль/л}$$

2. Запишем уравнения катодных и анодных процессов, в результате которых выделялись газообразные продукты:

Анод:



Катод:



где t_x – момент времени, когда в растворе «закончились» ионы Cl^- .

Количество образовавшегося хлора:

$$n(\text{Cl}_2) = n(\text{CuCl}_2) + 0,5n(\text{LiCl}) = 0,0045115 \text{ моль}$$

Количество электронов, которые были пропущены за это время через раствор:

$$n(e^-) = 2n(\text{Cl}_2) = 0,0045115 \text{ моль} \cdot 2 = 0,00903 \text{ моль}$$

Следовательно, момент времени, соответствующий окончанию выделения хлора:

$$t_x = \frac{0,00903 \text{ моль} \cdot 96485 \text{ Кл/моль}}{0,2 \text{ А}} = 4360 \text{ с}$$

Количество кислорода, образовавшееся за промежуток времени от t_x до t_2 :

$$n(\text{O}_2) = \frac{0,2 \text{ А} \cdot t_2 - 4360 \text{ с}}{96485 \text{ Кл/моль}} \cdot \frac{1}{4} = 5,1822 \cdot 10^{-7} \cdot (t_2 - 4360) \text{ моль}$$

Количество водорода, образовавшееся за промежуток времени от t_1 до t_2 :

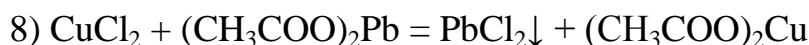
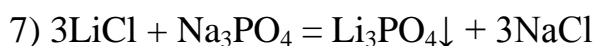
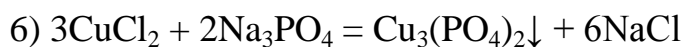
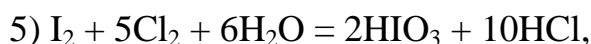
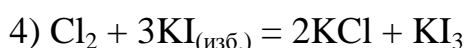
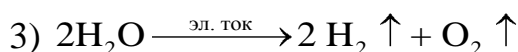
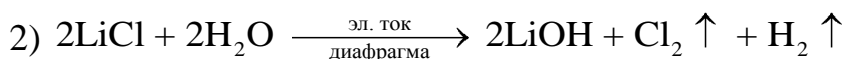
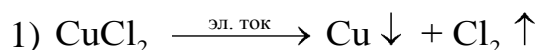
$$n(\text{H}_2) = \frac{0,2 \text{ А} \cdot t_2 - 3090 \text{ с}}{96485 \text{ Кл/моль}} \cdot \frac{1}{2} = 1,03644 \cdot 10^{-6} \cdot (t_2 - 3090) \text{ моль}$$

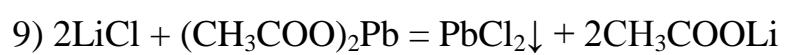
По условию $n(\text{Cl}_2) + n(\text{O}_2) = n(\text{H}_2)$. Составим уравнение:

$$0,0045115 + 5,1822 \cdot 10^{-7} \cdot (t_2 - 4360) = 1,03644 \cdot 10^{-6} \cdot (t_2 - 3090)$$

Откуда $t_2 = 10526 \text{ с} = 175 \text{ мин } 26 \text{ с}$.

3. Уравнения реакций:





Система оценивания:

1.	Установление состава жидкости X : Вывод о том, что на аноде выделяется хлор – 2 балла Вывод о том, что на катоде до t_1 выделяется малоактивный металл – 1 балл Вывод о том, что на катоде после t_1 выделяется водород – 1 балл Обоснованное расчетом определение меди – 3 балла Вывод о том, что жидкость X – смесь хлоридов меди и активного металла – 2 балла Обоснованное расчетом определение лития – 3 балла Расчёт концентраций CuCl_2 (0,5 балла) и LiCl (0,5 балла) – 1 балл	13 баллов
2.	За нахождение времени, в течение которого проводили электролиз (t_2) – 3 балла	3 балла
3.	Уравнения химических реакций: За уравнения электродных процессов – по 1 баллу за каждое уравнение в молекулярном виде или по 0,5 балла за каждую схему процесса окисления или восстановления – 3 балла За каждое из двух уравнений, объясняющих появление и исчезновение коричневой окраски при пропускании хлора через водный раствор йодида калия, по 1 баллу – 2 балла За каждое из четырёх уравнений реакций, протекающих при смешивании жидкости X с водными растворами фосфата натрия и ацетата свинца (II), по 1 баллу – 4 балла	9 баллов
ИТОГО: 25 баллов		

Решение задачи 2 (Серяков С.А.)

Животное + самолет = «мышь» + «Як» = «мышьяк».

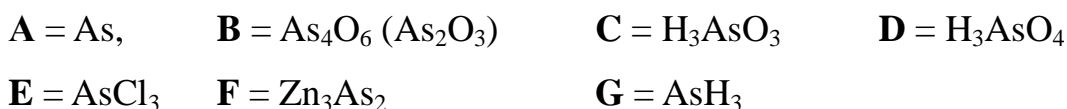
1. Судя по описанию и приведенной схеме превращений, **В** – кислотный оксид (образуется при взаимодействии **A** с O_2), **С** – соответствующая кислота (продукт гидратации **В**), **G** – водородное соединение **A** (получается при восстановлении **A** цинком и последующей обработке HCl). Отвергаем возможность того, что **A** – галоген, поскольку галогены не окисляются кислородом. Поскольку кислота **С** способна окисляться (действие HNO_3), а также может быть получена при восстановлении **D** иодид-ионом, то неметалл **A**

образует 2 кислоты в различных степенях окисления. Обе кислоты являются устойчивыми в кислой среде в отсутствие окислителей/восстановителей. Поразмыслив и приняв во внимание историческую справку, а также ядовитость всех соединений **A**, можно сделать вывод, что это мышьяк. **A** = As.

Уравнения реакций:

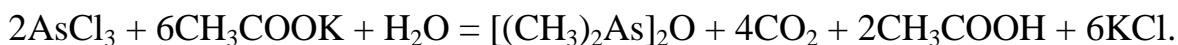
1. $4\text{As} + 3\text{O}_2 = \text{As}_4\text{O}_6$ (или As_2O_3)
2. $\text{As}_4\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{H}_3\text{AsO}_3$
3. $\text{H}_3\text{AsO}_3 + 2\text{HNO}_3 = \text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
4. $\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$
5. $\text{H}_3\text{AsO}_4 + 5\text{HCl} (\text{t}^\circ) = \text{AsCl}_3 + \text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
6. $\text{AsCl}_3 + 6\text{NaOH} = \text{Na}_3\text{AsO}_3 + 3\text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{O}$
7. $2\text{Na}_3\text{AsO}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{H}_3\text{AsO}_3 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$
8. $3\text{Zn} + 2\text{As} = \text{Zn}_3\text{As}_2$
9. $\text{Zn}_3\text{As}_2 + 6\text{HCl} = 3\text{ZnCl}_2 + 2\text{AsH}_3$
10. $2\text{AsH}_3 (\text{t}^\circ) = 2\text{As} + 3\text{H}_2$

Вещества:



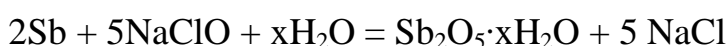
2. Определим соотношение C : O в соединении H:

$\text{C} : \text{O} = (21.24/12) : (7.08/16) = 1.77 : 0.4425 = 4 : 1$. По кислороду определим предполагаемую молярную массу соединения $M = 16/0.0708 = 226$ г/моль. Поскольку в ацетате калия $\text{C} : \text{O} = 1 : 1$, столь существенное уменьшение пропорции $\text{C} : \text{O}$ в веществе **H** по сравнению с ацетат-ионом, а также тот факт, что в реакции выделяется углекислый газ, можно объяснить декарбоксилированием ацетат-иона, в таком случае атомы углерода входят только в состав CH_3 -групп. Определим остаток молярной массы (за вычетом 1 атома кислорода и четырех CH_3 -групп). $M_{\text{ост}} = 226 - 16 - 4 \cdot 15 = 150$ г/моль, что соответствует удвоенной молярной массе мышьяка. С учетом трехвалентности мышьяка формула имеет вид $[(\text{CH}_3)_2\text{As}]_2\text{O}$. Уравнение образования:



3. Мышьяк в AsCl_3 имеет заполненные 4 валентных орбитали 4s- и 4p-подуровней, в отличие от Al, имеющего вакантную орбиталь в AlCl_3 . Образование димеров для AlCl_3 в газовой фазе – способ насытить валентные орбитали электронами, для мышьяка в этом нет необходимости.

4. Более тяжелым аналогом мышьяка является сурьма. Серое пятно, образовавшееся в результате термолиза арсина в стеклянной трубке, при растворении в гипохлорите натрия дает прозрачный раствор, а продукт разложения стибина в тех же условиях даст нерастворимый желтоватый осадок:



(можно использовать и другие окислители, например, смесь перекиси водорода и аммиака).

Система оценивания

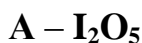
1.	7 веществ – по 1 баллу, 10 реакций – по 1 баллу	17 баллов
2.	верная формула вещества Н – 1.5 балла уравнение реакции – по 1.5 балла	3 балла
3.	Верное объяснение	2 балла
4.	Уравнения реакций (с пояснениями) – по 1.5 балла	3 балла
	ИТОГО:	25 баллов

Решение задачи 3 (Моторнов В.А.)

1. **А** - бинарное соединение, т.е. состоит из 2-х элементов. При взаимодействии **А** с угарным газом образуется простое вещество **З**, которое окрашивает крахмал. Можно предположить, что **З** – это I_2 , тогда **А** содержит йод, **Х** - йод. Кроме **З** образуется газ **И**, входящий в состав воздуха, с молярной массой $M_{\text{И}} = D_{\text{H}_2} \cdot M_{\text{H}_2} = 21.83 \cdot 2.016 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 44.01 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$, что соответствует CO_2 . Значит второй элемент в **А** - это кислород.

Определим состав оксида иода (I_2O_x):

$$\omega_I = \frac{2 \cdot M_I}{2 \cdot M_I + x \cdot M_O} \Rightarrow x = \frac{2 \cdot M_I \cdot (1 - \omega_I)}{M_O \cdot \omega_I} = \frac{2 \cdot 126.905 \cdot (1 - 0.7604)}{15.999 \cdot 0.7604} = 5.$$



Установить состав соединения **A** можно также, используя перебор, если верно предположить хотя бы один из элементов.

В **I₂O₅** йод находится в степени окисления +5, при пропускании хлора через щелочной раствор, он окисляется до +7. При этом по условию задачи образуется соль **Б**. Соль **Б** - это натриевая соль кислоты **К**, про которую известно, что она образует среднюю соль серебра **Л**. Вычислим молекулярные массы **Б** и **Л** в расчете на один атом йода:

$$M_B = M_I / \omega = 126.905 \frac{\text{г}}{\text{моль}} / 0.4318 = 293.90 \frac{\text{г}}{\text{моль}};$$

$$M_L = 126.905 \frac{\text{г}}{\text{моль}} / 0.1665 = 762.19 \frac{\text{г}}{\text{моль}}.$$

Так как соль **Б** образуется в водном растворе, логично предположить, что в состав **Б** и **Л** кроме катионов металлов входит также кислород.

Состав **Л** - Ag_xIO_y, тогда $126.905 + 107.87 \cdot x + 15.999 \cdot y = 762.19$, следовательно $y = 39.71 - 6.742 \cdot x$:

x	y	x	y
1	32.97	4	12.74
2	26.22	5	6.00
3	19.48	6	-0.75

Т.е. **Л** - **Ag₅IO₆**. Тогда кислота **К** - **H₅IO₆**.

Определим теперь состав **Б**. Анион IO₆⁵⁻ имеет молекулярную массу $222.90 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$, значит на катионы приходится $293.90 - 222.90 = 71 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$, что соответствует 3 катионам натрия и 2 протонам: $22.99 \cdot 3 + 2 \cdot 1.008 \approx 71 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$.

Значит состав **Б** - **Na₃H₂IO₆**.

Металл **Y** в природе встречается в виде оксида **M**, для которого известна доля металла. Предположим состав оксида **Y₂O_n**, тогда $M_Y = \frac{n \cdot \omega \cdot M_O}{2 \cdot 1 - \omega}$

<i>n</i>	<i>M_Y</i>	
1	13.73	
2	27.46	
3	41.20	
4	54.93	Mn
5	68.66	
6	82.39	
7	96.13	Mo
8	109.86	

Молибден не образует оксида состава Mo₂O₇, единственным разумным ответом является MnO₂, который, действительно, встречается в природе в виде минерала пиролюзита. Таким образом, **М - MnO₂**, а **Y - Mn**.

Соль **В** даёт осадок с солями бария, можно предположить, что **В** - это сульфат марганца (II).

$$M_B = M_{Mn} / \omega = 54.938 \frac{\text{г}}{\text{моль}} / 0.1984 = 276.91 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

Из получившейся массы вычтем массу MnSO₄: 276.91 – 151.00 = 125.91 $\frac{\text{г}}{\text{моль}}$, остаток соответствует 7 молекулам воды. **В - MnSO₄·7H₂O**.

В условии указано, что **Г** - это кристаллогидрат, а для анализа Юный химик нагревал это соединение, можно предположить, что при 150°C потеря массы связана только с водой.

При взаимодействии **Na₃H₂IO₆** и **MnSO₄·7H₂O** в реакционной смеси также присутствуют NaOH и NaOCl. Известно, что гипохлорит является сильным окислителем, а так как йод уже находится в высшей степени окисления, повышать степень окисления может только марганец.

Для анализа полученного соединения Юный химик пропускал через его раствор сернистый газ, который является восстановителем. В соединении **Г**, окислителем может быть перйодат-ионы и ион марганца.

После восстановления Юный химик добавил к раствору избыток нитрата серебра, при этом выпал жёлтый осадок **Д - AgI**, что можно подтвердить расчетом:

$$M_D = M_I / \omega = 126.905 \frac{\text{г}}{\text{моль}} / 0.5405 = 234.79 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = M_{AgI}.$$

$$\nu_{AgI} = \frac{0.1452г}{234.79 \frac{г}{моль}} = 0.618 ммоль$$

Из такого же количества соли **Г** сульфидом аммония осаждается 0,0179 г **Ж**. Сульфиды переходных металлов плохо растворимы, в растворе содержатся ионы марганца, что позволяет прийти к заключению: **Ж** - **MnS**.

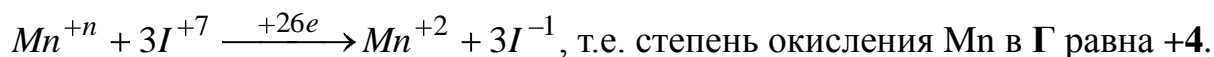
$$\nu_{MnS} = \frac{0.0179г}{87.00 \frac{г}{моль}} = 0.206 ммоль$$

Т.е. в полученном соединении молярные отношения $Mn : I = 1 : 3$.

При восстановлении сернистым газом марганец восстановился до Mn^{+2} , а йод до I^{-1} , сера при этом окисляется до SO_4^{2-} . При добавлении хлорида бария выпадает осадок **Е** - **BaSO₄** массой 0.6252 г.

$$\nu_{BaSO_4} = \frac{0.6252г}{233.39 \frac{г}{моль}} = 2.68 ммоль; \frac{\nu_{SO_4^{2-}}}{\nu_{Mn^{2+}}} = \frac{2.68}{0.206} \approx 13$$

В окислительно-восстановительных реакциях число отданных электронов всегда равно числу принятых. В полуреакции $S^{+4} \xrightarrow{-2e} S^{+6}$ участвуют 2 электрона, а т.к. на 1 моль Mn образуется 13 моль SO_4^{2-} во второй полуреакции должны участвовать 26 электронов:



Итак, 0.25 г кристаллогидрата **Г** содержит 0.206 моль Mn^{+4} . Это позволяет вычислить молекулярную массу **Г** в расчете на 1 атом Mn :

$$M_{\Gamma} = \frac{0.25г}{0.206 \cdot 10^{-3} \frac{г}{моль}} \approx 1213 \frac{г}{моль}.$$

Массовая доля воды в этом соединении составляет

$$\omega_{H_2O} = \frac{0.5000 - 0.3664}{0.5000} = 0.2672, \text{ в расчете на 1 атом марганца это}$$

составляет

$$n_{H_2O} = \frac{1213 \frac{г}{моль} \cdot 0.2672}{18 \frac{г}{моль}} = 18 \text{ молекул воды.}$$

Кроме того в состав этого вещества входят Mn^{+4} , $3 IO_6^{5-}$, $x Na^{+}$ и, возможно,

$y \text{ H}^+$: $\text{Na}_x\text{H}_y\text{Mn}(\text{IO}_6)_3$.

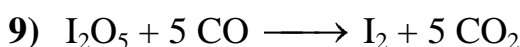
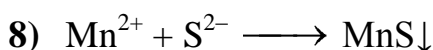
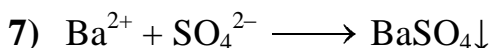
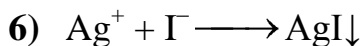
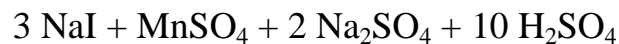
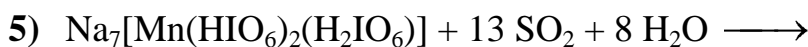
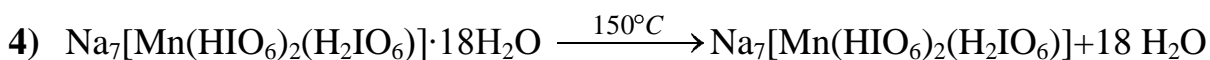
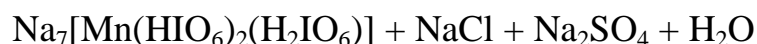
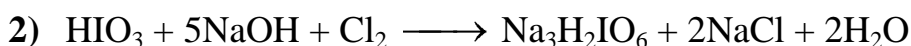
Для соблюдения условия электронейтральности $x + y + 4 = 5 \cdot 3$. \Rightarrow
 $x + y = 11$.

$$\begin{aligned}
 M_{\Gamma} &= x \cdot M_{\text{Na}} + y \cdot M_{\text{H}} + M_{\text{Mn}} + 3 \cdot M_{\text{IO}_6^{5-}} + 18 \cdot M_{\text{H}_2\text{O}} = \\
 &= 22.99x + 1.008y + 54.938 + 3 \cdot 222.90 + 18 \cdot 18.015 = 1213 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \\
 22.99x + 1.008 \cdot (11 - x) &= 165.092 \\
 21.982x &= 154.004 \\
 x &\approx 7; \quad y = 4
 \end{aligned}$$

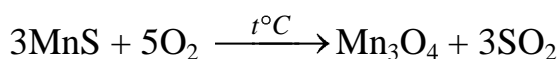
Т.е. Γ - $\text{Na}_7\text{H}_4\text{Mn}(\text{IO}_6)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Na}_7[\text{Mn}(\text{HIO}_6)_2(\text{H}_2\text{IO}_6)] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$

А	I_2O_5	Ж	MnS
Б	$\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$	З	I_2
В	$\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	И	CO_2
Г	$\text{Na}_7[\text{Mn}(\text{HIO}_6)_2(\text{H}_2\text{IO}_6)] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	К	H_5IO_6
Д	AgI	Л	Ag_5IO_6
Е	BaSO_4	М	MnO_2

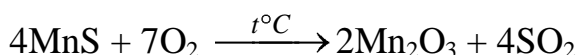
2. Уравнения реакций:



3. Сушить необходимо в инертной атмосфере, т.к. сульфид марганца может окисляться кислородом воздуха:



или

**Система оценивания:**

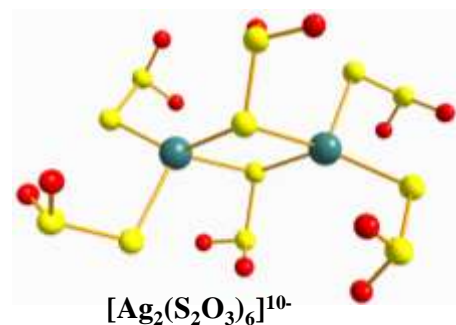
1	Элементы X и Y по 1 баллу Вещества A – M по 0,5 балла Расчет состава A, Б, В, Д, Л, M по 1 баллу	2 балла 6 баллов 6 баллов
2	Уравнения реакций по 1 баллу	9 баллов
3	Ответ на вопрос -1 балл Уравнение реакции - 1 балл	2 балла
	ИТОГО:	25 баллов

Решение задачи 4 (Моторнов В.А., Лебедева О.К.)

1. Элемент **A** – неметалл, способный образовывать много кислот в разных степенях окисления (реакции 4,5), кроме того реакции 1 и 2 свидетельствуют о том, что в состав ряда кислот входит несколько атомов элемента **A**. Таким неметаллом может быть фосфор или сера, но кислоты и соли фосфора не растворяют бромид серебра (реакция 3). Таким образом, элемент **A** – **сера (S)**.

2. **A2** – ангидрид кислоты, у серы их может быть два: SO_2 и SO_3 , которым соответствуют сернистая и серная кислоты, соответственно. Устойчивая кислота **X3** это **серная кислота - (H_2SO_4)**, значит, **A2** это **оксид серы (VI) – SO_3** .

Из соли кислоты **X2** в присутствии окислителя (иода) получают соли серной кислоты (реакция 4). Тогда логично предположить, что кислота **X2** – **неустойчивая сернистая кислота**. Кислота **X1** содержит в своем составе два атома серы, поскольку при ее разложении при температурах ниже нуля получают два вещества, содержащих серу: **A1** и серный ангидрид **A2** (реакция 2). Тогда бинарное



газообразное вещество **A1** должно содержать серу и водород, т.е. **A1**- это сероводород **H₂S**. Соль **A3** – тиосульфат натрия **Na₂S₂O₃**.

Определим состав **A4**. Растворение бромида серебра происходит вследствие образования комплексной соли. В состав соли входит серебро, сера, натрий, кислород. Если в состав комплекса входит один атом серебра, то молярная масса будет $108/0.1932=559$ г/моль. Содержание серы в 1 моль соли составит $559 \cdot 0.3435=192$ г, что соответствует 6 моль серы в одном моле соли. Тиосульфат ион может выступать как лиганд, в этом случае на 6 моль серы будет приходится 9 моль кислорода, т.е. в состав **A4** входит частица $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$. **A4** - это **Na₅[Ag(S₂O₃)₃]**. В литературе описана структура биядерного комплекса серебра с тиосульфатом $[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_6]^{10-(*)}$.

Определим состав натриевой соли **A5**. Кислоты, которые образует сера, в основном, двухосновные. Тогда молярная масса соли будет $M(\text{A5}) = 46/0.2643 = 174$ г/моль. На кислотный остаток приходится $174 - 46 = 128$ г. Если в состав аниона входит 1 атом серы, то число атомов кислорода составляет 6, чего не может быть. Если входит 2 атома серы, то на них приходится 4 атома кислорода. Состав аниона $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$. Если предположить наличие 3 атомов серы, то состав аниона $\text{S}_3\text{O}_2^{2-}$, но в этом случае невозможно протекание реакции 6. Таким образом, **A5**-дитионит натрия **Na₂S₂O₄**, а кислота **X4** – дитионистая кислота **H₂S₂O₄**.

