

**МЕТОДИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНОГО
ЭТАПА ВСЕРОССИЙСКОЙ ОЛИМПИАДЫ
ШКОЛЬНИКОВ ПО ХИМИИ**

Белгород - 2016

Оглавление

<i>Задания первого теоретического тура</i>	5
Девятый класс	5
Задача 9-1	5
Задача 9-2	5
Задача 9-3	6
Задача 9-4	7
Задача 9-5	8
Десятый класс	10
Задача 10-1	10
Задача 10-2	11
Задача 10-3	13
Задача 10-4	13
Задача 10-5	14
Одиннадцатый класс	16
Задача 11-1	16
Задача 11-2	16
Задача 11-3	17
Задача 11-4	19
Задача 11-5	20
<i>Задания второго теоретического тура</i>	22
Неорганическая химия	22
Задача 1	22
Задача 2	24
Задача 3	25
Задача 4	26
Задача 5	27
Задача 6	28
Органическая химия	30
Задача 1	30
Задача 2	31
Задача 3	33

Химия и Жизнь	36
Задача 1	36
Задача 2	38
Задача 3	40
Физическая химия	42
Задача 1	42
Задача 2	42
Задача 3	44
Задача 4	46
<i>Решения заданий первого теоретического тура</i>	48
Девятый класс	48
Решение задачи 9-1	48
Решение задачи 9-2	49
Решение задачи 9-3	52
Решение задачи 9-4	54
Решение задачи 9-5	57
Десятый класс	61
Решение задачи 10-1	61
Решение задачи 10-2	62
Решение задачи 10-3	64
Решение задачи 10-4	67
Решение задачи 10-5	68
Одиннадцатый класс	71
Решение задачи 11-1	71
Решение задачи 11-2	72
Решение задачи 11-3	73
Решение задачи 11-4	75
Решение задачи 11-5	77

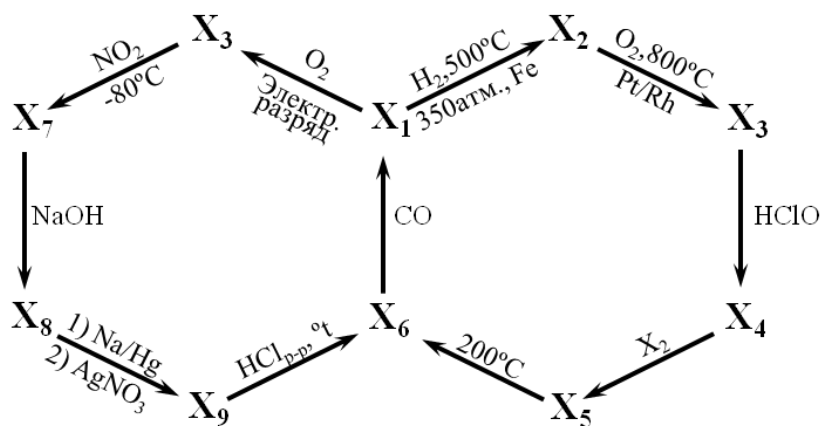
<i>Решения заданий второго теоретического тура</i>	79
Неорганическая химия	79
Решение задачи 1	79
Решение задачи 2	80
Решение задачи 3	84
Решение задачи 4	88
Решение задачи 5	90
Решение задачи 6	93
Органическая химия	97
Решение задачи 1	97
Решение задачи 2	99
Решение задачи 3	103
Химия и жизнь	108
Решение задачи 1	108
Решение задачи 2	110
Решение задачи 3	113
Физическая химия	117
Решение задачи 1	117
Решение задачи 2	120
Решение задачи 3	121
Решение задачи 4	124
<i>Задания экспериментального тура</i>	128
Девятый класс	128
Десятый класс	131
Одиннадцатый класс	133
<i>Решения экспериментального тура</i>	134
Девятый класс	134
Десятый класс	136
Одиннадцатый класс	138

ЗАДАНИЯ ПЕРВОГО ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ТУРА

ДЕВЯТЫЙ КЛАСС

Задача 9-1

На предлагаемой Вашему вниманию схеме представлены превращения веществ $X_1 - X_9$, содержащих в своем составе один и тот же элемент.



В таблице приведены некоторые свойства части из представленных на схеме веществ.

Вещество	Окраска вещества при н.у.	Среда при растворении в воде	$T_{пл.}, ^\circ C$	$T_{кип.}, ^\circ C$
X_1	Не окрашено	Нейтральная	-210	-196
X_2	Не окрашено	Щелочная	-78	-33
X_3	Не окрашено	Нейтральная	-164	-152
X_7	Синяя	Кислая	-102	4,5

1. Установите формулы и названия веществ $X_1 - X_9$. Оценивается любое ОДНО из правильных названий каждого из веществ.

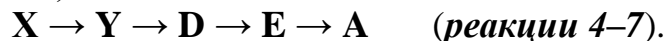
2. Напишите уравнения представленных на схеме реакций.

Задача 9-2

Получение вещества **X** — широко используемого окислителя — рекомендуют проводить растворением оксида **A** (9,33 % O) в безводной уксусной кислоте (CH_3COOH) при температуре 30–40 °C при интенсивном перемешивании раствора (**реакция 1**). Вещество **X** чрезвычайно чувствительно к влаге, в присутствии которой в реакционной смеси тотчас выпадает черный осадок оксида **B** (**реакция 2**). Выбор оксида **A** для получения вещества **X** оправдан в связи с тем, что одновременно с солью **X** образуется соль **Y**, последняя связывает всю выделяющуюся в ходе реакции воду в кристаллогидрат $Y \cdot 2H_2O$, устойчивый ниже 45 °C. Кристаллогидрат соли **Y** растворим в безводной уксусной кислоте существенно лучше вещества **X**. Оно выпадает в осадок при охлаждении раствора. Для получения дополнительной порции целевого продукта после отделения осадка **X**, через оставшийся после реакции раствор **Y** в безводной уксусной кислоте (в присутствии какого-либо

водоотнимающего реагента) рекомендуют пропустить ток сухого хлора при 80°C до прекращения выпадения осадка, содержащего смесь **X** и **C** (*реакция 3*). При этом в реакционной смеси (по завершении выпадения осадка) не остается никаких веществ, кроме растворителя.