При взаимодействии эквимольных количеств аммиака и SO_3 получается сульфаминовая кислота **H[NH₂SO₃]- X5**. Ее калиевая соль сульфамат калия **K[NH₂SO₃]** – **A6**

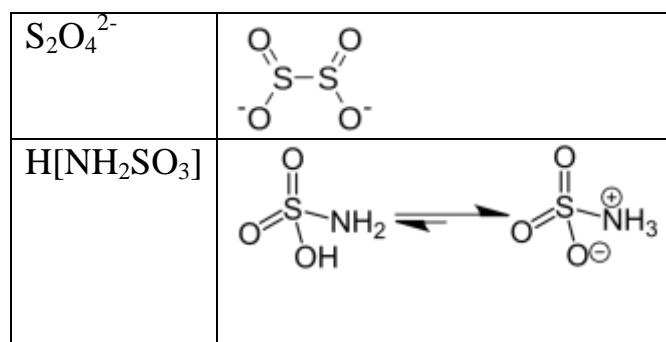
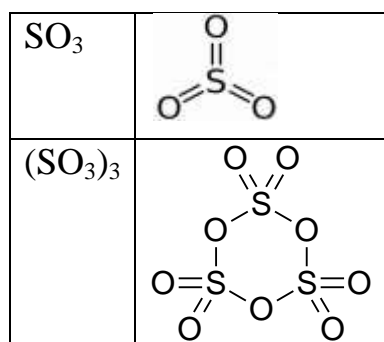
X1	H₂S₂O₃	A1	H₂S
X2	H₂SO₃	A2	SO₃
X3	H₂SO₄	A3	Na₂S₂O₃
X4	H₂S₂O₄	A4	Na₅[Ag(S₂O₃)₃]
X5	H[NH₂SO₃]	A5	Na₂S₂O₄
		A6	K[NH₂SO₃]

* Chan E.J., Skelton B.W., White A.H.// *Z. anorg. allg. Chem.*, (2008) Bd. 634, pp. 2825–2844. doi:10.1002/zaac.200800316

3. Уравнения реакций

- 1) $2HS^- + 4HSO_3^- = 3S_2O_3^{2-} + 3H_2O$
- 2) $H_2S_2O_3 \xrightarrow{>-5^\circ C, Et_2O} H_2S + SO_3^*$
- 3) $AgBr_{(p-p)} + 3Na_2S_2O_3_{(p-p)} = Na_5[Ag(S_2O_3)_3]_{(p-p)} + NaBr_{(p-p)}$
- 4) $HSO_3^- + I_2 + H_2O = HSO_4^- + 2H^+ + 2I^-$
- 5) $Zn + 2SO_2 = ZnS_2O_4$
- 6) $2Na_2S_2O_4 = Na_2S_2O_3 + Na_2SO_3 + SO_2$
- 7) $NH_3 + SO_3 = H[H_2NSO_3]$
- 8) $H[NH_2SO_3] + KHSO_4 + Ca(OH)_2 = K[NH_2SO_3] + CaSO_4 + 2H_2O$

4.



Система оценивания:

1	Установление элемента А	4 балла
2	Установление X1-X3, X5, A1-A3, A5, A6 по 1 баллу Установление X4, A4 по 2 балла	9 баллов 4 балла
3	Уравнения реакций 8 по 0.5	4 балла
4	Структуры 4 по 1	4 балла
		Итого 25 баллов

* M. Schmidt // *Z. anorg. allg. Chem.* (1957), Bd. 289, pp. 141-157,

Решение задачи 5 (Коваленко А.Д.)

1. Разнообразная окраска соединений элемента **X**, его применение в металлургии и производстве гальванических элементов свидетельствуют о том, что элемент **X** – переходный металл. Темно-фиолетовые кристаллы, применяющиеся в лаборатории в качестве исходного соединения и в быту в качестве антисептика, напоминают перманганат калия. Молярная масса **A** = $54,938/0,3476=158,0$ г/моль, что соответствует молярной массе перманганата калия. Тогда **A** – KMnO_4 и **X** – Mn. К тому, что **X** – марганец, можно прийти расчетным путем, используя числовые данные для бинарного вещества **B** (оксида, так как оно образуется при действии на **A** конц. серной кислотой). Пусть состав оксида **B** – X_2O_n , тогда получаем уравнение:

$$0,4955 = \frac{2Mr(X)}{2Mr(X) + 16n}, \text{ откуда } Mr(X) = 7,86n.$$

Единственный разумный вариант получается при $n = 7$, т.е. $Mr(X) = 55$ г/моль – марганец.

Таким образом, при взаимодействии перманганата калия с концентрированной серной кислотой получается маслянистая жидкость – оксид марганца(VII). **B** – Mn_2O_7 .

При взаимодействии перманганата калия с концентрированной соляной кислотой марганец восстанавливается. Степень окисления марганца в соединении **C** зависит от условий реакции, при наличии хлорида калия может образоваться комплексный хлорид марганца. Найдем молярную массу **C**: $54,938/0,1588 = 345,96$ г/моль. Это не соответствует ни целочисленному гидрату хлорида марганца(II), ни хлориду калия-марганца(III) K_2MnCl_5 . При

разложении **C** выделяется $\frac{160 \text{ мл} \cdot 1,25 \text{ моль/л}}{1000 \cdot 2} = 0,1$ моль хлора (желто-зеленого удушливого газа), а также $\frac{14,9 \text{ г}}{74,5 \text{ г/моль}} = 0,2$ моль KCl . Вычтем из

$Mr(\text{C})$ удвоенную массу KCl и массу Cl_2 , получим $345,96 - 71 - 2 \cdot 74,5 = 125,96$ – молярная масса MnCl_2 , значит, **C** – K_2MnCl_6 , гексахлорманганат(IV) калия.

K_2MnCl_6 в водном растворе неустойчив, он может разлагаться с выделением хлора и хлорида калия. Однако гидроксиды марганца(II) и (III) в щелочном растворе неустойчивы, и окисляются кислородом воздуха до оксида марганца IV. **D** – MnO_2 , оксид марганца IV.

Соединения **E** и **F** получаются взаимодействием $KMnO_4$ и MnO_2 с KOH , соответственно. Кроме того, при сплавлении **E** с KOH в атмосфере азота получается **F**, а при нагревании в атмосфере азота **E** разлагается на **F** и MnO_2 . Из этого следует, что степень окисления марганца в **E** больше, чем в **F**. Кроме того, помещение **F** в воду приводит, очевидно, к диспропорционированию на **E** (зеленый раствор) и **D** (MnO_2). То есть, степень окисления марганца в **F** промежуточная между таковой в **E** и MnO_2 . Но **E** устойчиво только в щелочном растворе и при подкислении также диспропорционирует на перманганат (малиновое окрашивание) и диоксид марганца. Учитывая все это, **E** – K_2MnO_4 , манганат калия, и тогда в **F** степень окисления марганца +5, то есть **F** – K_3MnO_4 , гипоманганат калия.

Реакция **A**→**G** – реакция восстановления. При взаимодействии перманганата калия с сильными восстановителями в кислой среде марганец восстанавливается до степени окисления +2. Тогда **G** – ацетат марганца(II). Молярная масса **G** = $54,938/0,2242=245,0$ г/моль. Это больше, чем $Mr(Mn(CH_3COO)_2)$, значит, образуется кристаллогидрат. Установим его гидратный состав. Вычтем массу марганца и ацетат-ионов и разделим на молярную массу воды, получим $(245,0 - 55,0 - 2 \cdot 59,0)/18,0 = 4$ – четыре молекулы воды. Тогда **G** – $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$.

При взаимодействии ацетата марганца с цианидом калия образуется цианидный комплекс марганца. Молярная масса **J** = $54,938/0,1303 = 421,63$ г/моль, найдем количество молекул воды, для этого вычтем массу марганца, калия и цианид-анионов и разделим на молярную массу воды, получим $(421,63 - 54,938 - 6 \cdot 26,025 - 4 \cdot 39,098)/18,0 = 3$ – три молекулы воды. Тогда **J** – $K_4[Mn(CN)_6] \cdot 3H_2O$.

При взаимодействии комплекса $K_4Mn(CN)_6$ с металлическим алюминием в

щелочной среде ион марганца восстанавливается до степени окисления +1, что возможно благодаря устойчивости цианидного окружения иона марганца $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{5-}$. **K** – $\text{K}_5[\text{Mn}(\text{CN})_6]$.

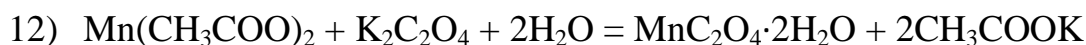
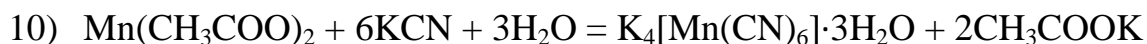
Если добавить к раствору соли марганца **II** щавелевую кислоту, выпадет малорастворимый оксалат марганца, **L** – оксалат марганца(II). Установим его гидратный состав. Молярная масса **L** = $54,938/0,3069 = 179,00$ г/моль, вычтем массу марганца и оксалат-аниона и разделим на молярную массу воды, получим $(179,00 - 54,938 - 88,0)/18,0 = 2$ – две молекулы воды. Тогда **L** – $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Реакция **L** → **M** – сопропорционирование марганца в степенях окисления +2 и +7 с образованием трисоксалатного комплекса марганца(III). Найдём гидратный состав этого комплекса. Молярная масса **M** = $54,938/0,112 = 490,52$ г/моль, вычтем массу марганца, калия и трех оксалат-анионов и разделим на молярную массу воды, получим $(490,52 - 54,938 - 3 \cdot 39,098 - 3 \cdot 88,02)/18,0 = 3$ – три молекулы воды. Тогда **M** – $5\text{K}_3[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

G → **H** – это синтез карбонила марганца, **H** – $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (обоснование формулы см. п. 3 решения), на что указывает большое давление CO . Триэтилалюминий выступает в качестве восстановителя.

Уравнения реакций:

- 1) $2\text{KMnO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.}) = \text{Mn}_2\text{O}_7 + 2\text{KHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 2) $2\text{KMnO}_4 + 16\text{HCl} (\text{конц.}) + 2\text{KCl} = 2\text{K}_2\text{MnCl}_6 + 3\text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$
- 3) $\text{K}_2\text{MnCl}_6 + 3\text{O}_2 + 4\text{KOH} = \text{MnO}_2 + 2\text{KClO}_3 + 4\text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O}$
- 4) $4\text{MnO}_2 + 12\text{KOH} + \text{O}_2 \xrightarrow{700^\circ\text{C}} 4\text{K}_3\text{MnO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$
- 5) $4\text{KMnO}_4 + 4\text{KOH} \xrightarrow{100^\circ\text{C}} 4\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- 6) $4\text{K}_2\text{MnO}_4 + 4\text{KOH} \xrightarrow[\text{N}_2]{700^\circ\text{C}} 4\text{K}_3\text{MnO}_4 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- 7) $3\text{K}_2\text{MnO}_4 \xrightarrow[\text{N}_2]{520^\circ\text{C}} 2\text{K}_3\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{O}_2$
- 8) $4\text{KMnO}_4 + 5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 7\text{CH}_3\text{COOH} + 5\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{100^\circ\text{C}} 4\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{CH}_3\text{COOK}$
- 9) $6\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 4(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al} + 30\text{CO} \xrightarrow{200 \text{ бар}}$



2. Уравнения упомянутых реакций:



$2\text{K}_3\text{MnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2\downarrow + 4\text{KOH}$, после нейтрализации образовавшейся щелочи манганат калия также диспропорционирует:



3. При образовании карбониллов атомы $3d$ -металлов стремятся завершить 18-тиэлектронную оболочку, при этом одна молекула CO предоставляет центральному атому 2 электрона. Один атом марганца(0) – $3d^7$ – может присоединить не более 5-ти молекул CO, так как тогда количество электронов составит $7 + 2 \cdot 5 = 17$. Комплексные частицы $\text{Mn}(\text{CO})_5$ неустойчивы и димеризуются, так как в полученном димере каждый атом марганца получит по 18 электронов, поэтому формула **Н** – $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$. Строение карбонила $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ приведено на рисунке. Пять молекул CO образуют тетрагональную пирамиду, в основании которой находится атом марганца. В молекуле отсутствуют мостиковые атомы CO, имеется связь Mn-Mn с длиной 2,93 Å ($1 \text{ Å} = 10^{-8} \text{ см}$). Две тетрагональные пирамиды расположены на одной оси основаниями друг к другу и развернуты друг относительно друга на 45° .



Система оценивания:

1.	Уравнения реакций 1 – 13 по 1 баллу. Установление состава A, B, C, G, J, L и M по 1 баллу.	20 баллов
----	---	------------------

2.	Четыре уравнения реакций по 1 баллу.	4 балла
3.	Верная структура – 1 балл. (разворот пирамиды не учитывается, выставляется полный балл за димерное строение)	1 балл
ИТОГО: 25 баллов		

Решение задачи 6 (Кириленко Н.Ю., Долженко В.Д.)

1. Металл **X** входит в состав сплава с памятью формы, при растворении в соляной кислоте образует фиолетовые растворы, при окислении кислородом даёт оксид, который используется в качестве белого пигмента, его соли в кислой среде с перекисью имеют желтую окраску. Все перечисленные характеристики подходят к **титану**.

Если же перечисленных свойств недостаточно для идентификации металла проведем вычисления. При окислении металла кислородом образуется оксид **A**, спекание с которым металла **X** позволяет получить **B**. Так как никаких других элементов не привносится, то **B** – это оксид. Попробуем определить

металл по его массовой доле в оксиде X_2O_n . $M_X = \frac{8 \cdot \omega \cdot n}{1 - \omega}$:

n	M_X	
1	15.95	кислород
2	31.90	сера
3	47.86	титан
4	63.81	медь

n	M_X	
5	79.76	бром
6	95.71	молибден
7	111.66	
8	127.62	теллур

Кислород, сера и бром могут быть отброшены, т.к. **X** – металл. Для теллура степень окисления +8 недостижима. **B** – это оксид металла в низкой степени окисления, поэтому медь и молибден также не подходят. Таким образом, остается только **титан**.

Вычислим молярные массы соединений **E**, **G**, **H**, **J** в расчете на 1 атом титана:

Вещество	$\omega(X)$, %	M , г/моль
E	3.33	1437.5
F	41.9	115.9
H	20.9	229.0
I	19.2	249.3
J	26.9	177.9

При окислении титана на воздухе образуется TiO_2 (**A**), который входит в качестве пигмента в «титановые белила». Взаимодействие оксидов металлов с углем и хлором при высокой температуре – это метод получения хлоридов. В данном случае образуется $TiCl_4$ (**C**). Тетрахлорид титана полностью гидролизуются водой до титановой кислоты, представляющей собой гидратированный оксид титана(IV) $TiO_2 \cdot nH_2O$. Судя по вычисленной молярной массе **F** – это α -титановая кислота $TiO_2 \cdot 2H_2O$, H_4TiO_4 или $Ti(OH)_4$.

Титан при взаимодействии с кислотами неокислителями окисляется до степени окисления +3, образуя соответствующие соли. При растворении в соляной кислоте, образуется $TiCl_3$ (**D**).

Титановая кислота растворяется в плавиковой кислоте с образованием комплексной кислоты H_2TiF_6 (**G**).

При взаимодействии пероксида водорода с ионами переходных металлов возможно образование пероксо-комплексов различного состава. В состав желтого осадка наряду с пероксо-группой O_2^{2-} могут входить фторид-ионы и ионы аммония, которые образуются при добавлении аммиака в раствор плавиковой кислоты. Из указания, что вещество диамагнитно следует степень окисления титана +4. Таким образом, состав осадка может быть представлен в виде: $(NH_4)_x[TiF_y(O_2)_z]$, причем $x = 2z + y - 4$.

Тогда молярная масса соединения **H** будет равна

$$M_H = 17 \cdot (2z + y - 4) + 47.867 + 19y + 32z = 36y + 66z - 20.113 = 229.0$$

$$y = (229.0 - 66z + 20.113) / 36 = 6.920 - 1.833z$$

z	y
1	5.087
2	3.253
3	1.420

4	-0.413
---	--------

Только $z = 1$ соответствует целое значение $y = 5$, а значит состав вещества $(\text{NH}_4)_3[\text{TiF}_5(\text{O}_2)]$ (**H**).

При взаимодействии цикlopentadiенилнатрия (NaCr) с тетрахлоридом титана (TiCl_4) протекает реакция обмена, в которой хлорид-ионы заменяются на цикlopentadiенил анионы, а движущей силой этой реакции является образование осадка хлорида натрия, который нерастворим в неполярном ТГФ. Состав образующегося соединения должен отвечать формуле $\text{Ti}(\text{Cr})_n\text{Cl}_{4-n}$.

$$M_I = (5 \cdot 12 + 5) \cdot n + 35.453 \cdot (4 - n) + 47.867 = 249.31$$

$$n = \frac{249.31 - 35.453 \cdot 4 - 47.867}{5 \cdot 12 + 5 - 35.453} = \frac{59.63}{29.55} \approx 2$$

Значит состав **I** – $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$.

$M_I - M_J \approx 71$, что соответствует двум атомам хлора, а значит состав **J** – $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$.

Из условия следует, что в соединении **E** катион титана находится в окружении шести молекул ацетонитрила, т.к. только они имеют в составе атом азота $[\text{Ti}(\text{CH}_3\text{CN})_6]^{k+}$. В состав аниона должен входить иод, вычислим молярную массу анионов: $1437.5 - 47.867 - (12.011 \cdot 2 + 14.007 + 3) \cdot 6 = 1143.5$, что соответствует девяти атомам йода, а так как состав всех анионов должен быть идентичен, а степень окисления +9 для титана невозможно, остаётся предположить, что соединению **E** отвечает состав $[\text{Ti}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{I}_3)_3$ в пользу степени окисления титана +3 говорит также тот факт, что данное соединение парамагнитно.

Если состав соединений был определен не на основании расчетов, то подтвердим состав:

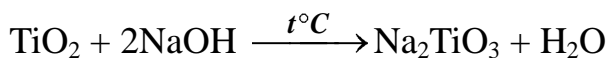
Вещество		М, г/моль	ω(X), %	Вещество		М, г/моль	ω(X), %
B	Ti_2O_3	143.80	66.6	H	$(\text{NH}_4)_3[\text{TiF}_5(\text{O}_2)]$	228.973	20.9
E	$[\text{Ti}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{I}_3)_3$	1436.32	3.33	I	$\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$	248.96	19.2
F	$\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	115.93	41.3	J	$\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	178.053	26.9

2. Уравнения реакций:

1. $\text{Ti} + \text{O}_2 \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{TiO}_2$
2. $3\text{TiO}_2 + \text{Ti} \xrightarrow{1600^\circ\text{C}} 2\text{Ti}_2\text{O}_3$
3. $\text{TiO}_2 + 2\text{C} + 2\text{Cl}_2 \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{TiCl}_4 + 2\text{CO}$
4. $2\text{Ti} + 6\text{HCl} \longrightarrow 2\text{TiCl}_3 + 3\text{H}_2$
5. $2\text{Ti} + 9\text{I}_2 + 12\text{CH}_3\text{CN} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{CN}} 2[\text{Ti}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{I}_3)_3$
6. $\text{TiCl}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{HCl}$
7. $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{TiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
8. $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 6\text{HF} \longrightarrow \text{H}_2[\text{TiF}_6] + 4\text{H}_2\text{O}$
9. $\text{H}_2[\text{TiF}_6] + \text{H}_2\text{O}_2 + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{pH}=6} (\text{NH}_4)_3[\text{TiF}_5(\text{O}_2)] + \text{NH}_4\text{F} + 4\text{H}_2\text{O}$
10. $\text{TiCl}_4 + 2\text{NaC}_5\text{H}_5 \xrightarrow{\text{ТГФ}} \text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2 + 2\text{NaCl}$
11. $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2 + 2\text{NaC}_{10}\text{H}_8 \xrightarrow{\text{ТГФ}} \text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 + 2\text{NaCl} + 2\text{C}_{10}\text{H}_8$

3. Реакции взаимодействия со щелочью

В растворе щелочи титановая кислота частично растворяется за счет образования комплексного гидроксо-комплекса. Оксид титана инертен и с растворами щелочей практически не реагирует, при сплавлении оксида со щелочью образуется смешанный оксид титана натрия.



4. Титан является достаточно распространенным элементом в земной коре, хотя и рассеянным. Существует огромное количество минералов титана наиболее известными являются ильменит (FeTiO_3), перовскит (CaTiO_3), рутил (TiO_2), анатаз (TiO_2), титанит (CaTiSiO_5).

Система оценивания:

1	Определение металла X и веществ A-J – по 0.5 балла Расчет состава B, E, F, G, H, J по 1 баллу	11.5 баллов
2	Уравнения реакций по 1 баллу	11 баллов
3	Уравнения реакций со щелочью по 1 баллу	2 балла
4	Любой минерал - 0.5 балла	0.5 балла
	ИТОГО:	25 баллов

Решение задачи 7 (Бушков Н.С.)

1. Газ **X**, один из компонентов воздуха – вероятнее всего азот или кислород. В задаче речь идёт об очень сильных окислителях – логично предположить, что они содержат кислород или фтор. Нам даны массовые доли более тяжёлого элемента в бинарном веществе и в продукте его реакции с газом **X** в соотношении 1:1. Это позволяет нам вычислить молярную массу соединения **Y** по формуле:

$$\frac{A_r}{M(X)} = \frac{A_r}{A_r + n \cdot A_r}$$

где A_r – атомная масса более тяжелого элемента, а n – число его атомов в соединении.

Если предположить, что **X** – азот, то $M(X) = 28$ г/моль, $A_r = 171.29/n$, разумных вариантов не получаем. Если же предположить, что **X** – кислород, то $M(X) = 32$ г/моль, $A_r = 195.15/n$, скорее всего $n=1$, а элемент – платина, тогда на второй элемент приходится 114 г/моль, что соответствует 6 атомам фтора (это вполне согласуется с данными о высокой окислительной способности данного соединения), т.е. **Y** – PtF_6 . Реакция гексафторида платины с кислородом, как достаточно хорошо известно, приводит к гексафторплатинату (V) диоксигенила,

т.е. **I** – это $[\text{O}_2][\text{PtF}_6]$. Из данных о потере массы, которые соответствуют потере одного атома фтора, получаем, что **Y**₁ – PtF_5 , а **Y**₂, вторым продуктом его диспропорционирования, скорее всего, является тетрафторид платины PtF_4 . Достаточно известен факт, что опыты с гексафторидом платины и синтез первой соли диоксигенил-катиона предшествовали получению соединений благородных газов. Исходя из предполагаемых данных по содержанию платины (скорее всего, в этой соли самым тяжёлым элементом является также платина) в «соли **II**», а также того, что реакция с газом **A** предполагалась, скорее всего, в соотношении 1:1 (в условии указано, что реакция аналогична реакции с газом **X**), получаем, что $M(\text{A}) = \text{---} = 131.3 \text{ г/моль}$, что соответствует ксенону, т.е. **A** – Xe, и элемент **Z** – Xe, т.е. речь в задаче действительно идёт о соединениях благородных газов (на это также косвенно указывает то, что данные соединения до определённого момента казались учёным чем-то необычным). Тогда «соль **II**» имеет формулу XePtF_6 , а учитывая предполагаемую аналогию с гексафтороплатинатом диоксигенила, для соли скорее всего предполагалась структура $\text{Xe}^+[\text{Pt}_2\text{F}_6]^-$. Три бинарных соединения ксенона с одним и тем же элементом, получаемы из одних и тех же исходных веществ с изменением условий – вероятнее всего фториды. Используя данные о массовой доле ксенона в этих соединениях, получаем, что действительно **B** – XeF_2 , **C** – XeF_4 , **D** – XeF_6 . Все фториды ксенона получают прямым синтезом из ксенона и фтора.

Соль **III**, как указано в условии, можно формально рассматривать как продукт присоединения двух молекул PtF_6 и одной молекулы ксенона, т.е. брутто-формула $\text{XePt}_2\text{F}_{12}$. Также указано, что степень окисления ксенона такая же, как в дифториде **B**, т.е. +2, откуда логично предположить формулу $[\text{XeF}]^+[\text{PtF}_{11}]^-$.

При гидролизе XeF_4 , очевидно, происходит диспропорционирование на атомарный ксенон и соединение **E**, содержащее ксенон в более высокой степени окисления. Тот факт, что при гидролизе XeF_6 не выделяется ксенон, наталкивает на мысль, что **E** – производное ксенона в степени окисления (+6). Используя

данные по массовой доле ксенона, получаем, что молярная масса соединения в расчёте на один атом ксенона $131.29/0.6654 = 179.29$ г/моль, что соответствует XeO_3 . При реакции с недостатком щёлочи образуется монозамещённая соль, т.е. скорее всего **F** - NaHXeO_4 . Максимальной степенью окисления для ксенона является +8, т.е. **G** – соль, которую можно формально представить как $x\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{XeO}_4$. Используя данные о массовой доли ксенона в этой соли (на один атом ксенона приходится $131.29/0.4113 = 319.2$ г/моль, что соответствует $x : y = 2 : 1$), т.е. формула соли Na_4XeO_6 . Концентрированная серная при реакции с перксенатом бария при охлаждении выступает, вероятно, одновременно как сильная кислота и как обезвоживающий агент, давая **H** – XeO_4 .

A - Xe

B – XeF_2

C – XeF_4

D – XeF_6

E – XeO_3

F – NaHXeO_4

G – Na_4XeO_6

H – XeO_4

I – $[\text{O}_2][\text{PtF}_6]$

II – $\text{Xe}[\text{PtF}_6]$

III – $[\text{XeF}][\text{Pt}_2\text{F}_{11}]$

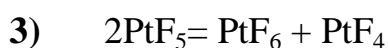
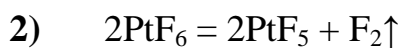
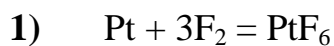
X – O_2

Y – PtF_6

Y₁ – PtF_5

Y₂ – PtF_4

2. Уравнения реакций:



- 4) $O_2 + PtF_6 = [O_2][PtF_6]$
- 5) $Xe + PtF_6 = Xe[PtF_6]$
- 6) $Xe + F_2 = XeF_2$
- 7) $Xe + 2F_2 = XeF_4$
- 8) $Xe + 3F_2 = XeF_6$
- 9) $Xe + 2PtF_6 = [XeF][Pt_2F_{11}]$
- 10) $3XeF_4 + 6H_2O = 2XeO_3 + 12HF + Xe\uparrow$
- 11) $XeF_6 + 3H_2O = 6HF + XeO_3$
- 12) $NaOH + XeO_3 = NaHXeO_4$
- 13) $4NaHXeO_4 + 8NaOH = 3Na_4XeO_6 + Xe\uparrow + 3H_2O$
- 14) $Ba_2XeO_6 + 2H_2SO_4 = 2BaSO_4\downarrow + 2H_2O + XeO_4\uparrow$

3. Степень окисления кислорода +1/2, платины +5, фтора –1

4. По Гиллеспи, XeF_2 имеет тип AB_2E_3 , координационный полиэдр – тригональная бипирамида, геометрия молекулы – линейная, XeF_4 – тип AB_4E_2 , координационный полиэдр – октаэдр, геометрия молекулы – плоский квадрат, XeF_6 – тип AB_6E , координационный полиэдр – одношапочный октаэдр, геометрия молекулы – искажённый октаэдр.

Фториды ксенона являются соединениям с трёхцентрковой четырёхэлектронной связью, сравнительно «непривычной» для «классической химии». Поэтому существование данных молекул значительно обогатило знания химиков о ковалентных связях.

5. Атом ксенона и молекула кислорода имеют близкие энергии ионизации, поэтому получение соединения с ионом O_2^+ позволило предположить, что возможно получение аналогичного соединения с ионом Xe^+ .

Система оценивания:

1.	За каждое из 15 веществ – по 0,5 балла (если у солей I – III неверно указан состав ионов – 0 баллов).	7,5 баллов
2.	Уравнения реакций – по 1 баллу	14 балла
3.	Верные степени окисления	0,5 балла
4.	Правильная геометрия каждой молекулы по 0,5 балла. Упоминание о трёхцентровой четырёхэлектронной связи – 0,5 балла	2 балла
5.	Верный ответ	1 балл
		ИТОГО: 25 баллов

Решение задачи 8 (Карнаухов Т. М., Долженко В.Д.)

1. Поскольку изотоп элемента **X** образуется при распаде ядер урана, он должен быть легче 238. Существует не так много радиоактивных элементов (не имеющих стабильных изотопов) легче урана. Многочисленные факты истории подсказывают, что элемент **X** – **технеций**. Если по довольно пространному описанию догадаться об этом тяжело, можно воспользоваться расчётами. При нагревании простого вещества в избытке кислорода образуется оксид.

Обозначив оксид **C** за X_2O_n , получим $\omega_X = \frac{2M_X}{2M_X + M_O n}$,

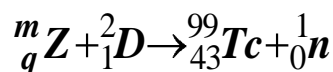
аналогично для хлорида $XC l_m$: $\omega_X = \frac{M_X}{M_X + M_{Cl} m}$

$M_X = \frac{\omega_X \cdot 15.999}{2(1 - \omega_X)} n = 14.129n$			$M_X = \frac{\omega_X \cdot 35.453}{1 - \omega_X} m = 24.729m$		
n	M _x	Оксид	n	M _x	Оксид
1	14.13	N ₂ O	5	70.65	Ga ₂ O ₅
2	28.26	SiO	6	84.77	
3	42.39		7	98.90	Tc₂O₇
4	56.52		8	113.0	CdO ₄
m	M _x	Хлорид	m	M _x	Хлорид
1	24.729	MgCl	1	24.729	MgCl
2	49.458		2	49.458	
3	74.187	AsCl ₃	3	74.187	AsCl ₃
4	98.916	TcCl₄	4	98.916	TcCl₄

Подходит только технеций, т.к. только он образует оксид **Tc₂O₇** и хлорид

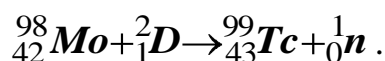
TcCl_4 , в которых массовые доли металла соответствует условию задачи.

Определим элемент **Z**. Для этого запишем уравнение ядерной реакции, в результате которой впервые был получен технеций. Согласно условию, в результате нее образуется наиболее распространённый изотоп, атомная масса которого может быть получена округлением табличной величины, т. е. ^{99}Tc :

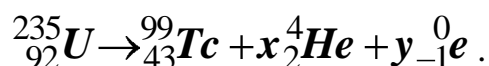


Из общего вида реакции получаем, что $m = 98$, $q = 42$. Это соответствует изотопу ^{98}Mo . Таким образом, элемент **Z** – **молибден**.

Уравнение ядерной реакции, осуществлённой Сегре и Перрье:



2. Обозначим за x число альфа-распадов, а за y – бета-распадов ядра ^{235}U . Суммарное уравнение ядерных реакций превращения ^{235}U в ^{99}Tc может быть записано как

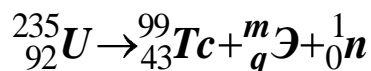


Масса меняется только за счет альфа-распадов: $x = (235 - 99) / 4 \Rightarrow x = 34$.

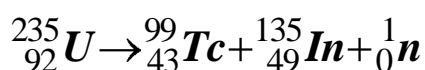
При альфа-распаде заряд ядра уменьшается на 2, а при бета-распаде увеличивается на 1: $92 - 2x + y = 43 \Rightarrow 24 + y = 43 \Rightarrow y = 19$.

Таким образом, ядро ^{235}U претерпевает **34** альфа-распада и **19** бета-распадов.

Определим изотоп, образующийся наряду с технецием при делении ^{235}U . Уравнение данной ядерной реакции в общем виде записывается как



откуда $m = 135$, $q = 49$. Таким образом, наряду с технецием в данной реакции образуется изотоп ^{135}In :



3. В п. 1 мы уже определили состав веществ **A** – Tc_2O_7 и **C** – TcCl_4 . Растворением высшего оксида технеция в КОН и водном растворе аммиака

образуются **F** – **KTcO₄** и **E** – **NH₄TcO₄**, соответственно. Фторид технеция **B** имеет молекулярное строение в газовой и твердой фазах и $kч = 6$, из чего можно заключить, что **B** – **TcF₆**. При взаимодействии **B** с NO образуется ионное соединение, причем к.ч. Tc при это мне изменяется. Увеличение массы при этом составляет:

$$\frac{\Delta m}{\nu_{TcF_6}} = \frac{0.2769 - 0.2427}{0.2427} (98.906 + 18.998 \cdot 6) = 30 \frac{г}{моль}, \quad \text{что соответствует}$$

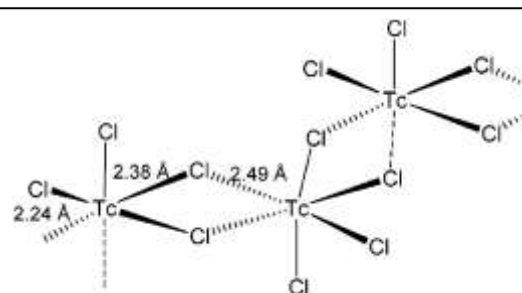
одной молекуле NO. Т.е. Состав **L** – **NO⁺[TcF₆⁻]**.

D получают при взаимодействии Cl₂ и Tc, взятых в мольном отношении

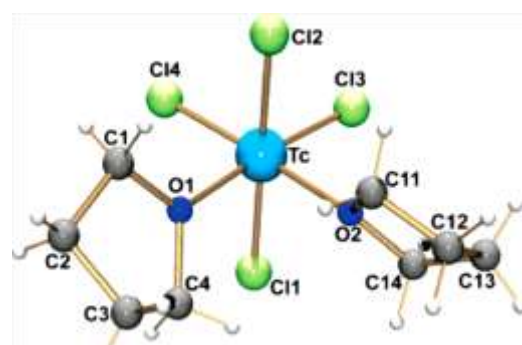
$$\frac{0.10}{70.906} : \frac{0.14}{98.906} = 1:1, \quad \text{что позволяет определить состав } \mathbf{D} - \mathbf{TcCl_2}.$$

C имеет полимерную структуру^(*) (см. рисунок), однако это соединение медленно растворяется в ТГФ при этом к.ч. остаётся равным 6, окислительно-восстановительных реакций в указанных условиях ожидать не приходится, значит **K** – **[TcCl₄(ТГФ)₂]^(*)** (см. рисунок).

XeF₆ взаимодействует с Tc₂O₇ в мольном отношении $\frac{0.3164}{245.278} : \frac{0.1332}{309.805} = 3:1$ при этом образуется соединение **M**, не содержащее Tc и содержащее 7.17% кислорода. В состав этого соединения могут входить кислород, фтор и ксенон: XeO_xF_y.



Фрагмент структуры TcCl₄



Структура [TcCl₄(ТГФ)₂]

$$\omega_O = \frac{x \cdot M_O}{M_{Xe} + x \cdot M_O + y \cdot M_F} \Rightarrow x = \frac{\omega_O}{(1 - \omega_O) M_O} M_{Xe} + y \cdot M_F \Rightarrow$$

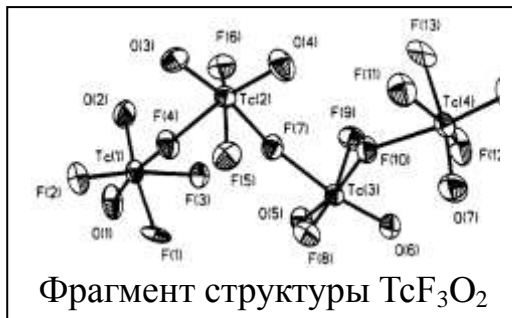
* A. Hagenbach, E. Yegen, U. Abram // *Inorg. Chem.* (2006) V.45, №18, pp. 7331-7333
DOI: 10.1021/ic060896u

$$x = \frac{0.0717}{(1 - 0.0717) \cdot 15.999} (131.29 + 18.998 y) = 0.6338 + 0.0917 y$$

y	x
1	0.72
2	0.82
3	0.91
4	1.00

Таким образом, **M** – **XeOF₄**.

Восстановление Tc в реакции с XeF₆ предполагать не приходится, значит между ними протекает простая обменная реакция и **I** – это оксофторид технеция. Его состав можно установить используя мольные отношения реагентов. В результате взаимодействия 3-х моль XeF₆ с 1-им молем Tc₂O₇ образуется 3 моль XeOF₄ при этом от Tc₂O₇ «отрывается» 3 кислорода и «высвобождается» 6 фторов, из чего следует состав **I** – **TcO₂F₃**^(*) (см. рисунок).



При взаимодействии XeF₆ с Tc₂O₇ в мольном отношении $\frac{0.5273}{245.278} : \frac{0.1332}{309.805} = 5:1$ образуется растворимая в HF соль. Т.е. 1 моль XeF₆ взаимодействует с 1 молем TcO₂F₃, окислительно-восстановительная реакция невозможна, к.ч. Tc в ионе, входящем в состав **J** равно 6. Присоединение фторид-иона к XeF₆ с образованием [XeF₇][–] маловероятно, кроме того, при этом должен образоваться катион [TcO₂F₂]⁺, в котором к.ч. технеция равно 4. Дальнейшее замещение кислорода TcF₃O₂ на фтор с образованием TcOF₅ противоречит утверждению, что образуется соль, значит **J** – [XeF₅⁺][TcO₂F₄[–]].

Про **G** и **H** известно, что они изоструктурны, образуются в результате восстановления (добавление иодида калия), в состав этих соединений наряду с технецием входят хлор и калий. При получении **G** йодид калия и KTCO₄ берут в

* Н.Р.А. Mercier, G.J. Schrobilgen // *Inorg. Chem.* (1993) V.32 , №2, pp 145–151

мольном отношении $\frac{0.74}{166.003} : \frac{0.3}{202.00} = 3:1$, что соответствует восстановлению

Tс до степени окисления +4. Вычислим отношение молярных масс **G** и **H**:

$$\frac{M_H}{M_G} = \frac{0.0787/0.75}{0.1} = 1.049(3). \text{ Предположим, что одним из зашифрованных}$$

соединений является K_2TcCl_6 , тогда молярная масса другого соединения $389.82 \cdot 1.049(3) = 409.05 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$ или $389.82/1.049(3) = 371.49 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$.

Так как соединения изоструктурные, различия возможны в катионе, но кроме K^+ и H^+ других катионов во втором пути синтеза **H** нет. Рассмотрим варианты с замещением катиона калия на H_3O^+ , $H_5O_2^+$:

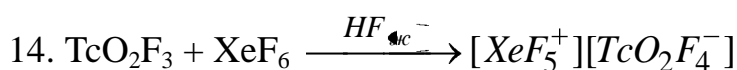
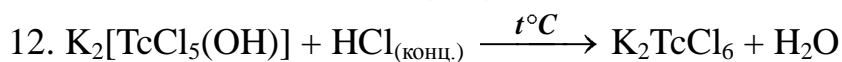
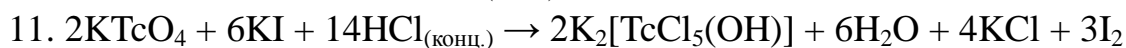
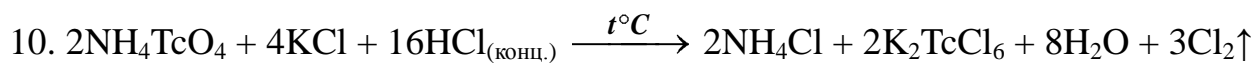
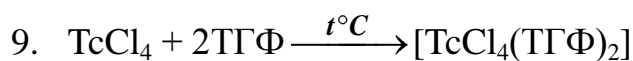
Вещество	$M, \frac{\text{г}}{\text{моль}}$	Вещество	$M, \frac{\text{г}}{\text{моль}}$
$(H_3O)K_2TcCl_6$	369.75	$(H_5O_2)K_2TcCl_6$	387.76
$(H_3O)_2TcCl_6$	330.65	$(H_5O_2)_2TcCl_6$	348.66

$(H_3O)K_2TcCl_6$ имеет близкое значение молярной массы, но тогда пришлось бы предположить, что при его перекристаллизации выпадает в осадок K_2TcCl_6 , хотя концентрация ионов калия в растворе при перекристаллизации ниже, чем в исходной реакционной смеси.

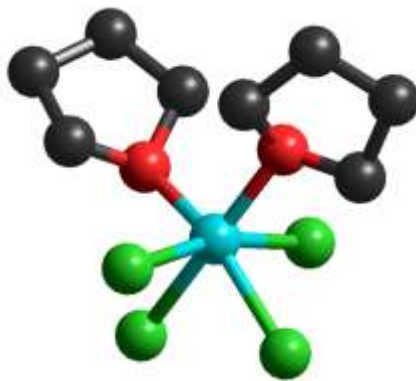
Другим возможным вариантом, объясняющим изоструктурность **G** и **H** является замещение хлорид-иона. Так как реакция протекает в воде, то единственным возможным анионом является гидроксид-анион. Действительно, $M(K_2[TcCl_5(OH)]) = 371.37 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$, тогда **G** – $K_2[TcCl_5(OH)]$, **H** – $K_2[TcCl_6]$.

Уравнения реакций:

- $4Tc + 7O_{2(\text{изб.})} \xrightarrow{450^\circ C} 2Tc_2O_7$
- $Tc_2O_7 + 2NH_3 + H_2O \rightarrow 2NH_4TcO_4$
- $Tc_2O_7 + 2KOH \rightarrow 2KTcO_4 + H_2O$
- $2NH_4TcO_4 + 7H_2 \xrightarrow{600^\circ C} 2NH_3 + 8H_2O + 2Tc$
- $Tc + 2Cl_{2(\text{изб.})} \xrightarrow{450^\circ C, p} TcCl_4$
- $Tc + Cl_2 \xrightarrow{450^\circ C} TcCl_2$
- $Tc + 3F_{2(\text{изб.})} \xrightarrow{400^\circ C, p} TcF_6$
- $TcF_6 + NO \rightarrow NO^+[TcF_6]^-$



4. Соединение $[\text{TcCl}_4(\text{TГФ})_2]$ имеет 2 изомера:



цис- $[\text{TcCl}_4(\text{TГФ})_2]$



транс- $[\text{TcCl}_4(\text{TГФ})_2]$

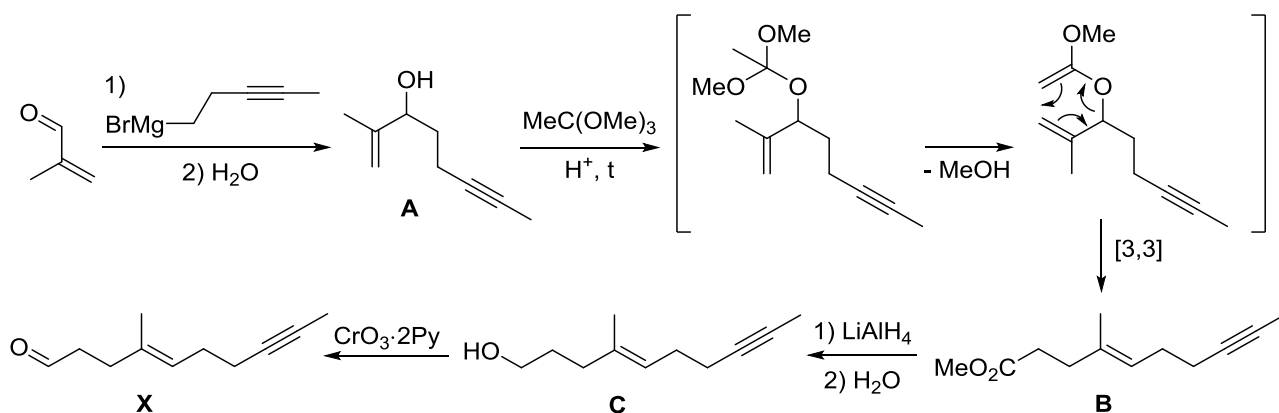
Система оценивания:

1	Элемент X – 1 балл, Z – 0.5 балла Уравнение реакции синтеза X – 0.5 балла	2 балла
2	Определение числа альфа- и бета-распадов – 1 балл Уравнение реакции распада ^{235}U – 0.5 балла	1.5 балла
3	Вещества A – M по 0.5 балла Уравнения реакций (14 шт) по 1 баллу	20.5 балл
4	Изомеры $[\text{TcCl}_4(\text{TГФ})_2]$	1 балл
		ИТОГО: 25 баллов

Органическая химия

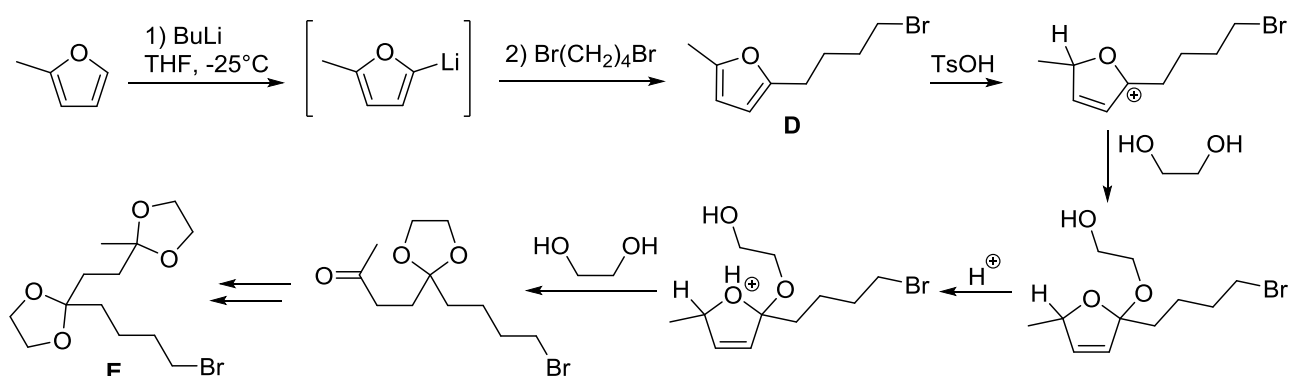
Решение задачи 1 (Андронов В.А.)

1. На первой стадии реактив Гриньяра присоединяется к карбонильной группе альдегида с образованием алкоголята, после нейтрализации которого получается спирт **A**. На следующей стадии спирт **A** взаимодействует с ортоэфиром уксусной кислоты. Протонирование ортоэфира приводит к отщеплению молекулы спирта с образованием относительно стабильного карбокатиона, который далее реагирует со спиртовой группой соединения **A**. Повторное протонирование и элиминирование молекулы метанола приводит к образованию молекулы, содержащей фрагмент аллилвинилового эфира, необходимый для протекания [3,3]–сигматропной перегруппировки (перегруппировка Кляйзена). Образовавшийся сложный эфир **B** при действии алюмогидрида лития восстанавливается до спирта **C**, который окисляется до альдегида **X** под действием комплекса триоксида хрома с пиридином. Структуру **X** можно написать, однако, и без знания этих реакций, поскольку в условии дано систематическое название этого соединения. Поскольку **X** получен окислением соединения **C**, можно сделать вывод, что **C** – соответствующий спирт, который получен восстановлением соединения **B**, для которого в условии дана брутто-формула, из анализа которой следует вывод, что это – метиловый эфир соответствующей кислоты.

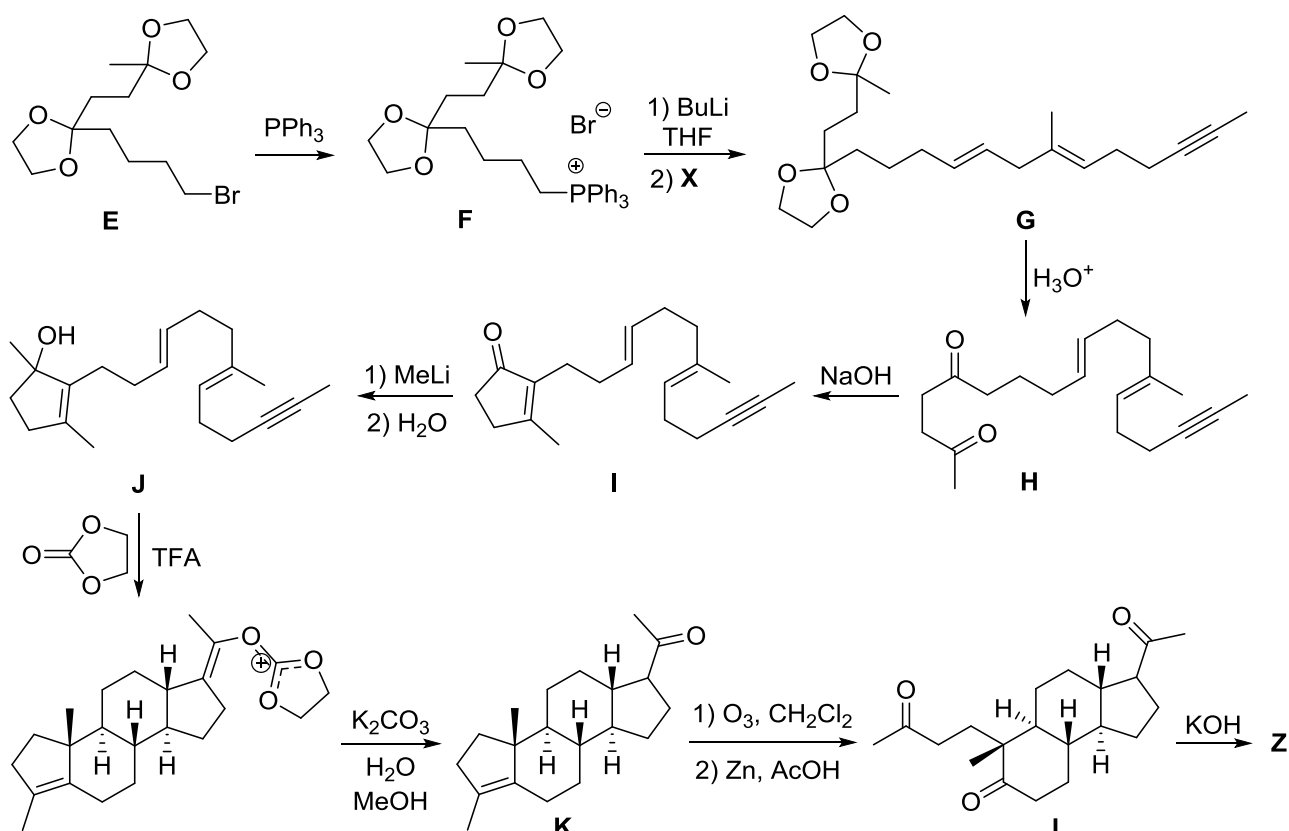


2. Вторая цепочка начинается с реакции 2-метилфурана с бутиллитием. Поскольку катион лития координируется по атому кислорода фурана,

депротонирование протекает по α -положению; в результате образуется 5-метил-2-фуриллитий. Он реагирует с 1,4-дибромбутаном по механизму S_N2 с образованием 2-(4-бромобутил)-5-метилфурана (**D**). То, что в реакцию замещения вступает только один атом брома, явно следует из брутто-формулы соединения **E**. Из этой формулы следует также, что **D** реагирует с двумя молекулами этиленгликоля (13 атомов углерода и 4 атома кислорода). Известно, что фуран может гидролизаться с образованием 1,4-дикетона. В данном случае обе скрытые карбонильные группы фуранового цикла в кислой среде реагируют с этиленгликолем с образованием соответствующего дикетала.