При нагревании **X** на воздухе происходит ряд превращений (указаны только твердые вещества):



Растворение соли **D** или оксида **E** в уксусной кислоте приводит к соли **Y**, причем в случае **D** процесс сопровождается выделением газа. (*реакции 8 и 9*).

При переходе **E** → **A** увеличение массы составляет 2,39 %.

Все неизвестные вещества содержат элемент **Z**.

Вопросы:

1. Определите все неизвестные вещества, установите элемент **Z**. Ответ обоснуйте.

2. Определите вещества **A–E**, **X**, **Y**. Ответ обоснуйте, состав **A** и **E** подтвердите расчетом. Составьте уравнения всех реакций в описанной методике, а также превращений при нагревании **X**.

3. Предложите способ получения в одну стадию оксида **B** из: а) **A**, б) **Y**. (*реакции 10 и 11*).

4. Составьте уравнение взаимодействия **B** в присутствии H_2SO_4 с:

а) H_2O_2 (выделяется газ с резким запахом),

б) MnSO_4 (изменение окраски раствора). (*реакции 12 и 13*).

5. Растворимость **C** при 25 °C в воде составляет 1,067 %, а при 100 °C 3,203%. Определите массу **C** и объем воды, которые необходимо взять для того, чтобы в результате однократной перекристаллизации получить 1,00 г вещества при охлаждении кипящего раствора до 25 °C.

Задача 9-3

Для получения бесцветного газа **X** Крокодил Гена использовал следующий способ. Он взял из банки неизвестный серебристо–белый металл **Y**, предварительно очищенный от керосина, в котором он хранился, и сжег его на воздухе. Из 3,22 г **Y** при сжигании образовалось 5,46 г жёлтого порошка **Z**. Этот порошок Крокодил внес в холодную воду. Образовавшийся раствор он подкислил серной кислотой и добавлял к нему медленно по каплям разбавленный раствор перманганата калия. Выделился газ **X**. Гена легко написал схему реакции со всеми реагентами и правильными продуктами, но затем надолго задумался над расстановкой коэффициентов. В конце концов, он составил уравнение реакции, по которому из 5,46 г порошка **Z** и перманганата калия должно было получиться 4,704 л (н.у.) газа **X**. Однако реально он получил его в 3,5 раза меньше, чем ожидал.

Когда Чебурашка повторял этот опыт с друзьями в школе, он взял свежеприготовленный раствор свежеперекристаллизованного перманганата калия. У них газ сначала вообще не выделялся, а затем (через несколько минут

после смешения реагентов) реакция «пошла», но газа выделилось в 3 раза меньше, чем по расчету Гены.

Старуха Шапокляк, повторяя опыт Крокодила, сразу добавила побольше перманганата калия и пошла подглядывать за Чебурашкой, надолго оставив реакцию без присмотра. Интересно, что ее результат лучше всего приблизился к расчету, проведенному Крокодилом. Полученный ею газ занимал объем всего в 2 раза меньше, чем его должно было получиться в соответствии с уравнением Гены.

1. Установите неизвестные вещества **X**, **Y**, **Z**. Состав **Z** подтвердите расчетом. Напишите уравнение реакции горения металла **Y** на воздухе.
2. Используя данные задачи по объему выделившихся газов, запишите несколько вариантов уравнений реакций вещества **Z** с раствором перманганата калия в кислой среде:
 - реакции, выполненной Чебурашкой (со свежеприготовленным раствором свежеперекристаллизованного перманганата калия [уравнение 1]);
 - реакции, написанной и уравненной Крокодилом Геней [уравнение 2];
 - реакции, проведенной Крокодилом Геней [уравнение 3];
 - реакции, проведенной Старухой Шапокляк [уравнение 4].В каждом случае укажите вещество (вещества) – окислитель и вещество (вещества) – восстановитель.
3. Выскажите предположение, почему в реакции, которую проводил Чебурашка с друзьями, газ сначала не выделялся, а затем реакция «пошла».
4. Укажите условия реакции, необходимые для образования такого количества газа, как получила Старуха Шапокляк.

Примечание: Объемы всех газов приведены при н. у.

Задача 9-4

Некая неорганическая кислота образует три вида натриевых солей (**I** – **III**), кристаллизующихся из водного раствора. При нагревании до 500 °С они превращаются в три других соли (**IV** – **VI**), отличающихся количественным составом. Натриевые соли хорошо растворимы в воде, добавление к ним растворов солей серебра вызывает выпадение осадков, растворимых в 2 М растворе аммиака. Осадки, образующиеся при добавлении растворов солей бария, растворяются при действии 2 М раствора азотной кислоты. Соль **IV**, при прибавлении соли бария или серебра, образует слабую белую муть. А при обратном порядке смешивания устойчивое помутнение возникает при добавлении первых капель реагента.

Номер соли	Свойства				
	+ р-р AgNO ₃ (недост.)	+ р-р Ba(NO ₃) ₂ (недост.)	Δm , % [*]	рН водн. р-ра соли	Твердый остаток прокаливания
I	Желтый осадок	Белый осадок	34,62	слабо кислый рН~4,5	IV
II	Желтый осадок	Белый осадок	62,85	слабо щелочной рН~9	V
III	Желтый осадок	Белый осадок	56,84	щелочной рН~12	VI
VI	Желтый осадок	Белый осадок			
V	Белый осадок	Белый осадок			
IV	—	—			

* Δm , % – потеря массы при прокаливании твердых форм, кристаллизующихся из водных растворов

Определите состав исходных солей (**I – III**) и продуктов термического разложения (**IV – VI**). Ответ обоснуйте.

Напишите уравнения реакций: термического разложения (3 уравнения), осаждения нитратом серебра (4 уравнения) и растворения этих осадков в NH₃ (1 реакция); осаждения нитратом бария (4 реакции) и растворения этих осадков в HNO₃ (3 реакции). Всего 15 уравнений.

Нарисуйте геометрическое строение анионов солей **I – VI** и прокомментируйте Ваш рисунок.

Задача 9-5

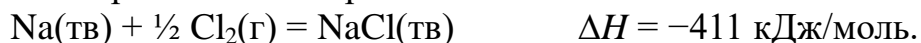
Энергия кристаллической решётки

Количественной мерой устойчивости кристалла является энергия кристаллической решётки, то есть энергия, которую необходимо затратить, чтобы превратить 1 моль твердого ионного соединения в газ, состоящий из ионов. Например, для хлорида натрия эта энергия равна энтальпии реакции



Энергию кристаллической решётки нельзя измерить экспериментально, но можно определить с помощью термохимического цикла, предложенного двумя нобелевскими лауреатами – немецким физиком М. Борном и немецким химиком Ф. Габером.

Энтальпию образования 1 моль хлорида натрия из твёрдого натрия и газообразного хлора можно измерить:



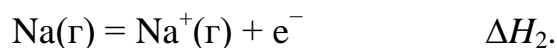
(Положительное значение энтальпии означает, что реакция эндотермическая, а отрицательное – что реакция экзотермическая.)

Используя цикл Борна–Габера, представим, что этот процесс протекает в пять стадий:

1. Превращение твёрдого натрия в газ:



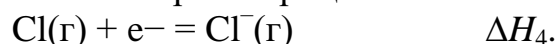
2. Превращение атомов натрия в положительные ионы:



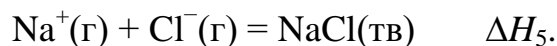
3. Диссоциация молекул хлора на атомы:



4. Превращение атомов хлора в отрицательные ионы:



5. Взаимодействие ионов натрия и хлора с образованием кристаллического NaCl:



Задания

1. В правой колонке таблицы приведены значения ΔH перечисленных реакций (в неверном порядке). Расположите значения ΔH реакций в правильном порядке в левой колонке.

$\Delta H_1 =$		–349 кДж/моль
$\Delta H_2 =$?	107 кДж/моль
$\Delta H_3 =$		244 кДж/моль
$\Delta H_4 =$		496 кДж/моль

Используя приведённые данные, рассчитайте энергию кристаллической решётки хлорида натрия.

2. Каков знак полученного значения энергии кристаллической решётки (положительный или отрицательный?) Почему? Объясните.

3. Качественно предскажите, как от энергии кристаллической решётки NaCl будут отличаться энергии решёток LiCl, KCl, NaF и NaBr (больше или меньше). Почему? Объясните.

4. Энергия кристаллической решётки хлорида магния равна 2524 кДж/моль. Объясните отличие этой величины от энергии решётки хлорида натрия.

5. Известны следующие энтальпии ионизации атомов натрия и магния:



Используя эти данные, предложите своё объяснение, почему не существует кристаллических а) NaCl₂ и б) MgCl.

6. Энтальпии гидратации ионов Na⁺(г) и Cl[–](г) равны –406 кДж/моль и –377 кДж/моль соответственно.

а) Выделяется или поглощается теплота при растворении кристаллического хлорида натрия в воде? Ответ подтвердите расчётом энтальпии реакции растворения.

б) Сколько теплоты выделится (или поглотится) при растворении в воде 46.8 г кристаллического NaCl?

Полезные знания

Энергия электростатического взаимодействия двух зарядов пропорциональна их величинам и обратно пропорциональна расстоянию между ними.

ДЕСЯТЫЙ КЛАСС

Задача 10-1

Белый, легко растворимый в воде минерал (вещество **A**) впервые был обнаружен в Хибинах в 1979 году. Минерал встречается на Кольском полуострове и в некоторых районах Канады в виде порошковатых налётов на поверхности и в пустотах щелочных пород.



Навеску вещества **A** массой 1,868 г исследовали методом синхронного термического анализа, позволяющим одновременно определять изменение массы и тепловые эффекты при термических превращениях веществ. В таблице представлены результаты анализа:

Температура, °С	Продукт реакции	Превращение	Потеря массы, г	$\Delta_r Q$, Дж
95	Б	A → Б	0,378	-199
300	В	Б → В	0,095	-189

Другую навеску **A** массой 1,905 г растворили в 50 мл дистиллированной воды. К полученному раствору, окрашивающему универсальную индикаторную бумагу в синий цвет, добавили 50,00 мл 0,5000 М раствора хлорида кальция. Выпавший при этом белый осадок **Г** отфильтровали, промыли 20 мл дистиллированной воды и высушили при 75 °С до постоянной массы 1,840 г. Затем этот осадок нагрели до 190 °С, в результате чего было получено вещество **Д** массой 1,455 г. Раствор, оставшийся после фильтрования вещества **Г**, количественно перенесли в мерную колбу объёмом 250,0 мл, добавили туда же раствор от промывания осадка, после чего довели раствор в колбе до метки дистиллированной водой. Аликвоты (пробы) полученного раствора объёмом 25,00 мл титровали 0,1000 М раствором натриевой соли этилендиамин-тетрауксусной кислоты (ЭДТА, Трилон Б) в присутствии индикатора эриохромового чёрного Т до синей окраски раствора. На титрование трёх аликвот потребовалось 14,35, 14,23 и 14,33 мл раствора ЭДТА.

Задания:

1. Определите формулы веществ **A–Д**. Ответ обоснуйте, состав подтвердите расчётами.

2. Приведите уравнения всех описанных в условии химических реакций, кроме реакции с участием ЭДТА.

Известно, что ионы Ca^{2+} окрашивают индикатор в синий цвет, но образуют с ЭДТА прочный комплекс состава 1 : 1; при этом раствор вещества **A** с ЭДТА не взаимодействует. Вещество **Г** широко используется в качестве удобрения.

3. Рассчитайте, сколько формульных единиц вещества **A** приходится на элементарную ячейку, если его плотность равна 2,06 г/см³. Если Вы не смогли

определить состав **A**, то приведите выражение для числа формульных единиц Z в зависимости от молярной массы M вещества **A**.

A имеет ромбическую кристаллическую решётку. Элементарная ячейка представляет собой параллелепипед со сторонами 10,34, 16,82 и 6,60 Å ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ м}$). Все углы параллелепипеда равны 90° .