Образовавшийся бромид **E** вступает в реакцию с трифенилфосфином с образованием фосфониевой соли **F**, которая вступает в реакцию Виттига с альдегидом **X** с образованием соединения **G**, содержащего две двойные связи C=C. При действии кислоты разрушается ацетальная защита и освобождаются карбонильные группы. Брутто-формула **H** подтверждает строение этого продукта. Его обработка щелочью вызывает альдольно-кетоновую конденсацию с образованием циклопентенона **I**. Какие именно атомы в ней участвуют, можно понять по открытой структуре промежуточного соединения. Далее MeLi присоединяется к карбонильной группе. На следующей стадии происходит карбокатионная циклизация, когда катион, образующийся при протонировании спиртовой группы в **J**, атакует двойную связь C=C, новый катион атакует следующую C=C связь и т.д. Далее происходит гидролиз катионного интермедиата до кетона. На следующей стадии идет озонирование с последующим восстановительным расщеплением. Завершает синтез внутримолекулярная альдольно-кетоновая конденсация.

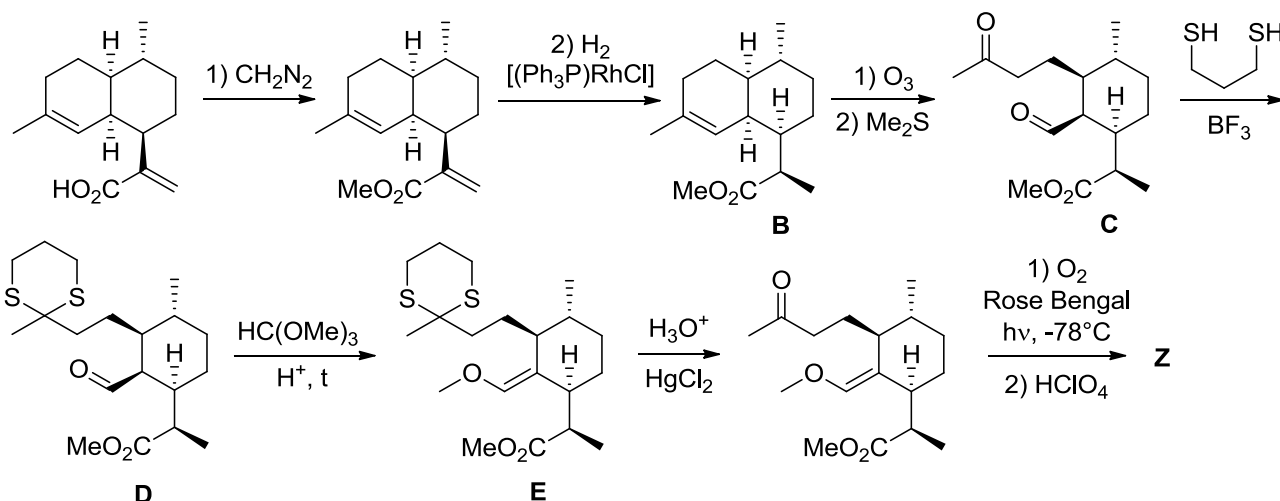
**Система оценивания:**

1.	Структурные формулы A–C – по 2 балла, структурная формула X – 1 балл	7 баллов
2.	Структурные формулы D–L – по 2 балла.	18 баллов
	ИТОГО:	25 баллов

Решение задачи 2 (Зима А.М.)

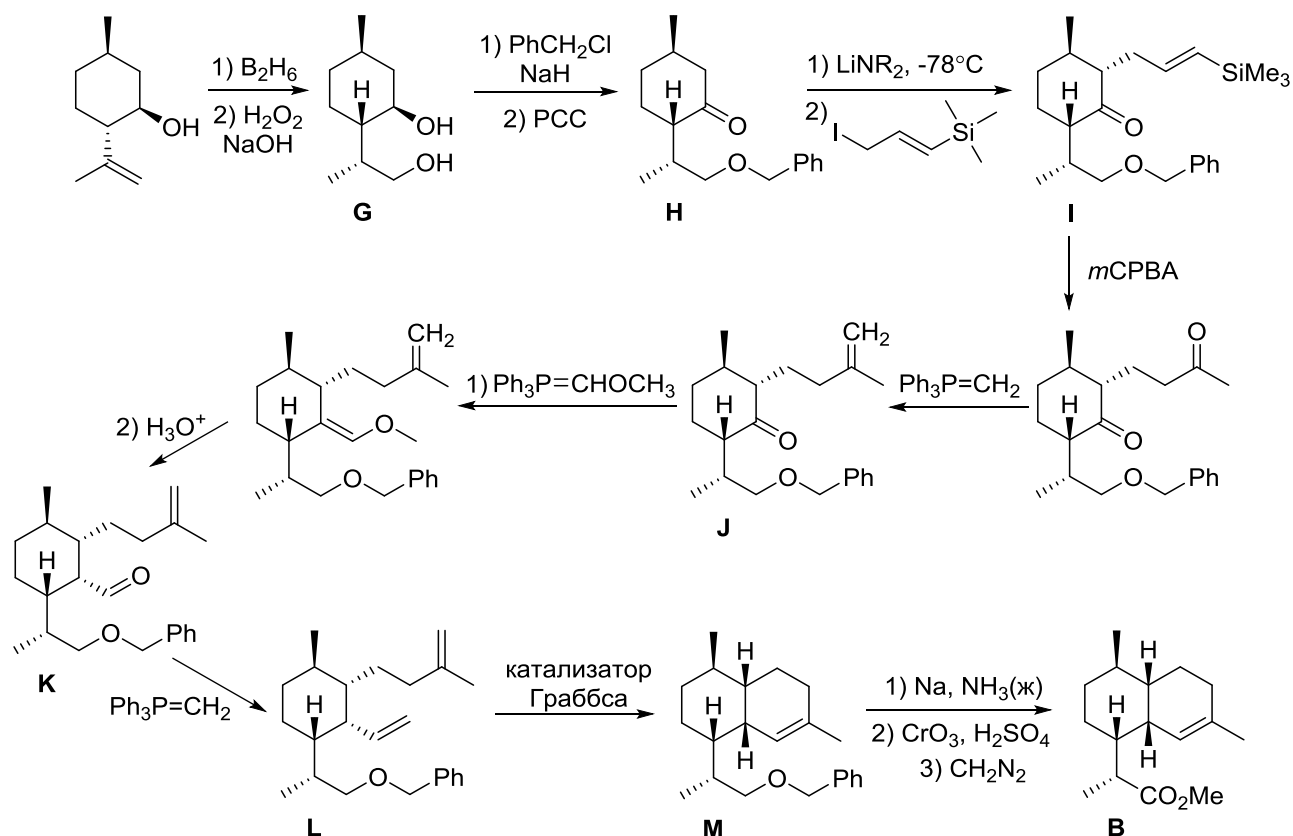
1. Структуры всех интермедиатов первой цепочки можно установить, рассматривая открытую структуру соединения **F**, прямого предшественника артемизинина. На первой стадии цепочки происходит метилирование карбоксильной группы артемизининовой кислоты под действием CH_2N_2 с последующим селективным гидрированием стерически наиболее доступной двойной связи на катализаторе Уилкинсона. Затем полученный продукт **B** подвергается озонолизу с последующей восстановительной обработкой диметилсульфидом, которая используется для получения альдегидов и кетонов. Добавление 1,3-пропандитиола к **C** используется для защиты карбонильной

группы и может привести к образованию тиацетала или тиокетала. Поскольку кетогруппа остается в **F**, она не вступала в реакцию на следующей стадии. Следовательно, был получен именно тиокеталь. Триметилловый эфир ортомуравьиной кислоты в условиях кислотного катализа вначале дает ацеталь, который отщепляет метанол с образованием простого эфира енола. Раствор хлорида ртути(II) необходим для гидролиза тиокетала. Гидролиз проводят в очень мягких условиях, чтобы не расщепить эфир енола. На заключительной стадии синтеза происходит окисление **F** синглетным кислородом, генерируемым при облучении в присутствии красителя Rose Bengal при пониженной температуре, что после гидролиза хлорной кислотой дает артемизинин (**Z**).



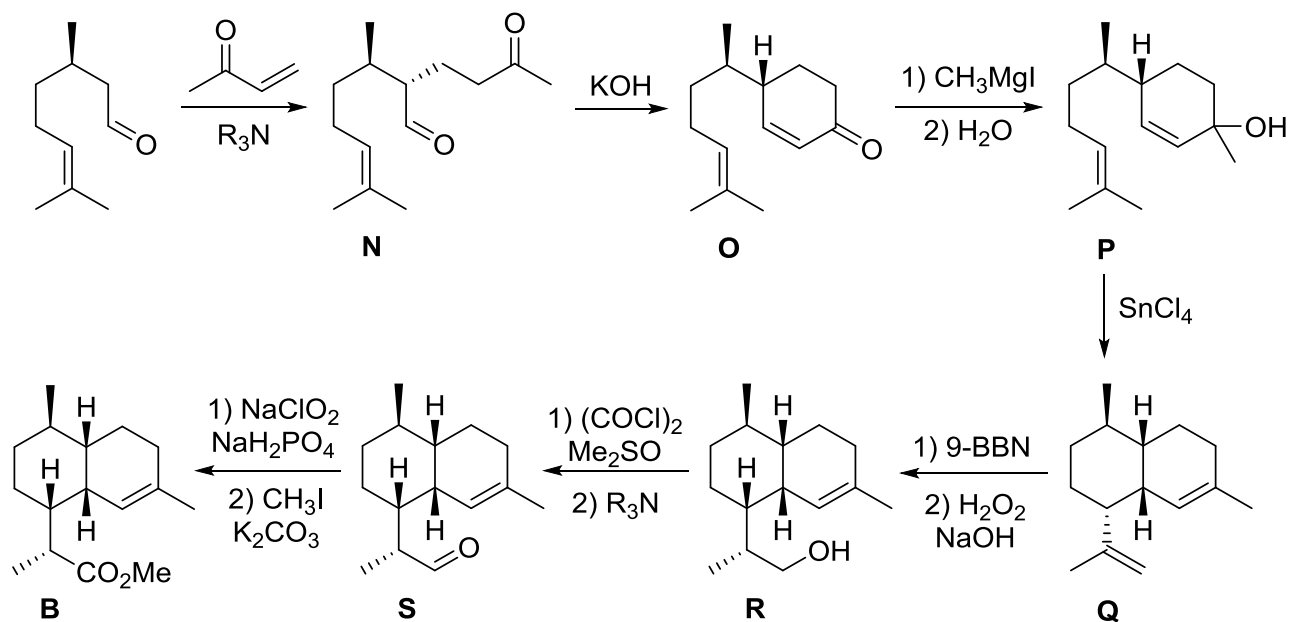
2. Рассмотрим схему получения **B** из изопулегола. Первая стадия данного превращения представляет собой гидроборирование с последующим окислением борана действием H_2O_2 . Такой вариант гидратации алкена даёт продукт против правила Марковникова, что позволяет получить первичный спирт **G**. Далее селективно бензилируется первичный спирт (что хорошо видно из ближайшей открытой структурной формулы), после чего вторичный спирт окисляется хлорохроматом пиридиния до кетона **H**. Полученный кетон под действием сильного основания (диалкиламида лития) депротонируется по более доступной метиленовой группе, а енолят-ион алкилируется, превращаясь в **I**. Окислитель *m*-CPBA вначале приводит к образованию эпоксида, который *in situ* превращается в дикетон, приведенный на схеме в условии. Три последующие

стадии представляют собой реакции Виттига (в качестве реагентов приведены илиды фосфора, хотя реально используются соответствующие фосфониевые соли и основания). В ходе превращения **J** в **K** образуется эфир енола, гидролиз которого даёт новое карбонильное соединение, которое вступает в следующую реакцию Виттига. Превращение **L** в **M** представляет собой образование шестичленного цикла по реакции метатезиса алкенов под действием катализатора Граббса. Эта реакция неоднократно встречалась в комплектах заданий Заключительного этапа. Кроме того, установить это превращение помогает структура соединения **B**, легко устанавливаемая при анализе первой цепочки. На последней стадии синтеза **B** происходит последовательное снятие бензильной защитной группы, окисление спирта до кислоты реактивом Джонса и метилирование кислоты диазометаном.



Во второй части цепочки приведен синтез **B** из цитронеллала. На первой стадии енолят-ион цитронеллала присоединяется по Михаэлю к β -атому углерода винилметилкетона с образованием продукта **N**, содержащего две карбонильные группы. Далее под действием щелочи происходит

внутримолекулярная альдольная конденсация, приводящая к образованию шестичленного цикла. Поскольку на следующей стадии полученный продукт **O** вступает в реакцию Гриньяра, то можно сделать вывод, что речь идет о ненасыщенном кетоне. Причем реактив Гриньяра в данном случае присоединяется по типу 1,2-присоединения к кетогруппе, что хорошо видно из положения метила в продукте **B**. В результате после нейтрализации образуется ненасыщенный спирт **P**. Следующий фрагмент цепочки удобно анализировать с конца, то есть с соединений **R** и **S**. Хлорит натрия является окисляющим реагентом и приводит к образованию карбоксильной группы, следовательно, вещество **S** должно содержать карбонильную или гидроксильную группу. Но поскольку из предыдущих стадий видно, что полученное по реакции гидроборирования соединение **R** является спиртом, то остается единственный разумный вариант для **S** – альдегид. Он был получен в результате окисления по Сверну (оксалилхлорид и DMSO) вещества **R**. Спирт в свою очередь образовался в результате гидратации наименее замещенной двойной связи (поскольку используется пространственно затрудненный 9-борабицикло[3.3.1]нонан) против правила Марковникова, значит, исходное соединение **Q** содержит концевую двойную связь. Отсутствие гидроксильной группы в **Q**, а также степень его ненасыщенности можно определить из брутто-формулы, приведенной в условии. Стадия превращения **P** в **Q** под действием хлорида олова(IV) представляет собой катализируемую кислотой циклизацию, протекающую через образование аллильного катиона, полученного путем отщепления молекулы воды от протонированного **P**. Однако полностью расшифровать схему можно, даже не прибегая к использованию стадии превращения **P** в **Q**.

**Система оценивания:**

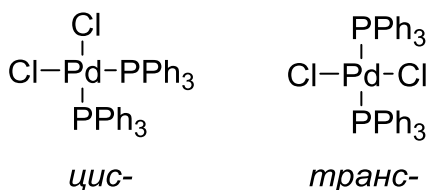
1.	Структурная формула B – 1 балл. Структурные формулы C–E – по 1.5 балла.	5.5 балла
2.	Структурные формулы G–S – по 1.5 балла	19.5 балла
		ИТОГО: 25 баллов

Решение задачи 3 (Плодухин А.Ю.)

1. Определим галогенид **Q**. Его формулу можно представить, как MeHal_n , где $n=1,2,3...$ Зная массовую долю металла, её можно выразить, используя приведенную ниже формулу: _____ . Отсюда получаем:

. Решая это соотношение, приходим к выводу, что $n = 2$, Hal – хлор ($M = 35.453$), а металл – палладий ($M = 106.42$). Тогда молекулярная масса соли **Z** равна $106.42 \cdot n / 0.3617 = 294 \cdot n$ г/моль, где n – число атомов палладия в **Z**. При совместной кристаллизации PdCl_2 и другого хлорида образуется комплексная соль типа $\text{M}_m\text{Pd}_n\text{Cl}_p$. При $n = 1$ на m атомов второго металла и p атомов хлора приходится примерно 187.8 г/моль. Единственным возможным решением является $p = 4$, $m = 2$, M – натрий, то есть **Z** – Na_2PdCl_4 . Молекулярная масса комплекса с трифенилфосфином ($M \approx 262.3$) равна $106.42 \cdot n / 0.1516 = 702 \cdot n$. Эта масса соответствует комплексу $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$.

Комплексы палладия имеют квадратно-планарную геометрию. Для комплекса $\text{PdL}_2\text{L}'_2$ возможно два изомера с *цис*- и *транс*-расположением одинаковых лигандов.

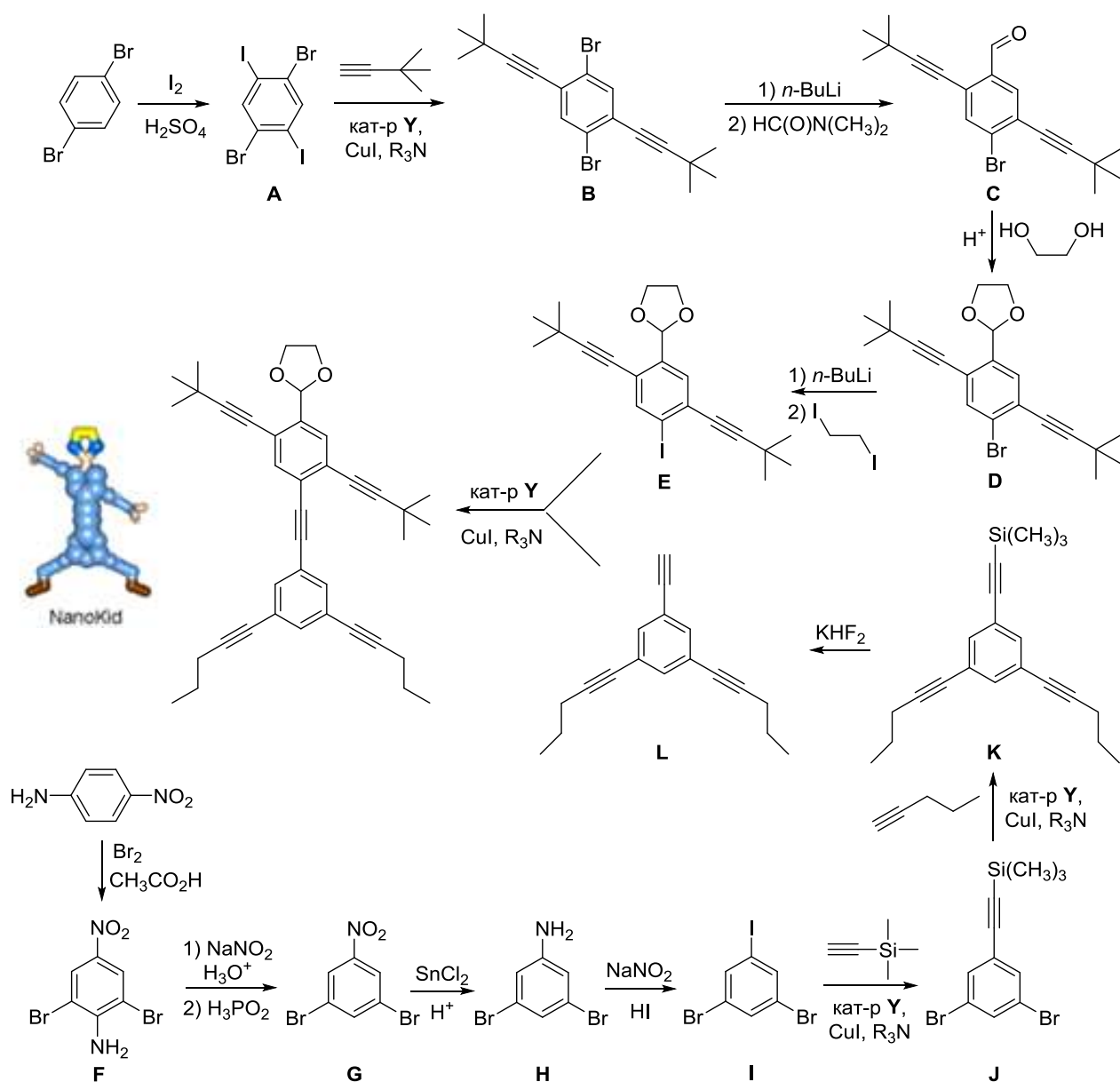


2. Первая стадия – иодирование *пара*-бромбензола ($\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$) приводит к **A**. Превращение **A** в **B** – реакция Соногаширы. Соединение **B** имеет брутто-формулу $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{Br}_2$. Отсюда можно сделать вывод, что соединение **A** содержит два атома иода, которые замещаются алкином (C_6H_{10}) в ходе реакции Соногаширы. Таким образом, арилиодиды вступают в реакцию кросс-сочетания быстрее, чем арилбромиды. Вывод о положении в бензольном цикле атомов иода (а следовательно, и ацетиленовых групп) можно сделать, исходя из правил ориентации в реакциях электрофильного замещения (*орто*-/*пара*-ориентация атомами галогена) с учетом стерических эффектов (предпочтительная атака по более доступному *пара*-положению по отношению к первому введённому атому иода). Кроме того, этот вывод подтверждается схематическим изображением «нанорёбёнка».

Превращение **B** в **C** – реакция формилирования (обмен одного атома брома на литий и реакция ариллитиевого соединения с *N,N*-диметилформамидом), что подтверждается брутто-формулами **B** и **C**. Превращение **C** в **D** – реакция образования циклического ацеталя (стандартная реакция для защиты альдегидной группы в органическом синтезе действием этиленгликоля). Далее – обмен брома на литий и превращение ариллитиевого соединения в арилиодид (что явно следует из брутто-формулы **E**).

Бромирование *пара*-нитроанилина в уксусной кислоте приводит к 2,6-дибром-4-нитроанилину, что подтверждается брутто-формулой **G**. Из этой формулы следует также, что на следующей стадии нитрогруппа замещается на атом водорода. Это превращение протекает через образование соли диазония с

последующим замещением группы $-\text{N}_2^+$ на гидрид-ион из фосфорноватистой кислоты. При обработке нитробензола **G** хлоридом олова(II) происходит его восстановление до анилина **H**, который через диазониевую соль превращали в соответствующий иодид. Далее дважды повторяется реакция Соногаширы. Вначале в реакцию вступает иодид, потом фрагменты арилбромида. Под действием KHF_2 происходит удаление силильной группы с образованием углеводорода **L**, чья брутто-формула соответствует тризамещённому бензольному циклу, содержащему два фрагмента пентина (C_5H_7) и один этинила (C_2H). Синтез «нанорёбёнка» завершает соединение его «верхней» и «нижней» половинок с помощью реакции Соногаширы.



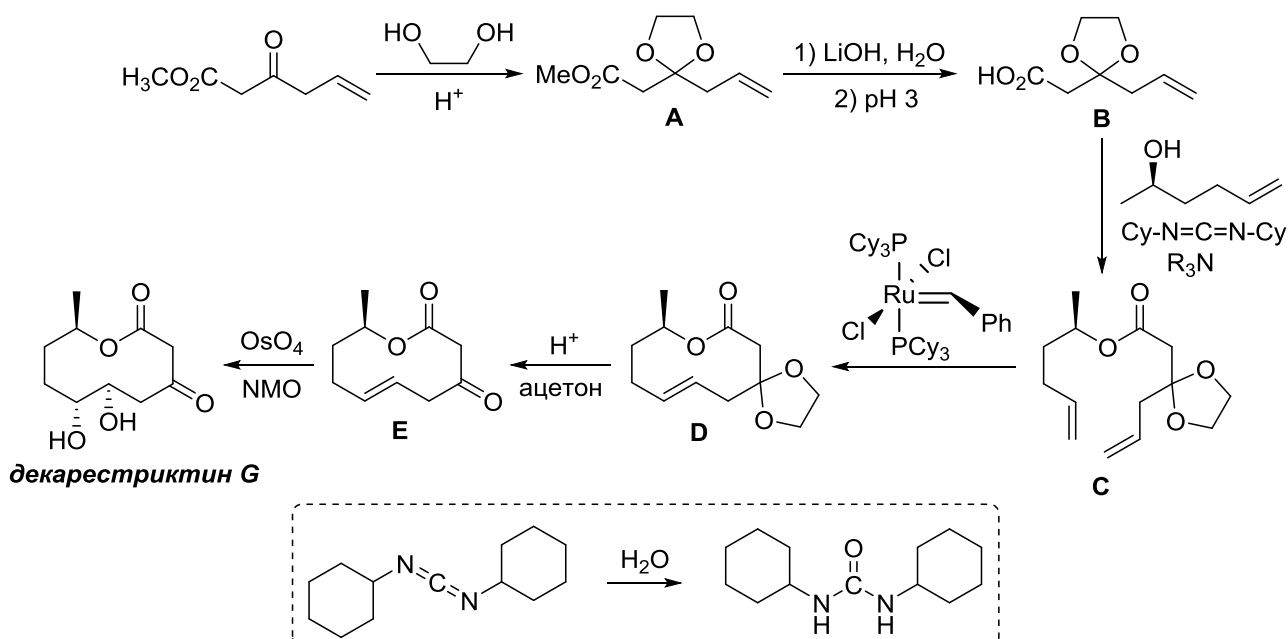
Система оценивания:

1.	Молекулярные формулы Q, R, Y, Z – по 1 баллу. Структурная формула комплекса Y (один из двух возможных вариантов) – 1 балл.	5 баллов
2.	Структурные формулы A–L – по 1.5 балла; структурная формула «нанорёбёнка» (N) – 2 балла	20 баллов
	ИТОГО:	25 баллов

Решение задачи 4 (Сальников О.Г.)