4. Рассчитайте стандартную теплоту образования веществ **A** и **B** $Q_f(\text{A})$ и $Q_f(\text{B})$, если $Q_f(\text{B}) = 3188 \text{ кДж/моль}$, $Q_f(\text{H}_2\text{O}) = 286 \text{ кДж/моль}$.

Задача 10-2

Работы Уильяма Нанна Липскомба (Нобелевская премия, 1976), посвящённые ряду соединений элемента **X**, прояснили доселе непонятный характер химических связей и связанные с ним свойства некоторых соединений, называемых *электронодефицитными*. В молекулах таких соединений на одну связь приходится менее чем по два электрона.

Одним из простейших представителей таких соединений является газ **A** с плотностью по воздуху около 1, в молекуле которого присутствует 12 валентных электронов и 8 химических связей.

1. Определите элемент **X**. Найдите формулу газа **A** и изобразите строение его молекулы. С каким тропическим плодом и почему связано название некоторых связей в молекуле **A**?

A весьма реакционноспособен: постепенно разлагается водой с образованием кислоты **B** (17,48 % **X**) (*реакция 1*), на воздухе может самопроизвольно воспламениться уже при комнатной температуре с выделением огромного количества тепла (*реакция 2*), при взаимодействии с гидридом натрия в эфире образует вещество **B** (28,58 % **X**) (*реакция 3*), находящее широкое применение в органическом синтезе.

2. Определите формулы веществ **B** и **B**, напишите уравнения реакций 1–3. Для каких целей в органическом синтезе используют вещество **B**?

Элемент **X** способен к образованию и более сложных электронодефицитных соединений – *кластеров*, содержащих связи между атомами **X**. Примерами таких кластеров могут служить двухзарядные анионы **Г**, **Д** и **Е**, сведения о составе и структуре которых, а также соединения **A** приведены в таблице:

	Количество валентных e^-	Количество связей X–X	Число структурно неэквивалентных атомов X	Массовая доля X
A	12	0	1	78,14 %
Г	22	9	2	91,47 %
Д	26	12	2	91,47 %
Е	30	15	2	91,47 %

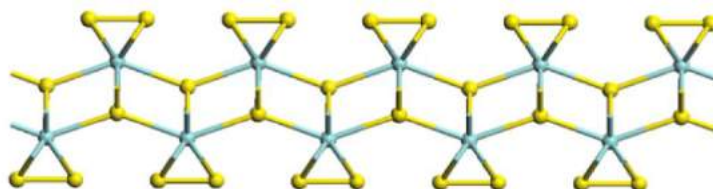
3. Определите формулы кластерных анионов **Г**, **Д** и **Е**, если известно, что все они состоят из тех же элементов, что и **A**. Изобразите пространственное строение данных кластеров. И назовите фигуры в вершинах которых находятся атомы **X**.

Задача 10-3

Рассеянный элемент

Рассеянный элемент **X** широко распространен в земной коре. Его соединения находят разнообразные применения – от изготовления зубных коронок до имитации драгоценных камней.

Бинарное соединение **A** элемента **X** имеет слоистую структуру (фрагмент слоя показан ниже). Оно обладает интересным и важным свойством: нанопленки **A** служат отличными катализаторами электроокисления воды до кислорода в щелочной и нейтральной среде.



При растворении **A** в горячей концентрированной серной кислоте образуются два продукта, один из которых (**B**) выделяется в виде газа. Из полученного раствора при охлаждении выпадают кристаллы вещества **C**, которые при последовательном нагревании до 900 °С теряют сначала 15,21 %, потом 5,07 % и наконец еще 45,05 % массы (все проценты – от исходной массы осадка). Конечный продукт разложения – бинарное соединение **D**, в котором массовая доля элемента **X** в 1,52 раза больше, чем в соединении **A**. Вещество **D** также может быть получено непосредственно из **A** в одну стадию. Известно, что **D** служит основой твердого электролита в некоторых источниках тока – топливных элементах.

1. Определите элемент **X** и установите формулы веществ **A** – **D**. Ответ подтвердите расчетами.

2. Напишите уравнения всех реакций, о которых идет речь в задаче (всего – 5 реакций).

3. Напишите электронно-ионное уравнение полуреакции образования кислорода при окислении воды в щелочной среде.

4. В водородно-кислородных топливных элементах реакция образования воды из простых веществ служит источником тока. Напишите электронно-ионные уравнения полуреакций окисления и восстановления при участии электролита **D**, если известно, что он проводит ионы кислорода (никакие другие ионы в полуреакциях не участвуют).

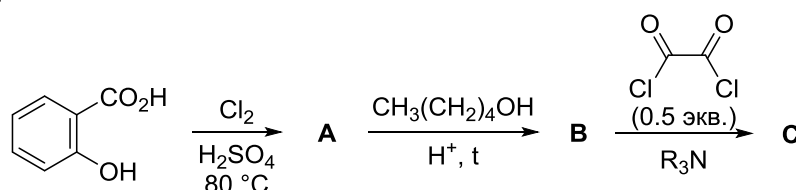
5. Какую среду имеет разбавленный водный раствор вещества **C**? Ответ поясните с помощью ионного уравнения реакции.

Задача 10-4

Химические источники света – это устройства, генерирующие свет в результате протекания химической реакции. Благодаря таким особенностям, как автономность, водонепроницаемость, прочность, пожаробезопасность, химические источники света активно используются при аварийно-спасательных работах в чрезвычайных ситуациях, в дайвинге, спелеологии,

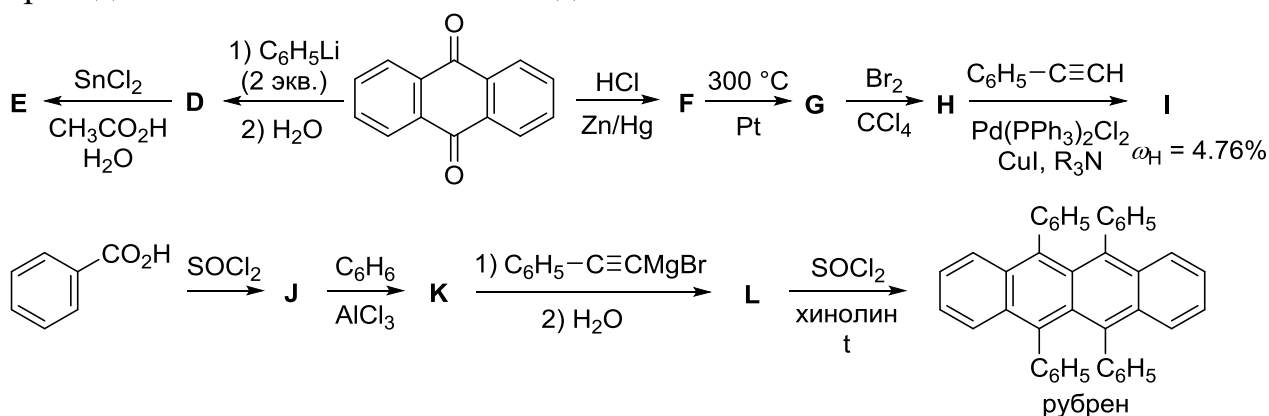
туризме, а также для декоративных целей. Как правило, химические источники света содержат соединение **C**, пероксид водорода и какой-либо органический флюорофор. Принцип их работы основан на окислении соединения **C** пероксидом водорода, которое приводит к образованию крайне нестабильного 1,2-диоксетан-3,4-диона (**X**), спонтанно распадающегося до газа **Y** без образования других продуктов. При этом выделяется большое количество энергии, которое расходуется на переход молекул флюорофора из основного электронного состояния в возбуждённое. Релаксация в основное электронное состояние сопровождается излучением, длина волны которого зависит от структуры флюорофора.

Соединение **C** можно синтезировать из салициловой кислоты в три стадии по приведённой ниже схеме.



1. Приведите структурные формулы соединений **A – C** и **X** и молекулярную формулу газа **Y**. Учтите, что соединение **A** содержит 44,05 % хлора по массе и не имеет заместителей в положении 4 ароматического кольца, соединение **X** циклическое, а газ **Y** вызывает помутнение известковой воды.

В качестве флюорофоров в химических источниках света часто применяются углеводороды, содержащие конденсированные ароматические циклы, например, вещества **E** (испускающее синий свет), **I** (испускающее зелёный свет) или рубрен (испускающий жёлто-оранжевый свет). Ниже приведены схемы синтеза этих соединений.



2. Приведите структурные формулы соединений **D–L**.

Задача 10-5

Многоликий углекислый газ

Углекислый газ встречается в природе при самых разных условиях. На рисунке изображена фазовая диаграмма углекислого газа, описывающая равновесные состояния этого вещества при различных температурах и давлениях.

Углекислый газ, находящийся при $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ и 1 атм (**состояние 1**, «сухой лед») подвергли следующим превращениям:

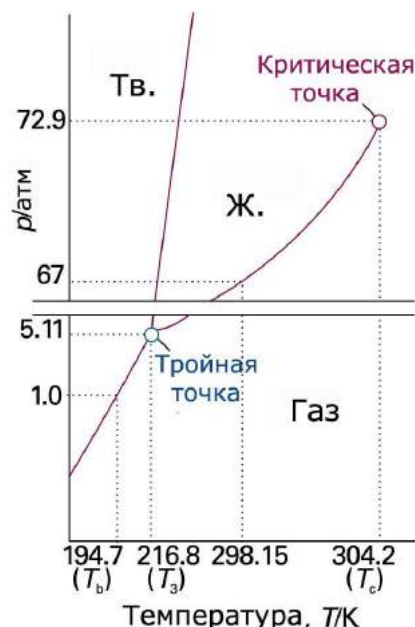
1) нагрели при постоянном давлении до $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (**состояние 2**),

2) сжали при постоянной температуре до 60 атм (**состояние 3**),

3) охладили при постоянном давлении до $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (**состояние 4**),

4) вернули в **состояние 1**.

Плотность твердого и жидкого CO_2 равна, соответственно $1,56$ и $1,10\text{ г/см}^3$ и практически не зависит от температуры и давления.



1. В каком из четырех состояний объем углекислого газа – наибольший? Объясните. Во сколько раз он превышает объем вещества в исходном состоянии?

2. Сколько раз изменяется агрегатное состояние CO_2 в каждом из процессов: $1 \rightarrow 2$, $2 \rightarrow 3$, $3 \rightarrow 4$ и $4 \rightarrow 1$?

3. Изобразите качественно зависимость объема CO_2 от температуры в процессе $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$. Покажите на графике состояния 1, 2, 3.

4. Атмосфера Венеры почти полностью состоит из углекислого газа. Ее плотность вблизи поверхности ($450\text{ }^{\circ}\text{C}$, 100 атм) составляет 65 кг/м^3 . В каком агрегатном состоянии находится CO_2 у поверхности Венеры? Объясните.

5. Атмосфера Марса также почти полностью состоит из углекислого газа, однако давление вблизи поверхности – в 10 тысяч раз меньше, чем на Венере. Во сколько раз плотность марсианской атмосферы меньше плотности земной атмосферы при той же температуре?

6. Кусок «сухого льда» массой 50 г бросили в 1 л воды. Образовавшийся раствор нагрели до комнатной температуры при обычном давлении ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 атм). Рассчитайте pH раствора.

Константа диссоциации угольной кислоты по первой ступени равна $4,5 \cdot 10^{-7}$. Растворимость углекислого газа в воде при этих условиях равна 0,9 объемов на 1 объем воды.

ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС

Задача 11-1

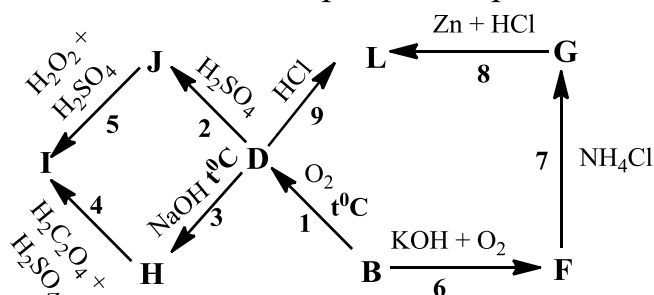
Металлы **A** и **B** серебристо–серого цвета были открыты практически в одно время. **A** легко поддающийся различной обработке металл, использующийся в авиации и ракетостроении. Металл **B** является компонентом многих сплавов, характеризующихся высокой прочностью, входящий в состав танковой брони. Для **A** и **B** самая устойчивая степень окисления +5.