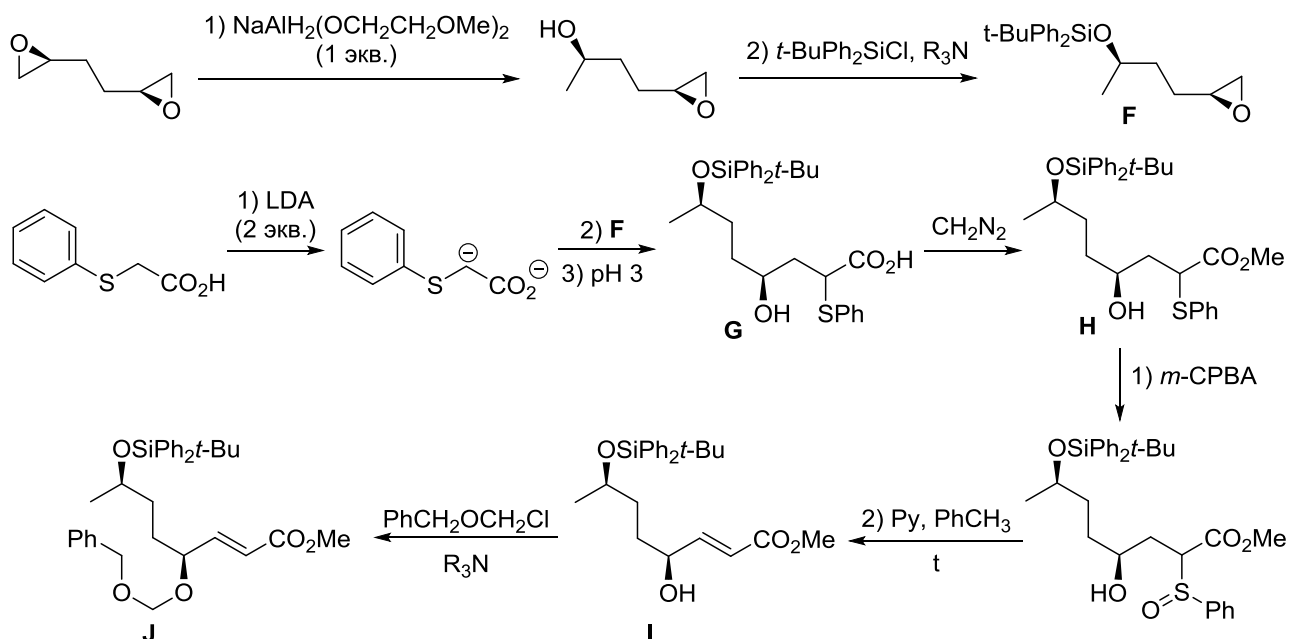
1. Исходное соединение имеет брутто-формулу $C_7H_{10}O_3$, а соединение **B** – $C_8H_{12}O_4$. При этом понятно, что стадия образования **B** представляет собой гидролиз сложноэфирной группы. Значит, на стадии образования **A** в молекулу вводится 2 атома углерода, 4 атома водорода и 1 атом кислорода. Легко сделать вывод, что на этой стадии карбонильная группа исходного соединения реагирует с этиленгликолем с образованием кетала (защита кето-группы). Затем кислота **B** реагирует с (*R*)-гекс-5-ен-2-олом в присутствии дициклогексилкарбодиимида (конденсирующий агент, см. условие) с образованием сложного эфира **C**, имеющего брутто-формулу $C_{14}H_{22}O_4$. Превращение **C** в **D** сопровождается отщеплением 2 атомов углерода и 4 атомов водорода. Кроме того, только на этой стадии возможно образование цикла (по условию, декарестриктин **G** – 10-членный лактон). Можно предположить, что на этой стадии два алкеновых фрагмента молекулы **C** взаимодействуют между собой с отщеплением этилена и формированием новой связи $C=C$, что приводит к образованию 10-членного цикла. Действительно, используемый реагент уже не раз встречался в задачах Всероссийской олимпиады, посвящённых метатезису алкенов. Действием кислоты в присутствии ацетона снимают кетальную защиту в соединении **D** (выделяющийся при этом этиленгликоль образует кеталь с ацетоном), а затем дигидроксилируют $C=C$ связь с помощью OsO_4 и *N*-метилморфолин-*N*-оксида (стереохимия в конечном продукте и в интермедиатах **C–E** не оценивается). При связывании карбодиимидом

молекулы воды атом кислорода присоединяется к несущему положительный заряд атому углерода, а атомы водорода – к двум атомам азота, образуя дициклогексилмочевину.

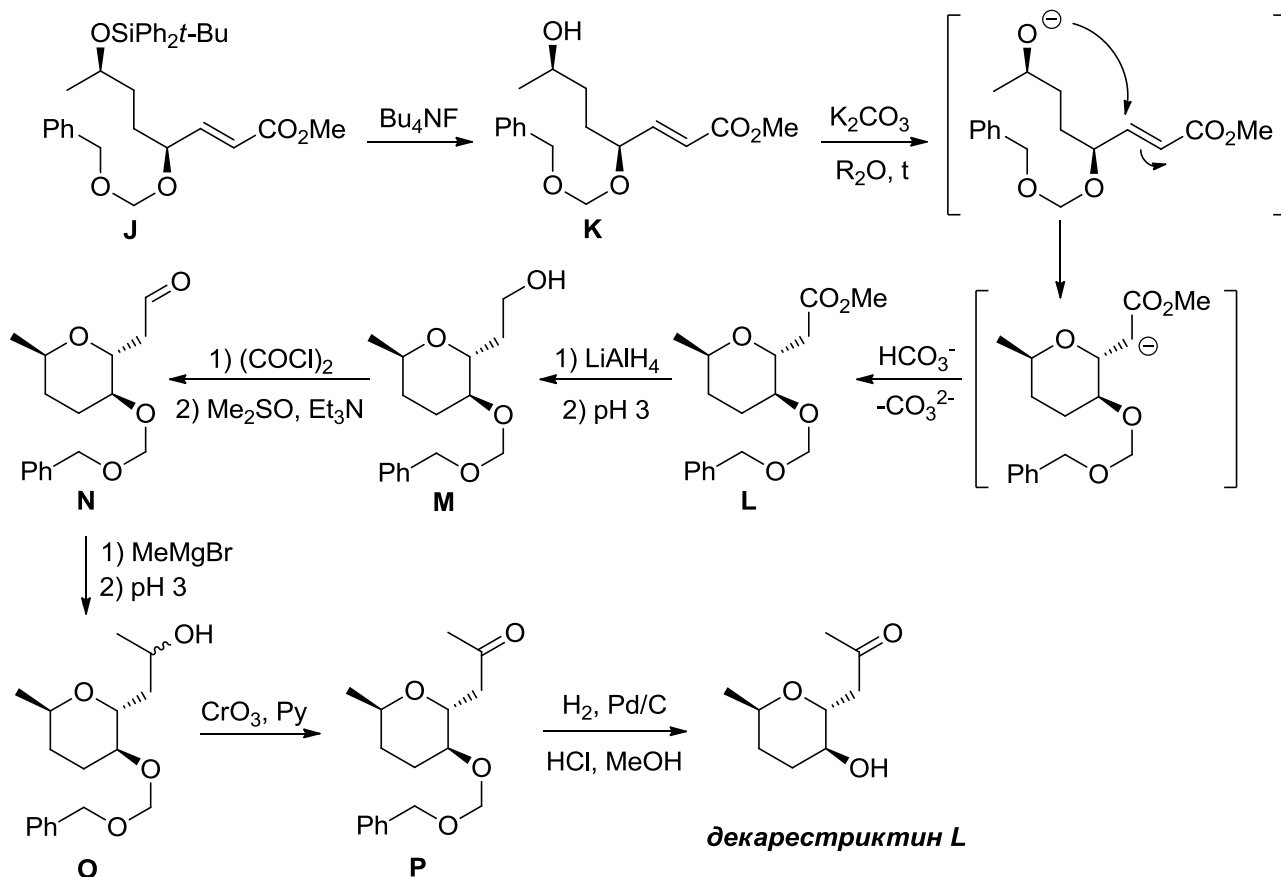


2. На первой стадии синтеза декарестриктина L на 1,2,5,6-диэпоксигексан действуют одним эквивалентом $\text{NaAlH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2$ (торговые названия этого реагента Red-Al или Vitride). Это замещённый алюмогидрид, поэтому он должен обладать восстановительными свойствами. Он восстанавливает одну из двух эпоксидных групп до спиртовой. Реакция протекает по механизму, родственному механизму $\text{S}_{\text{N}}2$, то есть гидрид-ион атакует менее замещённый атом углерода. Получившийся вторичный спирт защищают *трет*-бутилдифенилсилилхлоридом (TBDPSCl). На следующей стадии эпокси-группу продукта F раскрывают дианионом, образующимся из (фенилтио)уксусной кислоты при действии сильного основания диизопропиламида лития (LDA). Эта реакция также идёт по механизму $\text{S}_{\text{N}}2$, то есть нуклеофил атакует менее замещённый атом углерода эпоксида. Подкисление реакционной смеси приводит к образованию гидроксикислоты G, карбоксильная группа которой далее метилируется диазومتаном CH_2N_2 . На следующей стадии сульфид H окисляют до сульфоксида с помощью *мета*-хлорнадбензойной кислоты (*m*-CPBA). При нагревании происходит элиминирование сульфеновой кислоты с

образованием ненасыщенного сложного эфира **I**. Последующее алкилирование гидроксигруппы бензилоксиметилхлоридом (BOMCl) даёт соединение **J**.



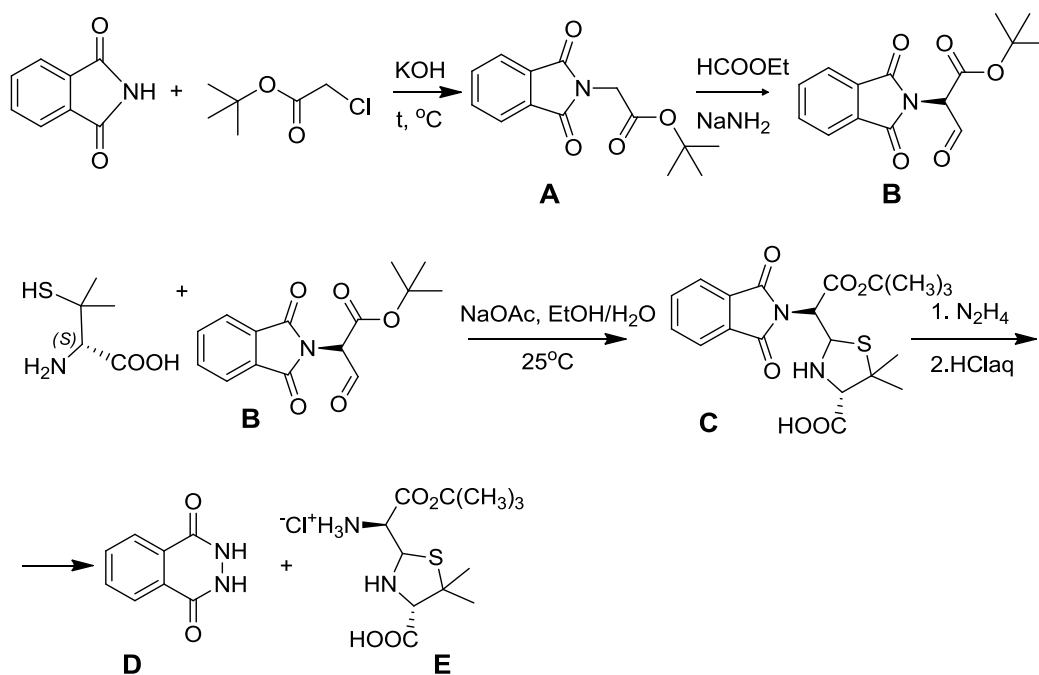
Снятие силильной защиты с помощью фторида тетрабутиламмония позволяет получить спирт **K**, который при действии основания вступает во внутримолекулярную реакцию присоединения по Михаэлю. При этом образуется второй цикл (первый – бензольное кольцо). На следующей стадии сложноэфирную группу восстанавливают алюмогидридом лития. Образующийся при этом первичный спирт **M** окисляют по Сверну. Затем из альдегида **N** присоединением метилмагнийбромиды получают вторичный спирт **O**, окисление которого системой CrO_3 –пиридин даёт кетон **P**. На последней стадии синтеза снимают защитную группу восстановлением водородом на палладиевом катализаторе в кислой среде (водород восстанавливает бензильную группу до толуола и спирта, а кислота гидролизует образующийся при этом полуацеталь). Приведённая брутто-формула помогает дать правильный ответ.

**Система оценивания:**

1.	Структурные формулы А–Е и декарестриктина Г – по 1 баллу. Структурная формула продукта, образующегося из $\text{Cu-N}\equiv\text{C}\equiv\text{N-Cu}$ – 1 балл	7 баллов
2.	Структурные формулы Ф–Р и декарестриктина Л – по 1.5 балла	18 баллов
	ИТОГО:	25 баллов

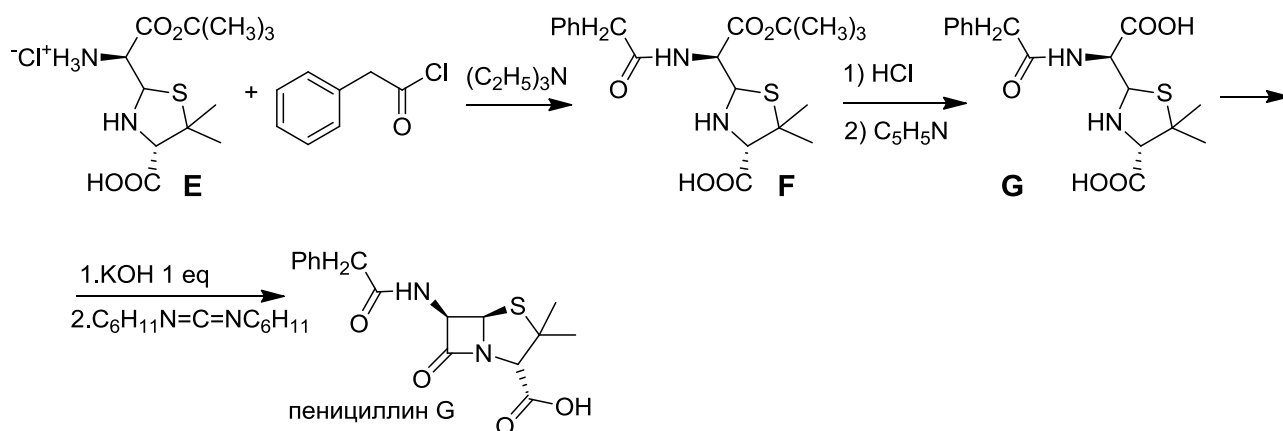
*Химия и жизнь***Решение задачи 1 (Родкина Н.В., Бачева А.В.)**

1. Конденсация фталимида с т-бутилхлорацетатом (синтез Габриэля) дает вещество **A**, а его обработка амидом натрия в этилформиате приводит к формилированию активной метиленовой группы (конденсация Кляйзена) и получается т-бутиловый эфир 2-фталимидо-β-оксoproпионовой кислоты (вещество **B**).

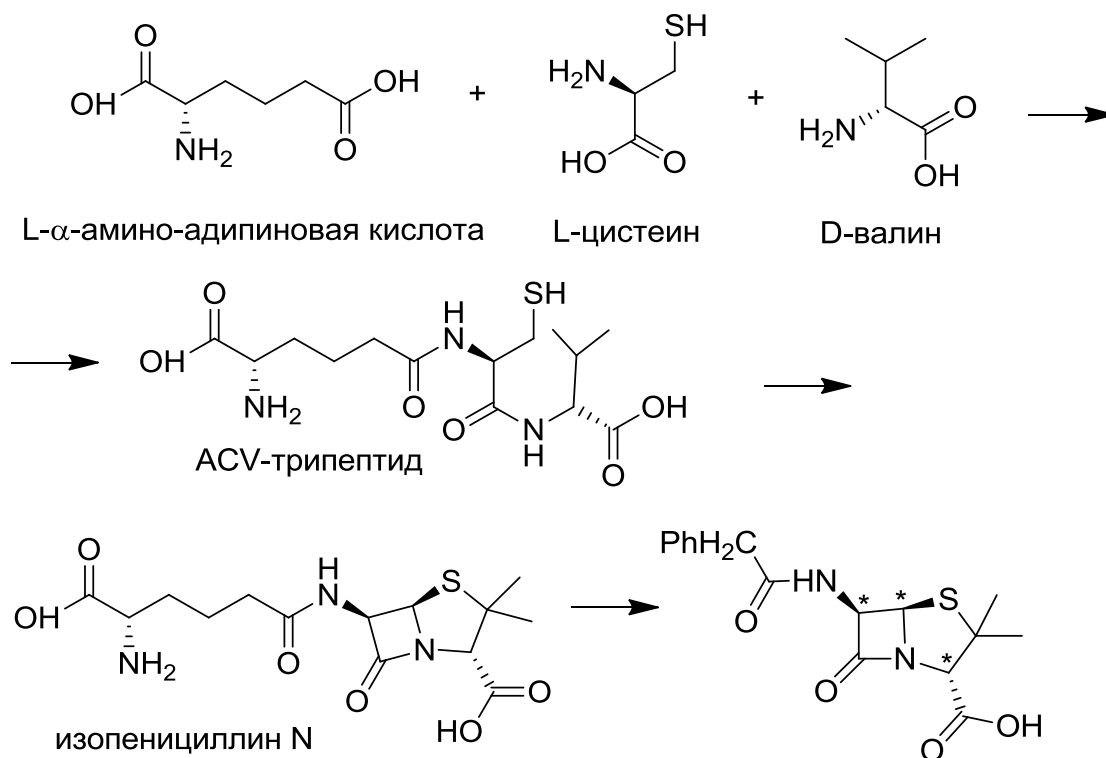


При конденсации альдегидов с 1,2-аминотиолами получают тиазолидины. С использованием соответствующим образом защищенного производного формилглицина **B** и D-пеницилламина получается пенициллоиновая кислота **C**, содержащая защитную группу. Фталимидную группу удаляют действием гидразина, образовавшийся амин **E** ацилируют фенилацетилхлоридом, получая вещество **F**, после чего защитную трет-бутильную сложноэфирную функцию удаляют обработкой безводным хлоридом водорода. Получающуюся дикарбоновую кислоту **G** обрабатывали 1 экв KOH, получая калиевую соль по более сильной карбоксигруппе, которая находится рядом с иминогруппой, входящей в состав цикла. Такая соль служит удобной защитной группой при реакции, в которой происходит образование β-

лактамного цикла при действии дициклогексилкарбодиимида с образованием пенициллина G.



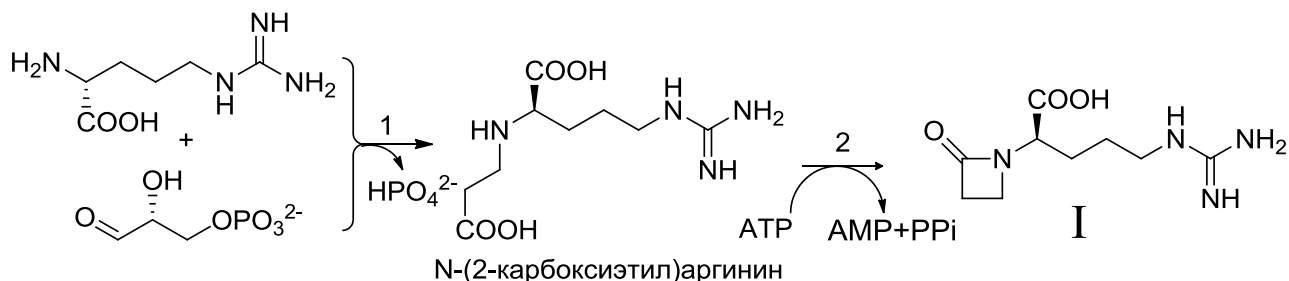
2. Структура ACV-трипептида, изопенициллина N и хиральные центры в структуре пенициллина G приведены на схеме:



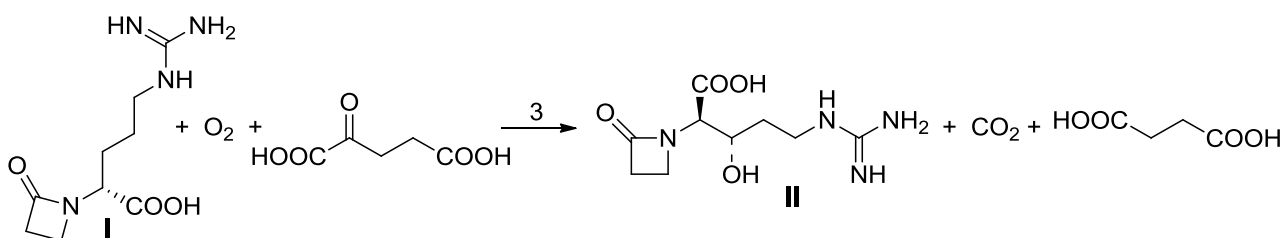
3. Поскольку этот атом должен атаковать гидролизуемую связь, это нуклеофил. Лучший нуклеофил входящий в состав аминокислот –ОН группа серина или треонина, то есть атом – кислород. –SH группа цистеина тоже может принимать участие в гидролизе, тогда атом – сера. Принимаются оба ответа.

4. Аргинин реагирует с глицеральдегид-3-фосфатом, давая N-карбоксиэтил

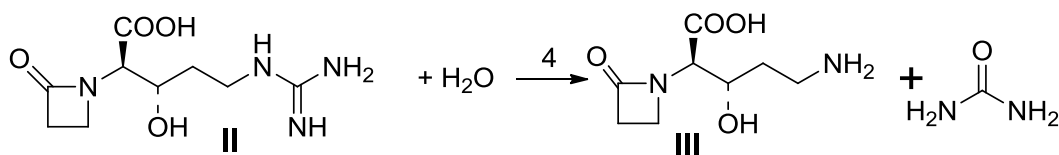
аргинин, в котором на следующей стадии образуется внутренний амид, или другими словами, β -лактамный цикл, под действием синтетазы (вещество **I**). Фермент в данном случае формально отнимает воду, используя ее для гидролиза АТР.



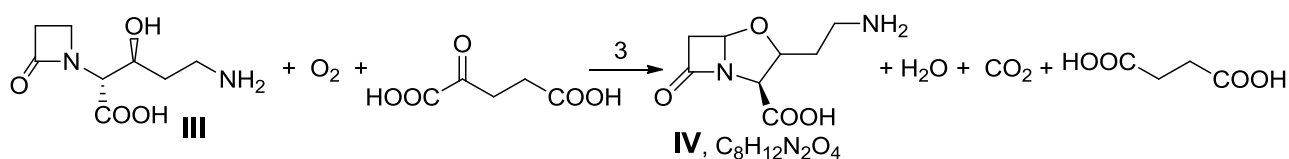
Дезоксигуанидинопроклаваминовая кислота (вещество **I**) под действием клаваминат-синтазы реагирует с 2-кетоглутаратом в присутствии кислорода, и превращается в гуанидинопроклаваминовую кислоту (вещество **II**). Гидроксирование происходит по соседнему с карбоксильной группой атому углерода. Догадаться, что получается спирт, а не кетон можно, посчитав атомы водорода в исходном и конечном веществе.