При растворении эквимольной навески металлов **A** и **B** массой 2,88 г в концентрированной серной кислоте, ее масса уменьшилась на 1,02 г. Молярный объем металла **A** равен $1,08 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$, плотность металла равна $8,57 \text{ г/см}^3$. При обжиге металлов при температуре выше 500°C образуются вещества **C** белого и **D** красного цвета, частично растворимые в воде. **C** восстанавливается водородом до оксида **E** (25,6 % кислорода по массе), при этом массовая доля кислорода уменьшается на 15 % от начального значения.

вещество	I	J	L
$\omega(\text{B})$, масс. %	31,2	38,9	36,9
$\omega(\text{O})$, масс. %	49,1	48,9	11,6

Задания:

- Определите вещества **A** – **E**, напишите уравнения реакций растворения **B** в концентрированной серной кислоте и восстановления **C**.
- Напишите уравнения химических реакций, приведенных на схеме.



Окраска некоторых соединений

F	G	H	I	L
Белый	Белый	Белый	Голубой	Голубой

- При реакции солянокислого раствора **G** с цинком сначала цвет раствора становится зеленым, затем голубым, через некоторое время он становится зелёным, потом фиолетовым, после чего окраска не меняется. Объясните этот процесс, написав протекающие при этом химические реакции.
- Назовите по номенклатуре ИЮПАК вещества **J**, **I**, **L**.

Задача 11-2

Неорганическое соединение **X** образуется при реакции водного раствора вещества **A** с простым веществом **B**.

Впервые вещество **X** было получено в 1812 году. С тех пор многие химики пытались определить его химическую формулу, получая при этом разные результаты. Считалось, что в зависимости от условий проведения

реакции формула продукта может быть различной.

В таблице приведены массовые доли элементов Э₁, Э₂ и Э₃ в веществе X в соответствии с формулами, предложенными разными исследователями (с использованием современных данных об атомных массах элементов):

Исследователь		Массовая доля элементов Э ₁ , Э ₂ и Э ₃ в веществе X		
		ω(Э ₁), %	ω(Э ₂), %	ω(Э ₃), %
Маршан, 1840	I	9,80	1,411	88,79
Гладстоун, 1851	II	5,21	0,375	94,42
Бунзен, 1852 Чаттауэй, 1900	III	6,80	0,734	92,47
Бунзен, 1852	IV	4,39	0,189	95,42
Гей-Люссак, 1814 Шталшмидт, 1862 Малле, 1879	V	3,55	0,000	96,45
Гаяр, 1884	VI	5,53	0,448	94,02

К началу 20 века было наконец достоверно установлено, что X – индивидуальное соединение, содержащее 6,80 % Э₁, 0,734 % Э₂ и 92,47 % Э₃ (**III**), а остальные данные ошибочны.

Задания:

1. Определите элементы Э₁, Э₂ и Э₃. Запишите формулу вещества X в соответствии с современными представлениями, а также брутто-формулы X, определенные разными исследователями (**I–VI**).

2. Напишите уравнение реакции получения X.

3. Почему элементный состав X было так сложно установить?

Веществу X часто приписывают формулу V, впервые предложенную Гей-Люссаком. Однако в чистом виде вещество с такой формулой было получено лишь в 1990 году при низкотемпературной реакции бинарного соединения В, содержащего 56,4 % Э₁, с соединением Г, которое получается при фторировании избытка Б при температуре –50 °С.

4. Напишите формулы В и Г.

5. В реакции А и Б при определенных условиях может образоваться продукт Y, содержащий 17,5 % Э₁. Установите формулу Y. Укажите условия образования этого соединения, ответ обоснуйте.

Задача 11-3

Одной из важнейших характеристик раствора является кислотность его среды, от которой зависит возможность или невозможность протекания многих химических процессов в этом растворе. Особое значение кислотность среды имеет в биохимических системах, т.к. для ферментов и многих других биологически активных молекул характерен строго определенный и небольшой интервал кислотности, внутри которого они могут функционировать. Поэтому исключительную важность имеют буферные системы – растворы, кислотность среды которых слабо изменяется от разбавления и добавления небольших количеств сильных кислот и оснований.

Количественным выражением кислотности среды является водородный показатель pH – безразмерная величина, равная отрицательному десятичному логарифму концентрации ионов водорода в растворе, ($pH = -\lg[H^+]$) (здесь и далее в формулах необходимо использовать концентрации, выраженные в моль/л)

Поскольку определять кислотность растворов «голыми руками» человек не может для определения pH используют органические индикаторы – вещества, изменяющие свою окраску в зависимости от pH .

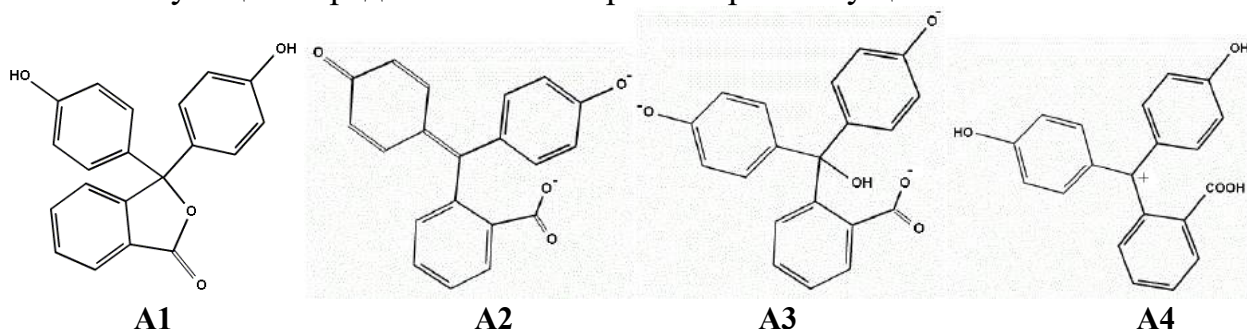
1. Чему равен pH дистиллированной воды? Изменится ли pH , если стакан с дистиллированной водой оставить на несколько дней на открытом воздухе? Объясните ваш ответ.

Один из самых известных индикаторов, который каждый из вас наверняка видел и использовал в школе – вещество **A**, в прошлом использовавшееся в качестве слабительного. Вещество **A** получают конденсацией двух ароматических соединений **B** и **B** (массовые доли углерода 76,6 % и 64,9 % соответственно) в присутствии концентрированной серной кислоты.

При переходе среды водного раствора из нейтральной в щелочную **A** меняет бесцветную окраску на малиновую. Однако в сильнощелочной среде раствор **A** снова обесцвечивается, а в сильнокислой он становится оранжевым.

2. Приведите общеизвестные тривиальные названия веществ **A**, **B** и **B**.

3. На рисунках изображены различные формы **A** (**A1** – **A4**), соответствующие определенным интервалам pH их существования:



Интервалы pH :

- а) $pH < 0$
- б) $0 < pH < 8.2$
- в) $8.2 < pH < 12$
- г) $pH > 13$

Приведите в соответствие структурам **A1** – **A4** интервалы pH а – г.

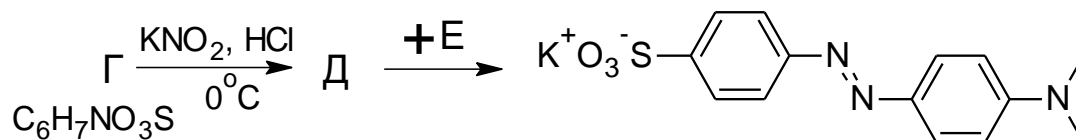
4. Напишите, какой цвет в присутствии **A** будут иметь следующие растворы:

- а). Разбавленный ($\sim 0,001$ М) раствор $NaOH$
- б). Разбавленный ($\sim 0,01$ М) раствор HCl
- в). Концентрированный (~ 10 М) раствор $NaOH$
- г). Концентрированный (~ 10 М) раствор HCl
- д). $0,01$ М раствор $NiCl_2$
- е). $0,01$ М раствор Na_2CO_3 , $K_{a2} = 4,7 \cdot 10^{-11}$

ж). 10^{-10} М раствор HCl

з). 0,01 М раствор K_2SO_4

Другой широко известный кислотно-основный индикатор имеет название метиловый оранжевый. Его синтезируют диазотированием ароматической сульфокислоты Г по следующей схеме:



5. а) Напишите уравнение реакции превращения электронейтральной формы Г в Д

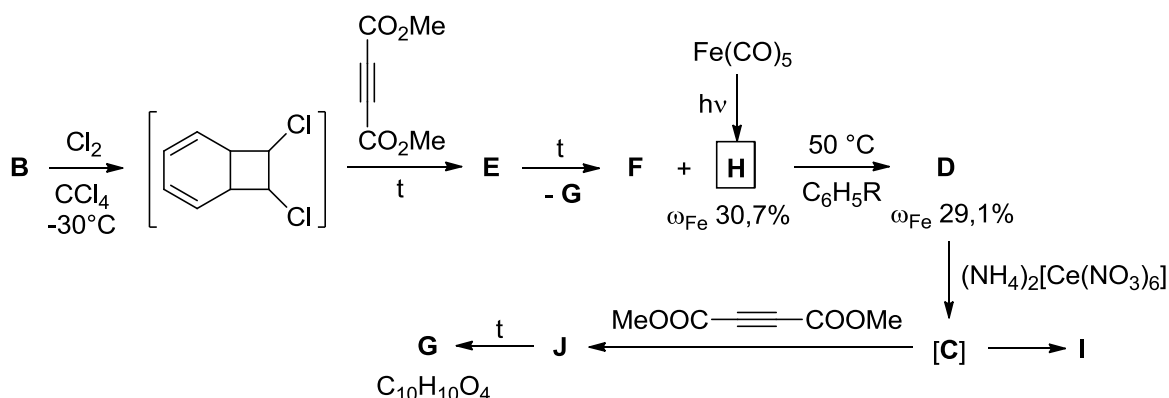
б) Изобразите структурные формулы веществ Г, Д и Е

в) Укажите окраску метилового оранжевого в кислой ($pH < 3$) и в щелочной среде.

г) Изобразите резонансные структуры его «кислотной» формы.

Задача 11-4

Моноциклические углеводороды А, В и С имеют одну и ту же простейшую формулу $(C_xH_y)_n$, но совершенно разные свойства. Углеводороды А и В стабильны, однако при взаимодействии с электрофильными агентами А образует продукты замещения, а В дает продукты присоединения. Углеводород С в свободном виде неустойчив, но он и его производные могут существовать в комплексах переходных металлов в виде дианиона. Примером такого комплекса С является соединение Д, которое можно получить из В с помощью последовательности реакций, приведенной на схеме ниже.



Соединение Д имеет так называемую «полусэндвичевую» структуру, иногда его также сравнивают с табуретом для игры на фортепиано (piano stool); соединение Н имеет два типа карбонильных групп в соотношении 2 : 1 и ось симметрии третьего порядка; все комплексы металлов в данной задаче удовлетворяют правилу Сиджвика (центральный атом металла в комплексе окружает себя таким числом лигандов, что общее число электронов в атоме металла будет таким же, как и в атоме ближайшего инертного газа).

Приведите структурные формулы соединений А–J, учитывая, что J –

изомер **G**, а **I** – изомер **B**.

Задача 11-5

Каталитическое гидрирование алкенов

Реакция взаимодействия алкенов с водородом в газовой фазе практически не идет даже при сильном нагревании, однако в присутствии некоторых переходных металлов она легко протекает при комнатной температуре, быстро и со 100 %-ным выходом. Для изучения механизма процесса был проведен ряд экспериментов при комнатной температуре 25 °С и нормальном давлении 1 атм (молярный объем газов при этих условиях равен 24,46 л/моль).

В первом эксперименте изучали поглощение водорода палладиевой фольгой массой 0,2048 г (плотность 12,02 г/см³). Была измерена зависимость объема водорода в реакционном сосуде с фольгой от времени:

t , мин	0	10	25	35	50
$V(\text{H}_2)$, мл	20,0	15,0	7,5	3,5	3,5

1. Сколько объемов водорода может поглотить один объем палладия при этих условиях?