На следующей стадии происходит гидролиз гуанидо-функции до амина под действием амидиногидролазы с образованием проклаваминовой кислоты (вещество **III**).

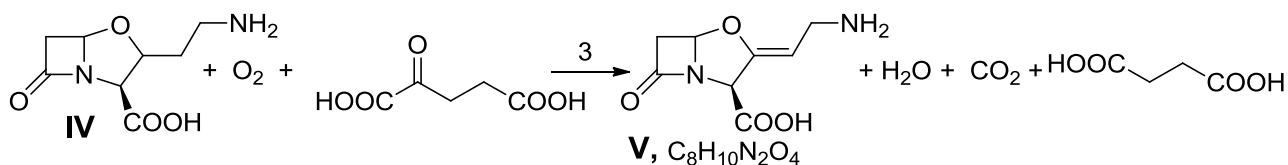


Далее проклаваминовая кислота окисляется с замыканием второго цикла и образованием дигидропроклаваминовой кислоты (вещество **IV**)

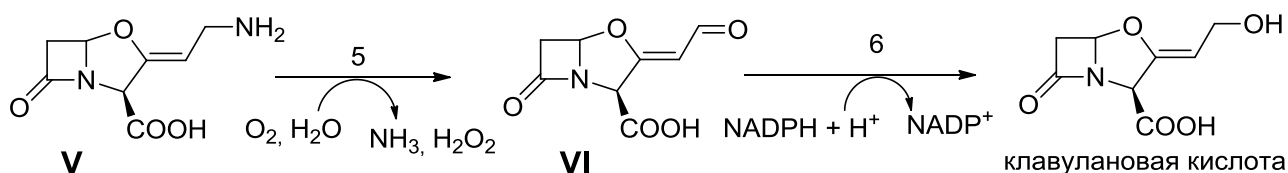


Затем образуется клаваминовая кислота (вещество **V**), сравнив состав веществ

IV и **V**, можно догадаться о наличии двойной связи в продукте, а положение двойной связи можно определить, посмотрев на конечный продукт, клавулановую кислоту:



На следующей стадии из аминогруппы образуется альдегидная, и получается клавальдегид (вещество **VI**). Об образовании альдегидной функции можно судить по составу реагентов и побочных продуктов, которые изображены под стрелкой. И на последней стадии происходит восстановление альдегида до спирта и получение клавулановой кислоты:



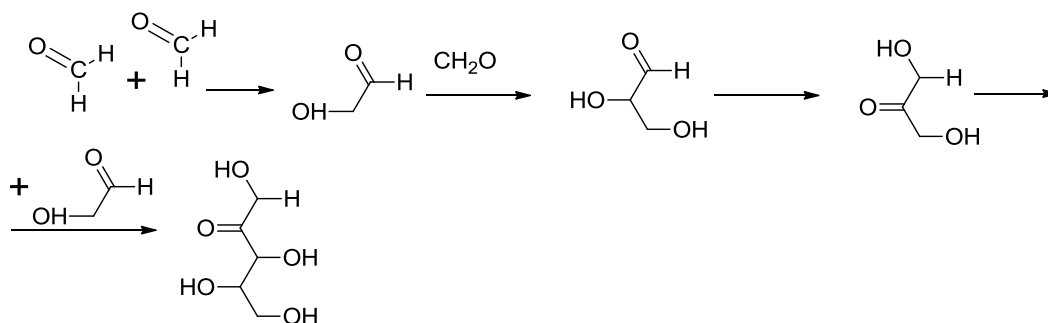
Система оценивания:

1	Структурные формулы веществ А-Г и пенициллина G (8 формул) по 2 балла	16 баллов
2	Структура ACV-трипептида 1 балл, указание трех хиральных центров пенициллина G 1 балл	2 балла
3	Указание атома кислорода или серы	1 балл
4	Структурные формулы веществ I-VI (6 формул) по 1 баллу	6 баллов
ИТОГО: 25 баллов		

Решение задачи 2 (Дихтяр Ю.Ю.)

Задание 1

Формозная реакция Бутлерова (до пятичленного сахара) приведена на схеме ниже:



Задание 2

Расшифровка веществ по их названиям происходит по следующему принципу:

Вещество (7) – цианоацетилен – наталкивает на мысль о том, что в веществе должна быть одновременно тройная связь с двумя углеродами и цианогруппа. Брутто-формула данного соединения позволяет точно установить строение и подтвердить догадку.

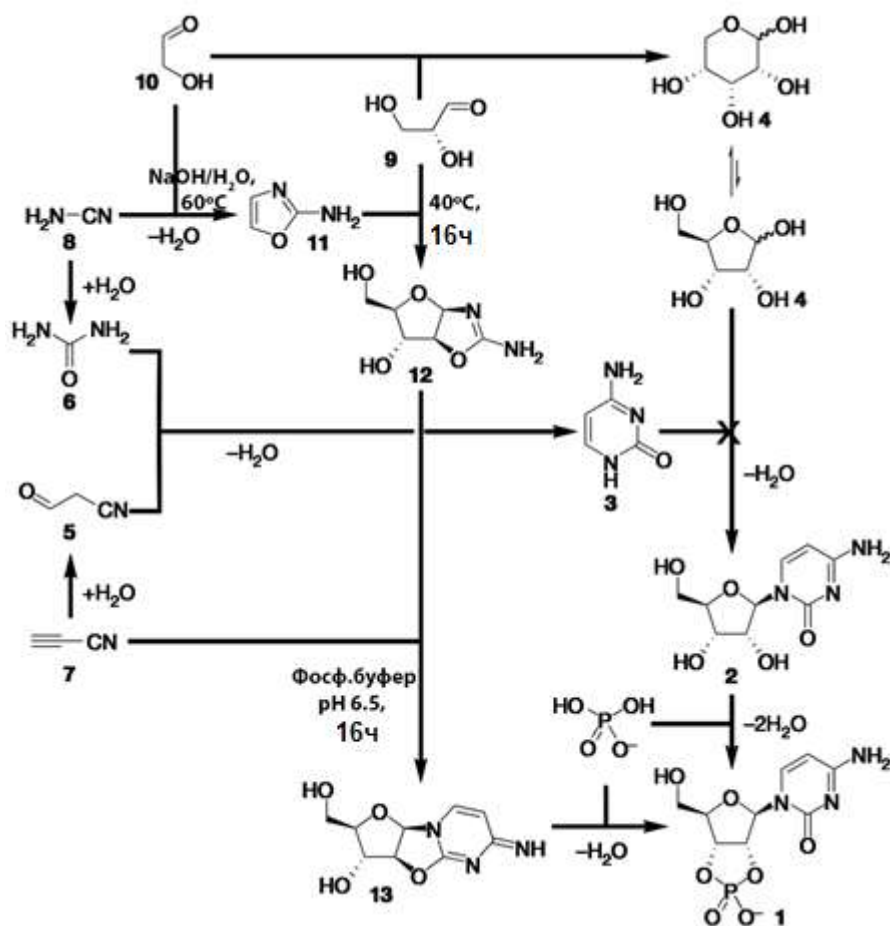
Вещество (8) – это цианамид, значит в нем одновременно должна присутствовать циано и амино группа. Брутто-формула также подтверждает, что это просто аминогруппа с цианогруппой.

Вещество (9) – глицеральдегид – по сути своей является трехатомным спиртом (глицерином), но с одной альдегидной группой (вместо одной гидроксильной).

Вещество (10) – гликоальдегид – созвучен с этиленгликолем (двухатомный спирт), но должна быть еще альдегидная группа.

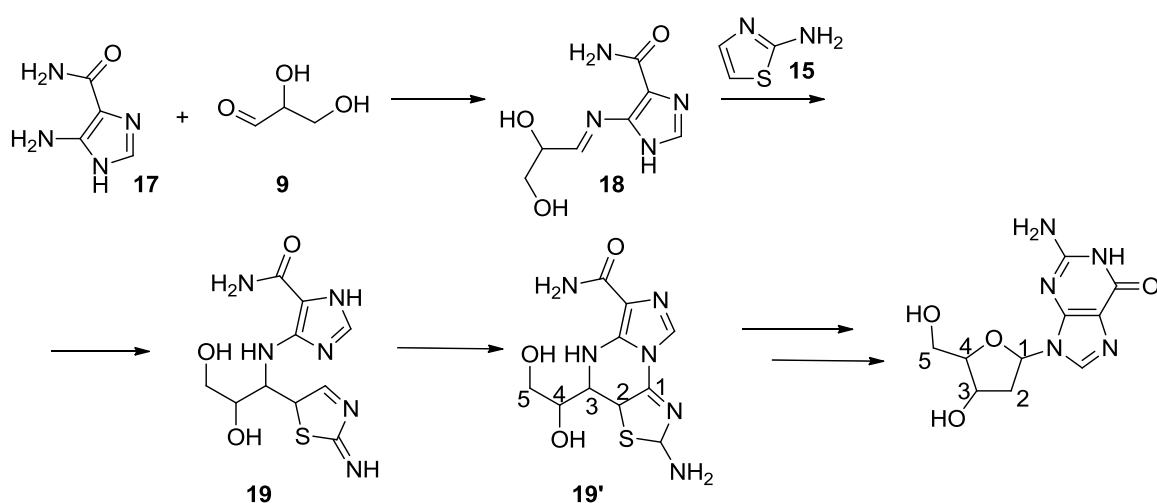
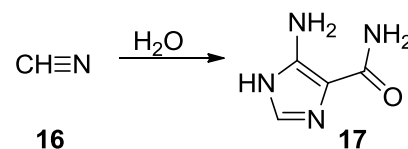
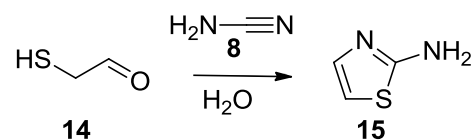
Вещество (11) получается из (10) и (8) путем конденсации с отщеплением воды. Воспользуемся формулой для подсчета степени ненасыщенности. Так, для соединения состава $C_xH_yN_zO_n$ формула будет иметь вид ————. В нашем случае $CH = 3$, что говорит нам о том, что в молекуле либо три цикла, либо два цикла и одна двойная связь, либо один цикл и две двойных связи, либо одна тройная связь и одна двойная (одна тройная связь стоит 2 единицы формальной степени ненасыщенности, все остальные элементы – цикл, двойная связь – стоят одну единицу). Наиболее логичным кажется построение одного

цикла с двумя двойными связями, потому что конечный продукт сам по себе содержит циклы, а количество углеродов не позволяет придумать структуру сразу с двумя ненапряженными циклами. Соединение (12) получается из (11) и (9) путем конденсации. $\text{CH} = 3$. Исходя из структуры (11) логично предположить, что в образуемом соединении два цикла и одна двойная связь, притом, уже через одно соединение образуется 2'-3'-циклический фосфат. А так как присоединение фосфатной группы происходит только на последней стадии (вещество (13) в (1)), то логично предположить, что именно на данной стадии формируется аналог сахарного остова. Получение (13) из (7) и (12) происходит точно таким же способом. Реакция получения вещества (4) из (9) и (10) по сути является формозной реакцией Бутлерова, обсуждаемой в начале задачи. Получение (6) и (5) представляет собой реакцию гидратации. Вещество (3) можно даже просто угадать исходя из просто логики: сначала получили сахар (4), к нему присоединили азотистое основание (3) с получением (2), и в конце концов, после присоединения фосфатной группы получили целевое соединение.



Задание 3

Вещество (**16**) угадывается заменой гидроксила в (**10**) на тиольную группу. Также, вещество (**15**) сильно похоже на (**11**) с той лишь разницей, что вместо кислорода в пятичленный цикл входит сера. Формула вещества (**16**) получается расчетом молярной массы соединения по углероду. Таким образом, получается, что если в молекуле один углерод, то на оставшиеся атомы приходится 15 г/моль, что соответствует одному азоту и водороду. Можно также было бы пойти в обратную сторону: по условию задачи (**17**) является продуктом олигомеризации (**16**) с добавлением одной молекулы воды. Из формулы $C_4H_6N_4O$ вычитаем одну молекулу воды H_2O и получаем $C_4H_4N_4$, что соответствует $(HCN)_4$. Вещество (**18**) является основанием Шиффа, получаемым из аминогруппы вещества (**17**) и альдегидной группы соединения (**9**). Вещество (**19**) лучше всего устанавливать с (**19'**). Можно догадаться, что дезокси-группа как-то завязана на серу, иначе какой смысле использовать тиааналог (**10**) для получения дезоксипроизводного? Углероды под номерами 3, 4 и 5 несут на себе гидроксильные функции и могут остаться только от вещества (**9**).



Система оценивания:

1	Формозная реакция Бутлерова	4 балла
2	Вещества 7 – 10 по 2 балла, Вещества 2 – 6 и 11 – 13 по 1 баллу	16 баллов
3	Вещества 14-19 по 0.5 балла Вещество 19' – 1 балл Правильная нумерация атомов углерода – 1 балл	5 баллов
	ИТОГО 25 баллов	

Физическая химия**Решение задачи 1 (Гулевич Д., Курамшин Б.К.)**

1-2. По уравнению Менделеева–Клапейрона

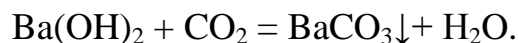
$$\nu(Y_A) = \frac{pV}{RT} = \frac{101325 \cdot 0.043}{8.314 \cdot 773} = 0.68 \text{ моль.}$$

Так как разложению подверглось 100 г вещества **A**, то Δm на II стадии процесса – это масса **Y_A**. Тогда $M(Y_A) = 19.2 / 0.68 = 28$ г/моль, следовательно, **Y_A** – CO.

Можно рассчитать молярную массу **A**: $M(A) = 28.0 / 0.192 = 146$ г/моль

Отсюда $M(Z_A) = 146 \cdot 0.301 = 44$ г/моль. Следовательно, **Z_A** – CO₂.

Это согласуется с тем фактом, что **Z_A** поглощается раствором Ba(OH)₂ с образованием осадка:



Поскольку **X_A** отщепляется при температурах 150 – 200 °С, можно предположить, что **X_A** – H₂O.

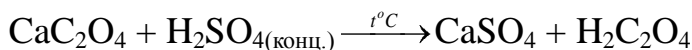
Исходя из последовательности отщепления H₂O, CO и CO₂ предполагаем, что **A** – гидрат оксалата металла MeC₂O₄·*n*H₂O. Соответственно, **C_A** – MeC₂O₄, **D_A** – MeCO₃, **E_A** – MeO.

Тогда $M(\text{MeO}) = 146 - 18n - 28 - 44 = 74 - 18n$.

При $n = 1$ получаем $M(\text{MeO}) = 56$ г/моль, что соответствует CaO.

Следовательно, **A** – это CaC₂O₄·H₂O, **C_A** – CaC₂O₄, **D_A** – CaCO₃, **E_A** – CaO.

Этот вывод подтверждается данными титрования:



$$\nu \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \stackrel{\sim}{=} \nu \text{Ca}^{2+} \stackrel{\sim}{=} \frac{C_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{м.к.}} \cdot f_{\text{экв.}}}{V_{\text{ал.}} \cdot 1000} = \frac{0.01 \cdot 20.2 \cdot 100 \cdot 5/2}{10 \cdot 1000} = 5.05 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Тогда масса исследуемой навески должна быть равна $m = 5.05 \cdot 10^{-3} \cdot M(\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0.7373$ г, что совпадает с массой вещества **A**, взятой для титрования.

Потеря массы (*a*) на первой стадии за счет отщепления воды составит:

$$a = (18/146) \cdot 100 \% = 12.3 \%$$

3. Исходя из одинаковых величин тепловых эффектов и близких значений Δm на стадиях II и III, можно сделать вывод, что \mathbf{C}_B – это тоже оксалат кальция. Потеря массы при отщеплении \mathbf{X}_B равна: $a + 1.2 \% = 12.3 + 1.2 = 13.5 \%$.

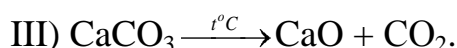
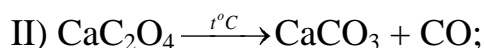
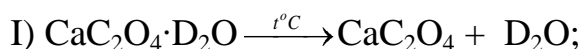
Таким образом,

$$\frac{M(\mathbf{X}_B)}{M(\mathbf{X}_B) + M(\text{CaC}_2\text{O}_4)} = 0.135.$$

Отсюда $M(\mathbf{X}_B) = 20$ г/моль. Значит, \mathbf{X}_B – это D_2O , тогда \mathbf{B} – это $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{D}_2\text{O}$.

Итого: \mathbf{A} – это $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, \mathbf{B} – $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{D}_2\text{O}$, \mathbf{C}_A и \mathbf{C}_B – CaC_2O_4 , \mathbf{D}_A и \mathbf{D}_B – CaCO_3 , \mathbf{E}_A и \mathbf{E}_B – CaO , \mathbf{X}_A – H_2O , \mathbf{X}_B – D_2O , \mathbf{Y}_A и \mathbf{Y}_B – CO , \mathbf{Z}_A и \mathbf{Z}_B – CO_2 .

4.



5.

$$\Delta_f H^\circ_{298}(\text{D}_2\text{O}) = \Delta_r H^\circ_{298}(\text{I}) - \Delta_f H^\circ_{298}(\text{CaC}_2\text{O}_4) + \Delta_f H^\circ_{298}(\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{D}_2\text{O});$$

$$\Delta_f H^\circ_{298}(\text{CaC}_2\text{O}_4) = \Delta_f H^\circ_{298}(\text{CaCO}_3) + \Delta_f H^\circ_{298}(\text{CO}) - \Delta_r H^\circ_{298}(\text{II});$$

$$\Delta_f H^\circ_{298}(\text{CaCO}_3) = \Delta_f H^\circ_{298}(\text{CaO}) + \Delta_f H^\circ_{298}(\text{CO}_2) - \Delta_r H^\circ_{298}(\text{III}).$$

Тогда

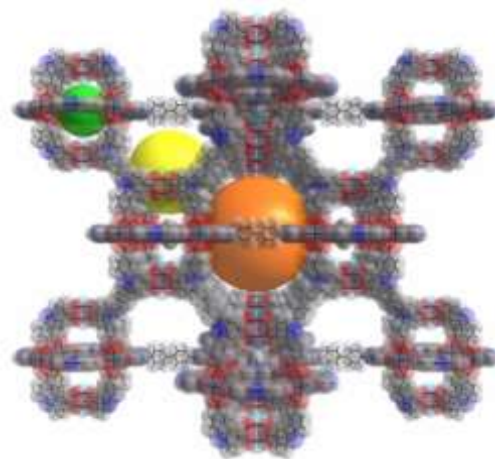
$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ_{298}(\text{D}_2\text{O}) &= \Delta_r H^\circ_{298}(\text{I}) - [\Delta_f H^\circ_{298}(\text{CaO}) + \Delta_f H^\circ_{298}(\text{CO}_2) - \Delta_r H^\circ_{298}(\text{III}) + \\ &\Delta_f H^\circ_{298}(\text{CO}) - \Delta_r H^\circ_{298}(\text{II})] + \Delta_f H^\circ_{298}(\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{D}_2\text{O}) = \\ &= 37.7 - (-635 + (-394) - 177 + (-111) - 35) + (-1685) = -295.3 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Система оценивания

	Элементы решения	Оценка
1.	Определение неизвестных веществ: \mathbf{X}_A – 2 балла, \mathbf{C}_A – 1 балл, \mathbf{D}_A – 1 балл, \mathbf{E}_A – 1 балл, \mathbf{Y}_A – 1 балл, \mathbf{Z}_A – 1 балл	7 баллов
2.	Определение \mathbf{A} – 2 балла, уравнения реакций 2×1 балл	4 балла
3.	Определение неизвестных веществ: \mathbf{B} – 1 балл, \mathbf{X}_B – 2 балла, \mathbf{C}_B , \mathbf{D}_B , \mathbf{E}_B , \mathbf{Y}_B , \mathbf{Z}_B по 1 баллу	8 баллов
4.	Уравнения реакций 3×1 балл	3 балла
5.	Расчет $\Delta_f H^\circ_{298}(\mathbf{X}_B)$	3 балла
	ИТОГО:	25 баллов

Решение задачи 2 (Зима А.М.)

1. В первой части задачи речь идет об уровнях организации структуры нового класса пористых материалов MOFs (Metal-Organic Frameworks) на примере каркаса DUT-49, аббревиатура которого расшифровывается как Dresden University of Technology (по названию университета, в котором он был получен). Интерес к организации структуры MOFs обусловлен широкими возможностями дизайна данных материалов, что в свою очередь определяет разнообразие их свойств.

**Строение DUT-49**

Как видно из приведенного в условии задачи рисунка, фрагмент **В** каркаса DUT-49 включает в себя 6 фрагментов **А**, расположенных в вершинах октаэдра. Поэтому **В** будет содержать $2 \cdot 6 = 12$ атомов **X** и $4 \cdot 6 = 24$ фрагмента COO^- , и, следовательно, $24 \cdot 0.25 = 6$ остатков кислоты $\text{L}(\text{COOH})_4$.

2. В элементарной ячейке **С** фрагменты **В** занимают вершины куба и середины его сторон. При этом каждый **В**, находящийся в вершине, принадлежит одновременно восьми кубам, а **В** в середине грани – двум. Поэтому всего в элементарную ячейку войдет $8 \cdot 0.125 + 6 \cdot 0.5 = 4$ фрагмента **В**.

3. Найдем, как связана молярная масса фрагмента **В** с плотностью DUT-49. Получим, что — —, откуда — —

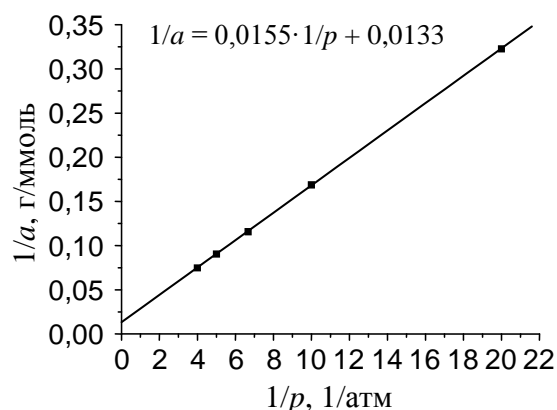
—. Из первого пункта решения видно, что фрагмент **В** описывается формулой $\text{X}_{12}\text{L}_6(\text{COO})_{24}$, поэтому $M(\text{X}) = \text{—}$ —. Полученное значение занимает промежуточное положение между молярными массами цинка и меди. Голубая окраска кристаллов DUT-49, указанная в условии, позволяет сделать однозначный выбор в пользу меди $\text{X} = \text{Cu}$.

4. Для получения линейного вида зависимости $a(p)$ необходимо левую и правую части приведенного в условии выражения возвести в степень -1. Тогда

получим, что — — — — —
—.

Наиболее точным методом
нахождения будет построение графика
зависимости — от —. Однако, можно
воспользоваться и другим методом,

например, найти коэффициенты по двум известным точкам (лучше при этом брать крайние значения в приведенной таблице). Найдем максимальную адсорбцию графическим методом. Для этого составим таблицу со значениями — и —:



$1/p, \text{ атм}^{-1}$	20,0	10,0	6,67	5,00	4,00
$1/a(\text{N}_2), \text{ г/ммоль}$	0,323	0,169	0,116	0,0909	0,0752

Поскольку в условии указано, что эксперимент проводится при температуре кипения жидкого азота, то давление насыщенных паров азота будет равно 1 атм. Построение графика по пяти точкам позволяет получить коэффициент — — или —.

Из справочных данных к задаче видно, что для нахождения объема пор образца необходимо воспользоваться формулой —. Поэтому —.

Рассчитаем площадь удельной поверхности каркаса DUT-49 по формуле —. Тогда —.

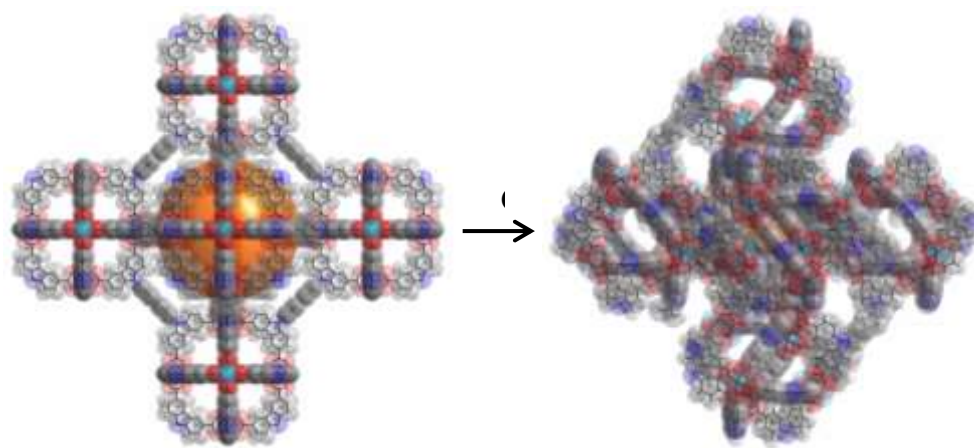
Среди пористых каркасов DUT-49 обладает одним из самых высоких значений удельной площади поверхности и относится к группе MOFs со значениями —. Для наглядного представления настолько больших значений площади поверхности DUT-49 можно сравнить эту величину, например, с площадью футбольного поля, которая составляет 7140 м^2 . Видно,

что эти значения – величины одного порядка.

5. Из линеаризованного уравнения Ленгмюра видно, что увеличение давления метана должно приводить к росту его адсорбции. Однако значение адсорбции метана при 0,10 превышает соседние величины при 0,05 и 0,15. Именно этот факт и вызвал удивление ученых, позволив задуматься о приборной ошибке. Однако, поскольку в условии задачи сказано, что исследователи установили причину данного несоответствия и речь не идет об ошибке эксперимента, произведем расчет объема пор каркаса исходя из данных по адсорбции метана. В таком случае получим _____, что существенно отличается от значения, полученного методом адсорбции азота (_____). До эксперимента предполагалось, что объем пор образца меняться не будет, и насыщение метаном произойдет при значениях _____.

_____. Исследователи объяснили такое отличие в адсорбции метана изменением структуры материала DUT-49 с уменьшением суммарного объема пор образца (переход DUT-49_{ор} в DUT-49_{сп}), то есть DUT-49 относится к так называемым «дышащим» каркасам, о чем и свидетельствует заголовок условия задачи.

Обнаруженный необычный эффект получил название «negative gas adsorption» и был опубликован группой ученых в журнале Nature в 2016 году как первый пример уменьшения адсорбции при увеличении давления газа (Krause1, S., Bon1, V., Senkovska, I., et al. A pressure-amplifying framework material with negative gas adsorption transitions // *Nature*. – 2016. – V. 532. – P. 348–352.). Также, в дополнение к данной статье были записаны два видео, демонстрирующие изменение структуры каркаса DUT-49.



Изменение структуры из DUT-49_{or} в DUT-49_{cp}

Система оценивания

1.	Число атомов X на один B	1 балл
	Число фрагментов $L(COO^-)_4$	2 балла
2.	Число фрагментов B в C	2 балла
3.	Установление металла X	4 балла
4.	Линеаризация уравнения Ленгмюра	2 балла
	Максимальная адсорбция	4 балла
	Суммарный объем пор	2 балла
	Удельная площадь поверхности DUT-49	2 балла
5.	Объяснение причины удивления ученых	2 балла
	Ожидаемое значение адсорбции для метана	2 балла
	Вывод об изменении структуры каркаса	2 балла
ИТОГО: 25 баллов		

Решение задачи 3 (Карнаухов Т.М.)

1. Так как в задании спрашивается про самопроизвольную адсорбцию, то изменение энергии Гиббса меньше нуля ($\Delta_r G < 0$). В ходе процесса молекула газа «закрепляется» на твёрдой поверхности, поэтому происходит уменьшение энтропии ($\Delta_r S < 0$). Для того, чтобы выполнялось неравенство $\Delta_r G = \Delta_r H - T \cdot \Delta_r S < 0$ при $\Delta_r S < 0$, необходимо, чтобы $\Delta_r H < 0$. Таким образом, при самопроизвольной адсорбции энтальпия тоже уменьшается. Определяющим фактором является тот, который обеспечивает отрицательное значение изменения энергии Гиббса. В случае адсорбции этот фактор – энтальпийный.

2. Поскольку адсорбция – процесс экзотермический ($\Delta_r H < 0$), то, согласно

принципу Ле Шателье, адсорбция протекает в большей степени при понижении температуры.

3. $K = \frac{[AZ]}{P_A \cdot [Z]}$, где $[AZ]$ и $[Z]$ – концентрации занятых и незанятых центров

на поверхности, соответственно; P_A – давление газа A . Степень заполнения поверхности

$$\theta = \frac{[AZ]}{[Z]_0} = \frac{[AZ]}{[Z] + [AZ]},$$

где $[Z]_0$ – концентрация всех активных центров поверхности. Выразив концентрацию незанятых центров из выражения для константы равновесия, получаем

$$[Z] = \frac{[AZ]}{K \cdot P_A};$$

$$\theta = \frac{[AZ]}{\frac{[AZ]}{K \cdot P_A} + [AZ]} = \frac{1}{\frac{1}{K \cdot P_A} + 1} = \frac{K \cdot P_A}{K \cdot P_A + 1}$$

4. Скорость реакции равна скорости образования продукта, т. е. CO_2 : $V = k_3[ZO][ZCO]$.

Выразим поверхностные концентрации $[ZO]$ и $[ZCO]$ через давления исходных реагентов и общую концентрацию центров поверхности:

$$K_1 = \frac{[ZCO]}{P_{\text{CO}} \cdot [Z]}; [ZCO] = K_1 P_{\text{CO}} [Z]$$

$$K_2 = \frac{[ZO]^2}{P_{\text{O}_2} \cdot [Z]^2}; [ZO] = \sqrt{K_2 P_{\text{O}_2}} [Z]$$

$$[Z]_0 = [Z] + [ZO] + [ZCO] = [Z] \cdot (1 + K_1 P_{\text{CO}} + \sqrt{K_2 P_{\text{O}_2}})$$

$$[Z] = \frac{1}{1 + K_1 P_{\text{CO}} + \sqrt{K_2 P_{\text{O}_2}}} \cdot [Z]_0$$

$$[ZCO] = \frac{K_1 P_{\text{CO}}}{1 + K_1 P_{\text{CO}} + \sqrt{K_2 P_{\text{O}_2}}} \cdot [Z]_0$$

$$[ZO] = \frac{\sqrt{K_2 P_{O_2}}}{1 + K_1 P_{CO} + \sqrt{K_2 P_{O_2}}} \cdot [Z]_0$$

Таким образом, выражение для скорости реакции запишется как

$$V = k_3 [ZO] [ZCO] = k_3 \frac{\sqrt{K_2 P_{O_2}} \cdot K_1 P_{CO}}{(1 + K_1 P_{CO} + \sqrt{K_2 P_{O_2}})^2} \cdot [Z]_0^2$$

При малых давлениях исходных реагентов $K_1 P_{CO} + \sqrt{K_2 P_{O_2}} \ll 1$, и выражение для скорости реакции запишется как $V = k_3 \sqrt{K_2 P_{O_2}} \cdot K_1 P_{CO}$. Тогда порядок по CO равен 1, а порядок по кислороду равен $\frac{1}{2}$.

5. Поскольку

$$\theta_{ZO} = \frac{[ZO]}{[Z]_0} = \frac{\sqrt{K_2 P_{O_2}}}{1 + K_1 P_{CO} + \sqrt{K_2 P_{O_2}}},$$

а

$$\theta_{ZCO} = \frac{[ZCO]}{[Z]_0} = \frac{K_1 P_{CO}}{1 + K_1 P_{CO} + \sqrt{K_2 P_{O_2}}},$$

то

$$V = k_3 \frac{\sqrt{K_2 P_{O_2}} \cdot K_1 P_{CO}}{(1 + K_1 P_{CO} + \sqrt{K_2 P_{O_2}})^2} \cdot [Z]_0^2 = k_3 [Z]_0^2 \theta_{ZO} \theta_{ZCO} = k_{эфф} \theta_{ZO} \theta_{ZCO},$$

то есть $k_{эфф} = k_3 [Z]_0^2$.

6. Нет, не является, поскольку модель Ленгмюра подразумевает обратимость процесса, а «адсорбцию» мух на липучке можно считать необратимой. Следствием и признаком этого является возможность заполнения липучки мухами даже при их малой концентрации, если эксперимент проводится значительное время. В случае же ленгмюровской адсорбции при любой длительности эксперимента заполнение не может превысить равновесную величину.

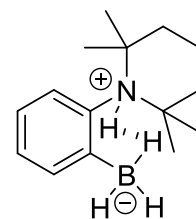
Примечание: Если липучка плохая, то процесс будет обратимым. Поэтому принимается и отрицательный, и положительный, но обоснованный ответ.

Система оценивания

1.	Знаки термодинамических функций Определяющий фактор	3 × 1 балл 1 балл	4 балла
2.	Влияние температуры, объяснение	1 + 1 балл	2 балла
3.	Выражение для равновесной степени заполнения		3 балла
4.	Концентрации [ZCO], [ZO] Скорость реакции Порядки при малых давлениях	3 + 3 балла 2 балла 3 балла	11 баллов
5.	Выражение для $k_{\text{эфф}}$		2 балла
6.	Обоснованный ответ Объяснение	1 балл 2 балла	3 балла
		Итого	25 баллов

Решение задачи 4 (Сальников О.Г.)

1. В структуре BorylCAT присутствуют пространственно близко расположенные атомы азота и бора. Азот имеет неподелённую пару (основание Льюиса), а бор – вакантную орбиталь (кислота Льюиса) (поэтому соединения такого типа также называют фрустрированными Льюисовскими парами).

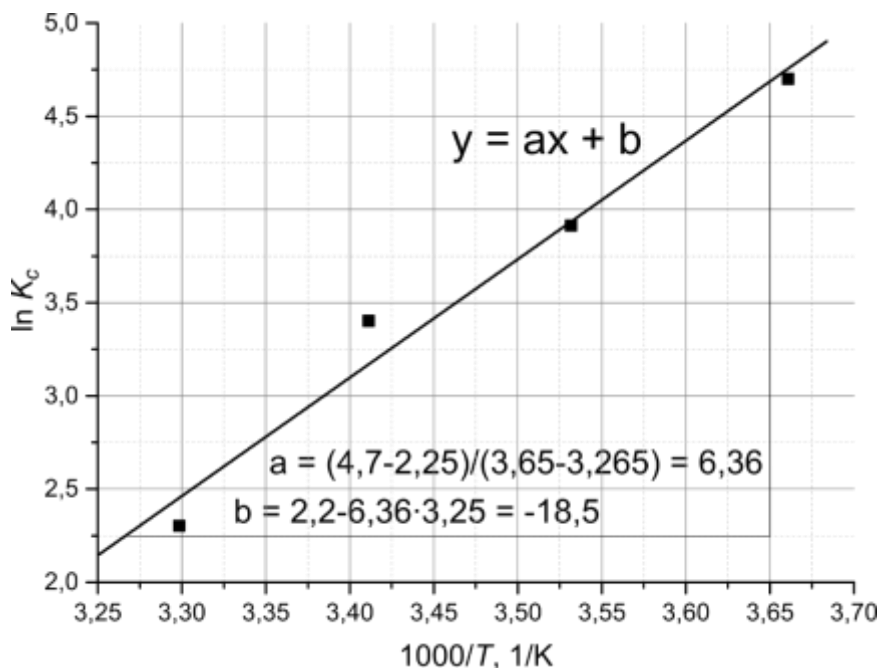


Оказавшись между кислотным и основным центрами, молекула водорода поляризуется и координируется одним атомом к азоту, а другим – к бору (хотя связь Н–Н при этом полностью не разрывается). Вариант с разорванной связью Н–Н также засчитывается в качестве верного.

2. Так как в результате реакции из двух молекул получается одна, то энтропия реакции должна быть отрицательной ($\Delta_r S^\circ < 0$). Так как при повышении температуры константа равновесия уменьшается (т.е. равновесия смещается влево), то реакция экзотермическая, то есть $\Delta_r H^\circ < 0$.

3. Наиболее точным способом нахождения энтальпии и энтропии является графический. Для этого преобразуем выражение для зависимости константы равновесия от температуры к линейному виду:

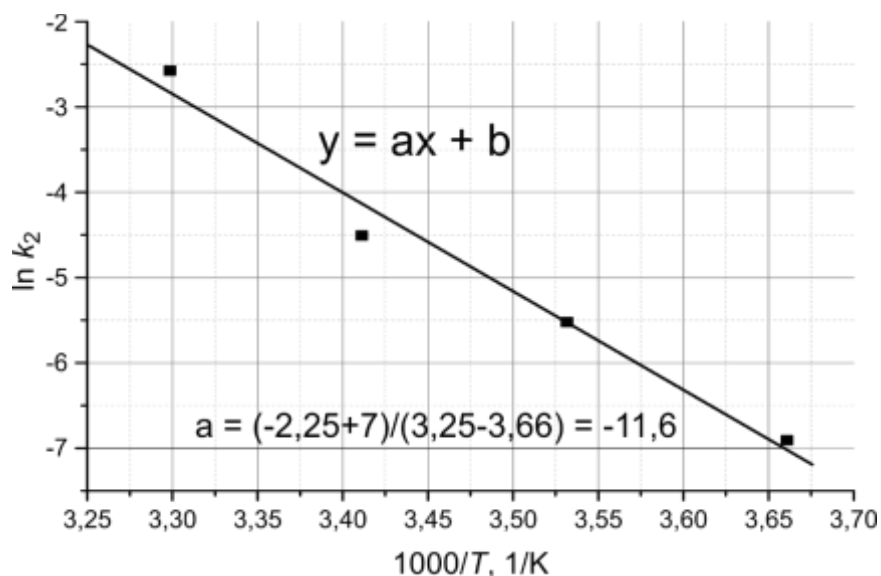
Далее построим график зависимости $\ln K_c$ от $1000/T$:



Из графика получаем, что $-\Delta_r H^\circ / R / 1000 = 6,36$ К, откуда $\Delta_r H^\circ = -6,36 \cdot 1000 \cdot 8,314 = -52900$ Дж/моль ≈ -53 кДж/моль. Аналогично находим $\Delta_r S^\circ = -18,5 \cdot 8,314 = -154$ Дж/моль/К ≈ -150 Дж/моль/К. Также эти величины можно найти и без построения графика, решая систему уравнений для двух выбранных температур из таблицы.

4. Энергию активации для диссоциации комплекса BorylCAT с водородом также можно найти либо графически, либо решая систему уравнений для двух температур. В графическом методе вначале нужно преобразовать уравнение Аррениуса к линейному виду:

Далее построим график зависимости $\ln k_2$ от $1000/T$:



Из графика получаем, что $-E_a/R/1000 = -11,6 \text{ K}$, откуда $E_a = 11,6 \cdot 1000 \cdot 8,314 = 96400 \text{ Дж/моль} \approx 96 \text{ кДж/моль}$.

5. В вопросе требуется найти время, через которое $[H_2] = 1,01 \cdot [H_2]_\infty$:

Видно, что время установления равновесия намного больше, чем время барботирования водорода (1 с), поэтому использование заданной в условии формулы допустимо (формула выведена для случая, когда начальная концентрация водорода в растворе создаётся мгновенно).

6. а) В первой ампуле термодинамическое равновесие устанавливается при парциальном давлении водорода над раствором $P(H_2) = 5,0 \text{ бар}$. Значит, по закону Генри $[H_2]_\infty = 2,10 \cdot 10^{-3} \cdot 5,0 = 0,0105 \text{ моль/л}$. Важно отметить, что такая концентрация водорода в растворе устанавливается с учётом его обратимой реакции с BorylCAT. Пусть $[AH_2]_\infty = y$, тогда $[A]_\infty = 0,05 - y$. Используя выражение для константы равновесия, получаем уравнение

Отсюда несложно получить

Для первой ампулы доля водорода, связанного в комплекс с BorylCAT, равна

б) Во второй ампуле вначале создаётся общее давление газов над раствором 5,0 бар, а уже затем система приходит к термодинамическому равновесию. Важно отметить, что в ампуле изначально присутствовал аргон при атмосферном давлении; поэтому в начальный момент времени парциальное давление водорода над раствором $P_0 = 4,0$ бар. При этом после установления равновесия парциальное давление водорода над раствором будет ниже, так как часть водорода будет находиться в растворе в свободном или связанном виде.

Вначале найдём объём газовой фазы в ампуле. Внутренний радиус ампулы $r = 5,0/2 - 0,77 = 1,73$ мм. Тогда $V_{\text{ампулы}} = \pi \cdot h \cdot r^2 = 3,14 \cdot 20,3 \cdot 0,173^2 = 1,91$ мл. Объём газовой фазы $V_{\text{газа}} = 1,91 - 0,50 = 1,41$ мл. Теперь можно найти общее количество водорода в системе

После установления равновесия водород находится в ампуле в трёх формах – в газовой фазе ($\nu(\text{H}_2)_{\text{газ}}$) и в растворе в свободном ($\nu(\text{H}_2)_{\text{р-р}}$) или связанном ($\nu(\text{АН}_2)$) виде.

где P – равновесное парциальное давление водорода. По закону Генри $[\text{H}_2]_{\infty} = 2,10 \cdot 10^{-3} \cdot P$, тогда

$\nu(\text{АН}_2)$ находим из выражения для константы равновесия, как было сделано выше для первой ампулы:

$$\frac{\quad}{\quad} = \frac{\quad}{\quad}$$

В итоге из материального баланса по водороду получаем уравнение

$$\quad$$

Это уравнение сводится к квадратному:

$$\quad$$

Решаем полученное квадратное уравнение:

$$\quad$$

Тогда

$$\quad$$

Для второй ампулы доля водорода, связанного в комплекс с BorylCAT, равна

$$\quad$$

Литература: V. V. Zhivonitko, K. Sorochkina, K. Chernichenko, B. Kótai, T. Földes, I. Pápai, V.-V. Telkki, T. Repo, I. Koptuyug // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (2016), V. 18, pp. 27784–27795.

Система оценивания

	Элементы решения	Оценка
1.	Объяснение	1 балл
2.	Знаки энтальпии и энтропии с пояснением – по 1 баллу	2 балла
3.	Определение энтальпии и энтропии по 2 балла	4 балла
4.	Определение энергии активации	3 балла
5.	Расчёт времени установления равновесия	2 балла
6.	Расчёт для первой ампулы: расчёт $[H_2]_{\infty}$ Расчёт φ (если 0,0105 М принято за общую концентрацию водорода в растворе, то 1 балл). Расчёт для второй ампулы: значение P_0 Расчёт $V_{\text{газа}}$ Расчёт $\nu(H_2)_{\text{общ}}$ Выражение для $\nu(H_2)_{\text{газ}}$ Выражение для $\nu(H_2)_{\text{р-р}}$ Выражение для $\nu(AH_2)$ Решение квадратного уравнения Расчёт φ	2 балла 2 балла 1 балл 1,5 балла 1 балл 1 балл 1 балл 1 балл 1,5 балла 1 балл
	ИТОГО:	25 баллов

Решение задачи 5 (Седов И.А.)

1. Разность энергий квантов поглощённого и испускаемого света равна энергии перехода с нулевого на n -ый колебательный уровень:

$$\frac{hc}{\lambda_1} - \frac{hc}{\lambda_2} = nh\nu;$$

$$\lambda_2 = \frac{c}{\frac{c}{\lambda_1} - n\nu} = \frac{c\lambda_1}{c - n\nu\lambda_1}.$$

2. Максимумы соответствуют переходам на уровни с $n = 1, 2, \dots$. Разность энергий между соседними уровнями одинакова ($h\nu$), поэтому разность частот испускаемого света равна ν .

3. Флуоресценция пропорциональна концентрации несвязанного белка $[P]$:

$$F = F_0 \frac{[P]}{[P] + [PL]};$$

$$\frac{[PL]}{[P][L]} = K; [P] + [PL] = c_P; [L] + [PL] = c_L.$$

Поскольку начальная концентрация лиганда c_L намного больше начальной концентрации белка c_P , то $[L] \approx c_L$, $F = F_0 \frac{[P]}{[P] + K[P]c_L} = \frac{F_0}{1 + Kc_L}$. Чтобы найти K , следует строить график зависимости $\frac{F_0}{F}$ от c_L , которая является линейной с угловым коэффициентом K :

$$\frac{F_0}{F} = Kc_L + 1.$$

По данным таблицы получаем $K = 1,63 \cdot 10^4$. (Принимается также любой верный расчет по отдельным точкам без построения графика).

4. Доля молекул P^* , которые возвращаются в основное состояние с испусканием кванта света (излучательный переход), равна отношению скорости этого процесса к сумме скоростей излучательного и безызлучательного переходов $\frac{k_2[P^*]}{k_1[P^*]c_L + k_2[P^*]} = \frac{k_2}{k_1c_L + k_2}$. Общее количество переходов обоих типов не зависит от концентрации лиганда и определяется интенсивностью возбуждающего излучения. Поэтому флуоресценция пропорциональна доле излучательных переходов:

$$F = F_0 \frac{k_2}{k_1c_L + k_2};$$

$$\frac{F_0}{F} = \frac{k_1}{k_2}c_L + 1.$$

5. Флуоресценция в этом случае пропорциональна доле несвязанного белка и доле излучательных переходов:

$$F = F_0 \frac{k_2}{k_1c_L + k_2} \frac{1}{1 + Kc_L}; \quad \frac{F_0}{F} = \left(\frac{k_1}{k_2}c_L + 1 \right) Kc_L + 1.$$

Обозначим $\frac{k_1}{k_2} = K'$ и раскроем скобки:

$$\frac{F_0}{F} = KK'c_L^2 + K + K'c_L + 1.$$

Значения K и K' можно найти решением системы из двух уравнений для любой пары экспериментальных точек. В среднем они составляют 770 и 5240. Поскольку уравнение симметрично, оба корня могут соответствовать константе устойчивости комплекса. (Засчитываются ответы, соответствующие экспериментальным данным при любой паре концентраций).

Система оценивания:

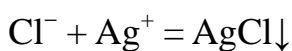
1.	За верную формулу	5 баллов
2.	За верный ответ	3 балла
3.	За верный вывод зависимости флуоресценции от концентрации лиганда 4 балла За верное значение константы 2 балла	6 баллов
4.	За верный вывод	4 балла
5.	За верный вывод зависимости флуоресценции от концентрации лиганда 5 баллов За верное значение одной константы 1 балл За верное значение второй константы 1 балл	7 баллов
	ИТОГО:	25 баллов

Решение заданий экспериментального тура

Девятый класс

(Авторы: Тарасова И.В., Кострюков С.Г.)

Титрование по методу Мора позволяет рассчитать количество хлорид-ионов в выданном растворе. При титровании протекает реакция:



Поскольку ионы реагируют в соотношении 1:1, количество хлорид-ионов в аликвоте равно количеству ионов серебра, пошедших на титрование:

$$n(\text{Cl}^-) = n(\text{Ag}^+) = \frac{C(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3)}{1000}$$

При этом нужно учесть, что количество вещества в мерной колбе относится к его количеству в аликвоте так же, как объем колбы относится к объему аликвоты.

Таким образом, расчет проводят по формуле:

$$n(\text{Cl}^-) = \frac{C(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) \cdot V_K}{1000 \cdot V_n}$$

где $C(\text{AgNO}_3)$ – концентрация стандартного раствора нитрата серебра, моль/л,

$V(\text{AgNO}_3)$ – объем стандартного раствора нитрата серебра, затраченный на титрование аликвоты, мл,

V_n – объем пипетки, мл,

V_K – объем мерной колбы с анализируемым раствором, мл.

Далее по результатам комплексонометрического титрования рассчитывается масса хлорида магния в анализируемом растворе. Поскольку по условию ЭДТА реагирует с ионами магния в соотношении 1:1, с учетом вышеприведенных рассуждений и связи массы с количеством вещества расчет проводят по формуле:

$$m(\text{MgCl}_2) = \frac{C(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА}) \cdot M(\text{MgCl}_2) \cdot V_K}{1000 \cdot V_n}$$

где $C(\text{ЭДТА})$ – концентрация стандартного раствора ЭДТА, моль/л,

$V(\text{ЭДТА})$ – объем стандартного раствора ЭДТА, затраченный на титрование аликвоты, мл,

V_n – объем пипетки, мл,

V_K – объем мерной колбы с анализируемым раствором, мл,

$M(\text{MgCl}_2)$ – молярная масса MgCl_2 , г/моль.

С учетом результатов двух методов рассчитывается масса хлорида калия в анализируемом растворе. Расчет проводят по формуле:

$$m(\text{KCl}) = \frac{[C(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) - 2 \cdot C(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА})] \cdot M(\text{KCl}) \cdot V_K}{1000 \cdot V_n}$$

Ответы на теоретические вопросы

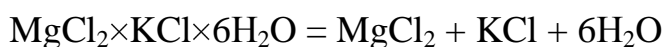
1. Минералы, содержащие калий: сильвин (KCl), сильвинит ($\text{KCl} \times \text{NaCl}$).

Минералы, содержащие магний: магнезит (MgCO_3), доломит ($\text{MgCO}_3 \times \text{CaCO}_3$).

Минерал, содержащий одновременно калий и магний – каинит ($\text{KCl} \times \text{MgSO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$).

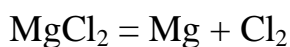
2. В промышленности технология производства магния включает три стадии: получение безводного хлорида магния MgCl_2 , электролиз с выделением из хлорида жидкого магния, очистка магния.

Для получения безводного хлорида магния проводят обезвоживание карналлита $\text{MgCl}_2 \times \text{KCl} \times 6\text{H}_2\text{O}$ нагреванием его в специальных печах:



Обезвоженный карналлит в среднем содержит 47–52% MgCl_2 , 40–46% KCl ; 5–8% NaCl .

Электролитическое получение магния осуществляют в электролизере, где анодами служат графитовые пластины, а катодами – стальные пластины:

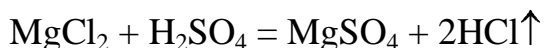
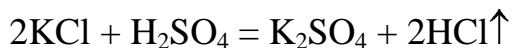


Удельная плотность магния меньше удельной плотности электролита, и поэтому магний всплывает.

Рафинирование магния осуществляют отстаиванием в печах, возгонкой или

электролизом.

3. Наиболее простой способ превращения хлоридов в сульфаты заключается в обработке сухих хлоридов концентрированной серной кислотой при нагревании.



На 1 га требуется 120 кг действующего вещества, т.е. K_2O . Так как 1 моль карналлита в пересчете содержит только 0,5 моль K_2O , рассчитаем массу карналлита:

$$m(\text{KCl} \times \text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}) = 2 \times 277,5 \times 120 / 94 \approx 708,5 \text{ кг}$$

4. Этилендиаминтетрауксусная кислота является слабой кислотой и в неионизированной форме образует непрочный комплекс с ионом магния. Аммонийный буфер создает слабощелочную среду, в которой происходит ионизация кислоты, и устойчивость комплекса возрастает, что позволяет получить достоверные результаты при титровании. Титрование в сильнощелочных средах невозможно, поскольку в этих условиях наблюдается выпадение $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Система оценивания

Экспериментальная работа участника оценивается, исходя из относительной погрешности ($\Delta x / x_{\text{ист}}$, %) определения масс хлоридов калия и магния в выданном растворе, где $x_{\text{ист}}$ – истинная масса хлорида калия (1), истинная масса хлорида магния (2); Δx – разница между величиной, полученной участником, и истинным значением.

$\Delta x / x_{\text{ист}}$, %	Баллы	
	Масса KCl	Масса MgCl_2
≤ 5	15	15
5 – 7	13	13
7 – 10	11	11
10 – 15	9	9
15 – 30	7	7
> 30	5	5

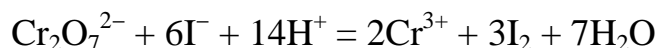
Теоретические вопросы

Названия минералов	0,5×4 = 2 балла
Формулы минералов	0,5×4 = 2 балла
Любой адекватный способ получения магнезита с описанием химизма	4 балла
Любой адекватный способ превращения магнезита в карбонат	4 балла
Расчет массы магнезита	5 балла
Обоснование необходимости применения аммонийного буфера	3 балла

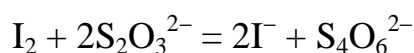
Итого 50 баллов

Десятый класс**(Автор: Тарасова И.В.)**

По результатам первого титрования рассчитывается точная концентрация раствора тиосульфата натрия. При стандартизации тиосульфата натрия на первой стадии дихромат калия реагирует с иодидом калия в кислой среде:



На второй стадии иод титруют тиосульфатом натрия:



Из стехиометрии данных реакций можно заключить, что на 1 моль $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ приходится 6 моль $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: $n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 6n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$.

Поэтому расчет концентрации тиосульфата натрия проводят по формуле:

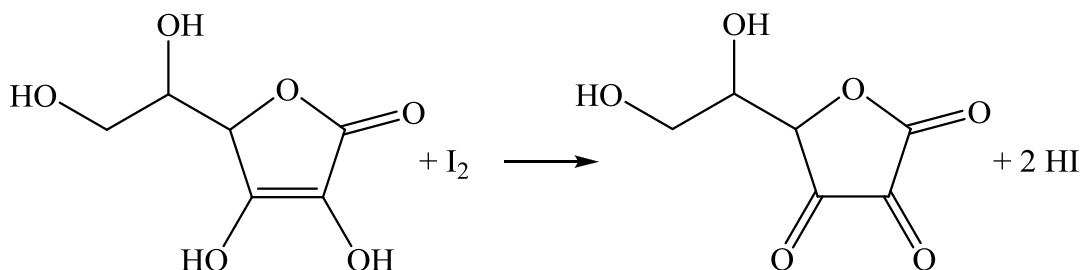
$$C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{6 \cdot C(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}$$

где $C(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ – концентрация стандартного раствора дихромата калия, моль/л,

$V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ – объем раствора дихромата калия, взятый для титрования, мл,

$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – объем раствора тиосульфата натрия, затраченный на титрование аликвоты, мл.

Титрование по методу прямой иодометрии позволяет рассчитать массу аскорбиновой кислоты в выданном препарате. Реакция аскорбиновой кислоты с I_2 протекает в соотношении 1:1:



При этом нужно учесть, что количество вещества в мерной колбе относится к его количеству в аликвоте так же, как объем колбы относится к объему пипетки. Поэтому расчет проводят по формуле:

$$m(C_6H_8O_6) = \frac{C(I_2) \cdot V_1(I_2) \cdot M(C_6H_8O_6) \cdot V_K}{1000 \cdot V_n}$$

где $C(I_2)$ – концентрация стандартного раствора иода, моль/л,

$V_1(I_2)$ – объем стандартного раствора иода, затраченный на титрование аликвоты, мл,

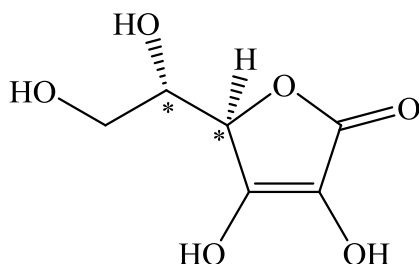
V_n – объем пипетки, мл,

V_K – объем мерной колбы с анализируемым раствором, мл,

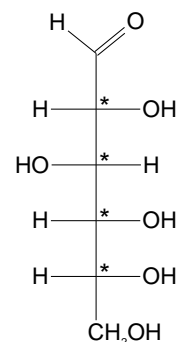
$M(C_6H_8O_6)$ – молярная масса аскорбиновой кислоты, г/моль.

Ответы на теоретические вопросы

1. Структурные формулы с указанием хиральных центров:

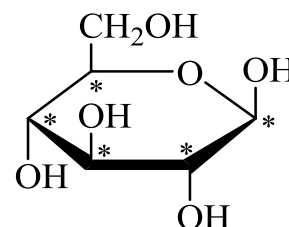


Аскорбиновая кислота
(γ-лактон 2,3-дегидро-*L*-гулоновой кислоты)



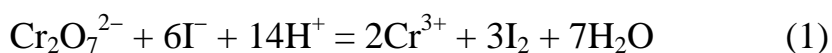
D-Глюкоза

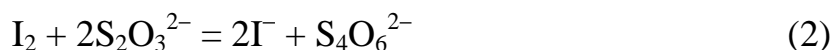
В структуре аскорбиновой кислоты есть два хиральных центра, а в структуре глюкозы – 4 хиральных центра. Поскольку для каждого хирального центра существует две возможных конфигурации, то существует 4 пространственных изомера аскорбиновой кислоты. Число хиральных центров в молекулы глюкозы будет равно 5 в случае ее циклической формы.



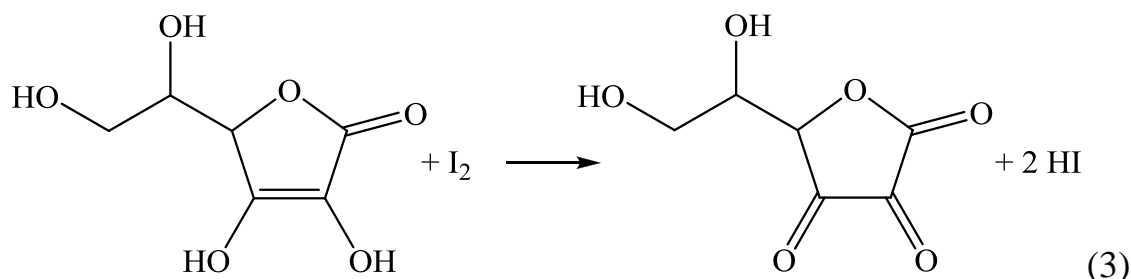
Медленное окисление глюкозы иодом связано с необходимостью раскрытия цикла при ее переходе в открытую форму, непосредственно подвергающуюся окислению.

2. При стандартизации раствора тиосульфата натрия протекают реакции:

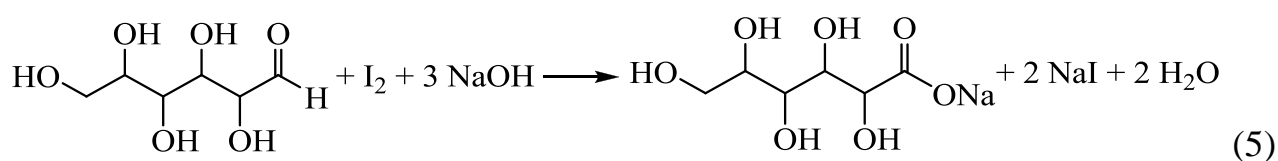
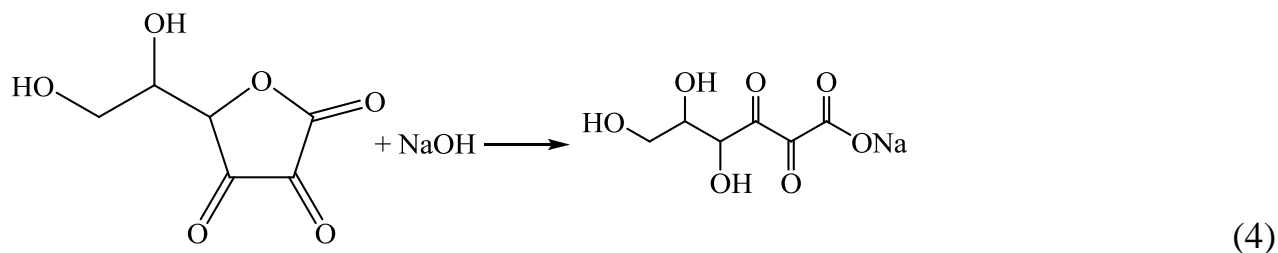




При прямом иодометрическом титровании протекает реакция окисления (3) аскорбиновой кислоты до дегидроаскорбиновой кислоты:



При обратном иодометрическом титровании в щелочной среде протекает окисление аскорбиновой кислоты по реакции (3) с последующим раскрытием лактонового цикла и образованием натриевой соли *L*-дикетогулоновой кислоты по реакции (4), а также окисление глюкозы до глюконовой кислоты в виде натриевой соли по реакции (5). Уравнения реакций без указания конфигурации хиральных центров:



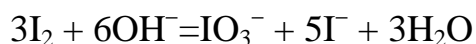
Избыток иода оттитровывается тиосульфатом натрия по уравнению (2).

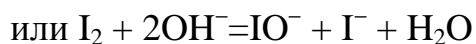
3. Титрование тиосульфатом натрия проводят в данном диапазоне pH, потому что только в этих условиях иод быстро и стехиометрично окисляет тиосульфат-ион по реакции (2).

В сильноокислой среде происходит разложение тиосульфата натрия:

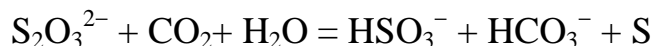


В щелочной среде начинает диспропорционировать иод по уравнению:

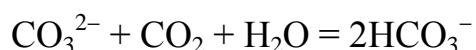




4. Тиосульфат натрия в растворе частично превращается в сульфит под действием угольной кислоты, которая образуется в растворе вследствие поглощения углекислого газа из воздуха:



Карбонат натрия выполняет роль стабилизатора, связывая поглощающийся углекислый газ и блокируя протекание этой реакции:



5. В присутствии большого избытка иода крахмал образует с ним крайне прочный комплекс, медленно разрушающийся в процессе титрования, поэтому во избежание данного негативного процесса крахмал добавляют в конце титрования, когда раствор изменяет окраску с бурой на соломенно-желтую.

Система оценивания

Экспериментальная работа участника оценивается, исходя из относительной погрешности ($\Delta x/x_{\text{ист}}$, %) определения концентрации тиосульфата натрия, масс аскорбиновой кислоты и глюкозы, где $x_{\text{ист}}$ – истинное значение концентрации тиосульфата натрия (1), истинная масса аскорбиновой кислоты (2), истинная масса глюкозы (3); Δx – разница между величиной, полученной участником, и истинным значением.

$\Delta x/x_{\text{ист}}$, %	Баллы	
	Определение концентрации $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Определение массы аскорбиновой кислоты
≤ 5	15	15
5 – 7	13	13
7 – 10	11	11
10 – 15	9	9
15 – 30	6	6
> 30	3	3

Теоретические вопросы

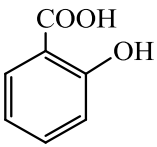
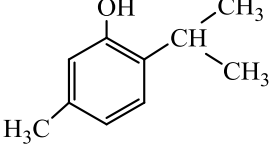
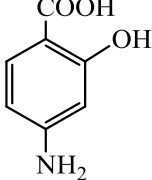
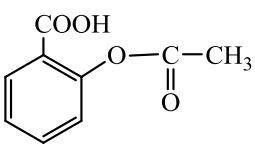
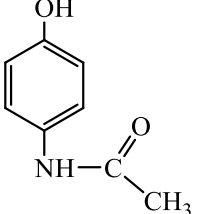
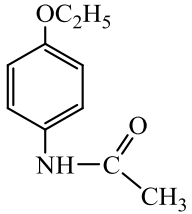
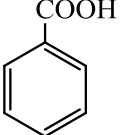
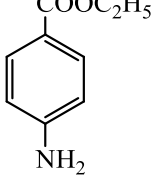
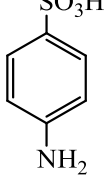
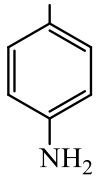
1	Верное указание хиральных центров в молекулах определяемых веществ	1×2 = 2 балла
	Расчет числа пространственных изомеров аскорбиновой кислоты	1 балл
	Указание случая, когда число хиральных центров в молекуле глюкозы отличается от отмеченного на формуле	1 балл
	Указание причины медленного окисления глюкозы иодом	2 балла
2	Уравнения реакций (1)–(5)	2×5 = 10 баллов
3	Указание процессов, протекающих в сильноокислой / сильнощелочной среде (уравнения реакций)	1×2 = 2 балла
4	Объяснение роли карбоната натрия	1 балл
5	Объяснение причины добавления крахмала в конце титрования	1 балл

Итого 50 баллов

Одиннадцатый класс

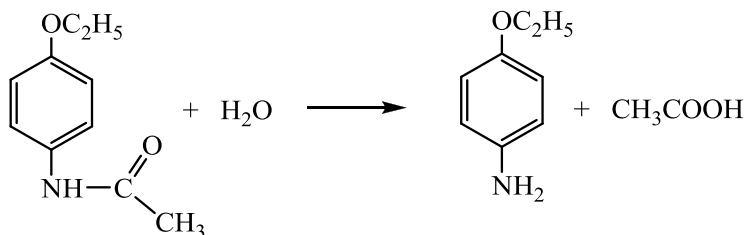
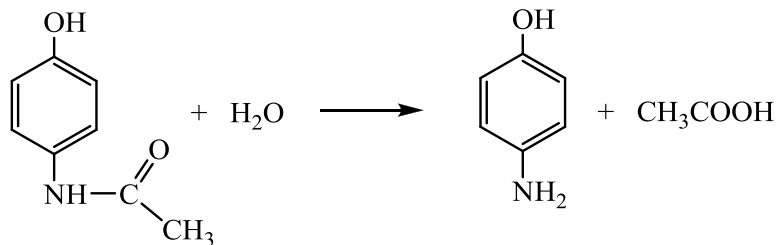
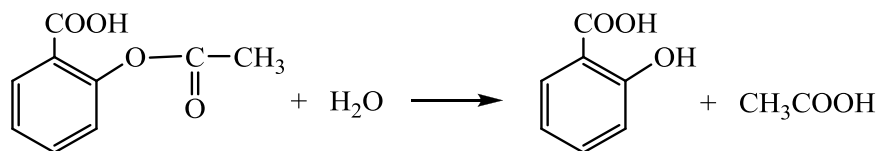
(Автор: Тарасова И.В.)

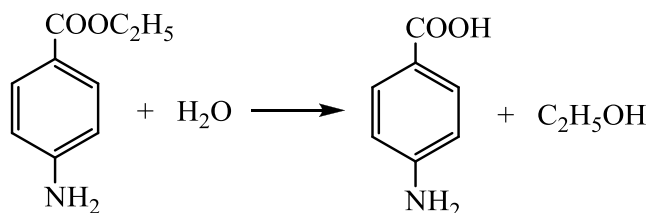
1. Структурные формулы определяемых веществ:

 <p>Салициловая кислота</p>	 <p>Тимол</p>	 <p>n-Аминосалициловая кислота</p>	 <p>Аспирин</p>	 <p>Парацетамол</p>
 <p>Фенацетин</p>	 <p>Бензойная кислота</p>	 <p>Анестезин</p>	 <p>Сульфаниловая кислота</p>	 <p>n-Аминофенол</p>

2. Во влажном воздухе нельзя хранить препараты, способные подвергаться гидролизу. Так, во влажной атмосфере будут медленно гидролизироваться препараты, содержащие сложноэфирные и амидные группы – аспирин, парацетамол, фенацетин, анестезин.

Уравнения реакций гидролиза:

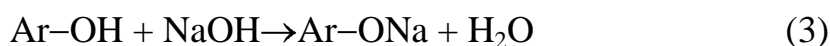
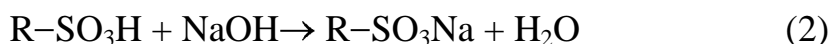




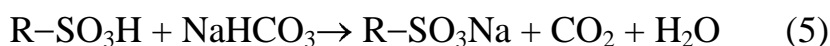
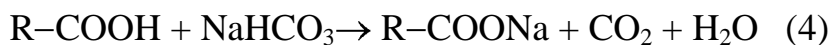
3. Предложенный для определения набор веществ включает ароматические соединения, имеющие в бензольном кольце различные функциональные группы – фенольный гидроксил, аминогруппу, карбоксильную, сложноэфирную и амидную группы, сульфогруппу, причем большинство соединений содержит две функциональные группы.

Поэтому при составлении схемы анализа следует рассмотреть действие предложенных реактивов на имеющиеся в соединениях функциональные группы.

1. В растворе гидроксида натрия вследствие солеобразования растворяются все соединения, содержащие кислотные группы – карбоксильную, сульфогруппу, фенольный гидроксил.



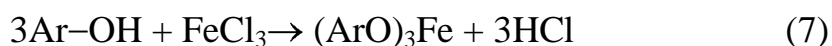
2. При действии гидрокарбоната натрия все соединения с выраженными кислотными свойствами вытесняют из реагента углекислый газ (соединения с карбоксильной и сульфогруппой).



3. В растворе соляной кислоты вследствие солеобразования будут растворяться все соединения, содержащие первичную ароматическую аминогруппу.



4. При действии хлорида железа (III) соединения, содержащие фенольный гидроксил, будут давать интенсивную сине-фиолетовую окраску.



5. Производные карбоновых кислот – амиды и сложные эфиры дают положительную гидроксамовую пробу, описанную в условии.

Исходя из этого, можно предложить одну из возможных схем для определения выданных соединений:

Определяемое вещество	Реактивы				
	NaOH	NaHCO ₃	HCl	FeCl ₃	NH ₂ OH, FeCl ₃
Салициловая кислота	Р-рение	Р-рение CO ₂ ↑		Фиолетовый	
Тимол	Р-рение			Фиолетовый	
ПАСК	Р-рение	Р-рение CO ₂ ↑	Р-рение	Фиолетовый	
Аспирин	Р-рение	Р-рение CO ₂ ↑			Красный
Парацетамол	Р-рение			Фиолетовый	Красный
Фенацетин					Красный
Бензойная кислота	Р-рение	Р-рение CO ₂ ↑			
Анестезин			Р-рение		Красный
Сульфаниловая кислота	Р-рение	Р-рение CO ₂ ↑	Р-рение		
<i>n</i> -Аминофенол	Р-рение		Р-рение	Фиолетовый	

4. Согласно таблице, сначала все исследуемые соединения испытываем на отношение к раствору гидроксида натрия – все соединения, за исключением анестезина и фенацетина, растворяются.

В пробирку внести шпателем небольшое количество вещества и добавить ~ 1 мл раствора щелочи, тщательно перемешать.

Анестезин, в отличие от фенацетина, имеет аминогруппу, за счет которой будет растворяться в растворе соляной кислоты. Таким образом, на данном этапе мы сможем определить анестезин и фенацетин.

В пробирку внести шпателем небольшое количество вещества и

добавить ~ 1 мл раствора соляной кислоты, тщательно перемешать.

Далее к оставшимся 8 соединениям прибавляем раствор гидрокарбоната натрия – в пяти пробирках с бензойной, салициловой, *n*-аминосалициловой, сульфаниловой кислотами и аспирином наблюдается выделение пузырьков углекислого газа. Таким образом, на этом этапе мы делим соединения на две группы.

В пробирку внести шпателем небольшое количество вещества и добавить ~ 1 мл раствора гидрокарбоната натрия, перемешать.

В группе кислот только сульфаниловая и *n*-аминосалициловая кислоты имеют аминогруппы, поэтому при добавлении раствора соляной кислоты они будут растворяться, а бензойная и салициловая кислоты и аспирин – не будут.

Сульфаниловую и *n*-аминосалициловую кислоты легко различить действием раствора хлорида железа (III) – только вторая кислота имеет фенольный гидроксил и даст фиолетовую окраску. Аналогичным образом среди бензойной кислоты, салициловой кислоты и аспирина обнаруживается салициловая кислота.

В пробирку внести шпателем небольшое количество вещества и добавить ~ 1 мл воды, перемешать, затем добавить 1-2 капли раствора хлорида железа (III).

Бензойную кислоту и аспирин можно различить, используя гидроксамовую пробу – она будет положительной только в случае аспирина.

В пробирку внести шпателем небольшое количество вещества и добавить ~ 3 мл этанола, прибавить 1 мл щелочного раствора гидроксиламина, встряхнуть и нагреть на кипящей водяной бане в течение 5 мин. Пробирку охладить и добавить ~ 1 мл соляной кислоты и 2-4 капли раствора хлорида железа (III).

В группе веществ, не вытесняющих углекислый газ из гидрокарбоната натрия, только *n*-аминофенол имеет аминогруппу и будет растворяться в растворе соляной кислоты.

На этом этапе остались два соединения – тимол и парацетамол. Оба соединения имеют фенольный гидроксил, поэтому дают положительную реакцию с хлоридом железа (III), но только парацетамол дает положительную гидроксамовую пробу.

5. Тонкослойная хроматография – это способ анализа, основанный на различном сродстве разделяемых веществ к неподвижной (сорбент) и подвижной (элюент) фазам. Как правило, чем лучше вещество сорбируется неподвижной фазой, тем медленнее вещество двигается по пластине, тем меньше для него будет величина R_f . Этот показатель меняется в зависимости от природы элюента. В методике используется хроматографирование с использованием двух элюентов: элюент №1 позволяет обнаружить парацетамол, элюент №2 – аспирин.

Определение выданной таблетки лекарственного препарата основано на сравнении величин R_f заведомо известных метчиков и анализируемого вещества. Если R_f метчика совпадает с R_f анализируемого вещества при хроматографировании в идентичных условиях, то можно сделать вывод о идентичности метчика и исследуемого вещества.

Система оценивания:

1	Структурные формулы (0,5×10)	5 баллов
2	Аргументированный ответ с указанием причины Уравнения реакций (0,5×4)	1 балл 2 балла
3	План определения Уравнения реакций (1)–(7) (1×7) (оцениваются уравнения реакций как в общем виде, так и на примере конкретных соединений)	6 баллов 7 баллов
4	Определение веществ (2×10)	20 баллов
5	Расчет всех R_f (по 2 балла за каждую хроматограмму) Определение таблетки	4 балла 5 баллов
ИТОГО:		50 баллов

За нарушение правил работы в лаборатории может сниматься от 1 до 3 баллов.

За каждое выданное дополнительно вещество снимается 1 балл.