2. В результате реакции образуется нестехиометрическое соединение водорода с палладием PdH_x . Найдите x (с точностью до сотых).

3. При $x \geq 0,5$ гидрид PdH_x теряет металлическую проводимость и становится полупроводником. Через сколько минут после начала эксперимента это происходит?

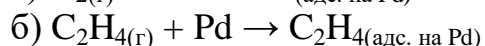
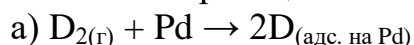
4. В результате реакции выделилось 60 Дж теплоты. Рассчитайте энергию связи атомарного водорода с палладием, если энергия связи в молекуле H_2 равна 436 кДж/моль.

В другом эксперименте изучали взаимодействие этилена и избытка тяжелого водорода D_2 на разных палладиевых катализаторах. Обнаружили, что в присутствии монокристалла металла реакция практически не идет, тогда как с металлической фольгой или наночастицами, нанесенными на инертный носитель, реакция протекает быстро и количественно, при этом образуется смесь трех продуктов с близкими молярными массами, имеющая плотность 1,35 г/л.

5. Предположите, почему не идет реакция на монокристалле.

6. Из каких веществ состояла газовая смесь после реакции? В каком объемном соотношении были взяты C_2H_4 и D_2 для опыта, если весь исходный дейтерий перешел в продукты реакции?

7. Механизм реакции включает 4 стадии:



в) ?

г) ?

Составьте уравнения двух заключительных стадий. Какая из них гарантированно является обратимой, а какая – лимитирующей? Кратко объясните.

ЗАДАНИЯ ВТОРОГО ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ТУРА

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

Чужая алхимия

Традиционные и исторические названия веществ, существовавшие за рубежом, несколько отличаются от известных у нас. Предположим, что вы попали в старинную английскую лабораторию, где обнаружили 8 подписанных сосудов с бесцветными водными растворами индивидуальных соединений. После экспериментов с попарными сливаниями содержимого этих сосудов вам удалось составить таблицу всех наблюдаемых явлений (прочерк – отсутствие видимых изменений). (см. следующую страницу)

1. Определите формулу каждого из веществ.
2. Напишите уравнения всех проведенных реакций.
3. В одной из реакций в зависимости от соотношения реагентов могут получиться либо Tartar, либо tartarized Tartar. Какие вещества называли так?
4. Предположите, какой состав могут иметь: blue vitriol, red vitriol, acid vitriolated Tartar.
5. Перевод некоторых распространенных слов: acid – кислота, oil – масло, nitre – селитра, white – белый, blue – голубой, red – красный.

	Acid of Tartar	Oil of Tartar	Lapis septicus	Lunar nitre	Muriatic acid	Oil of vitriol	Vitriolated Tartar	White vitriol
Что происходит при выпаривании и прокаливании остатка	Остаются белые кристаллы, которые плавятся и разлагаются с образованием газа и черной массы, нерастворимой в воде	Остаются белые кристаллы, растворимые в воде	Остаются белые кристаллы, растворимые в воде	Выделяется бурый газ, остается черный порошок, нерастворимый в воде	Жидкость полностью выпаривается	Остается жидкость, растворимая в воде	Остаются белые кристаллы, растворимые в воде	Остаются белые кристаллы, растворимые в воде
Acid of Tartar		Белый осадок, растворимый в избытке Oil of Tartar, бесцветный газ без запаха	Белый осадок, растворимый в избытке Lapis Septicus	—	—	—	Белый осадок	—
Oil of Tartar			—	Светло-желтый осадок	Бесцветный газ без запаха	Бесцветный газ без запаха	—	Белый осадок
Lapis septicus				Коричневый осадок	—	—	—	Белый осадок, растворимый в избытке Lapis Septicus
Lunar nitre					Белый осадок	Белый осадок	Белый осадок	Белый осадок
Muriatic acid						—	—	—
Oil of vitriol							—	—
Vitriolated Tartar								—
White vitriol								

Задача 2

Комплексное мооядерное соединение **A** может быть получено следующим образом. Оксид **B** тёмно-красного цвета растворяют в воде и добавляют к раствору избыток 25%-ного раствора аммиака. При охлаждении к полученной смеси добавляют избыток 30%-ного раствора пероксида водорода, затем реакционную массу перемешивают при комнатной температуре. По окончании выделения кислорода основной продукт реакции **C** оранжевого цвета отфильтровывают. При охлаждении фильтрата выпадают коричневые кристаллы целевого продукта **A**.

Соединение **A** состоит из четырех элементов, содержит 30,54% аммиака и 38,32% кислорода по массе. Оно растворяется в воде с разложением (*реакция 1*), а также детонирует со вспышкой при небольшом нагревании (*реакция 2*). При разложении **A** образуется тёмно-зеленый порошок **D** и смесь трех газообразных продуктов. Охлаждением этой смеси до комнатной температуры можно приготовить раствор одного компонента в другом, окрашивающий лакмус в синий цвет.

Соединение **C** также бурно разлагается при нагревании (*реакция 3*), давая **D** и два газообразных продукта. Эту реакцию используют в широко известном демонстрационном опыте.

Задание:

1. Определите вещества **A** – **D**. Ответ подтвердите расчетами.
2. Напишите уравнения *реакций 1 – 3*, *реакций образования A (реакция 4) и C (реакция 5) из B*.

3. Создатель координационной теории Альфред Вернер более 100 лет назад изучал соединение **A** и приписал центральному иону (ц.и.) неверную степень окисления (с.о.). По Вернеру выходило, что соединение должно быть диамагнитно, но, как показали сделанные позднее измерения, **A** обладает парамагнитными свойствами, причем ц.и. имеет два неспаренных электрона. Определите степень окисления ц.и. в соединении **A** при условии, что она больше двух (надо определить как истинную, так и приписанную Вернером с.о.). Кроме того, для соединения **A** приведите две структурные формулы: правильную и ту, которая соответствует представлениям Вернера (изомерию не учитывайте). Установите координационное число ц.и. в обоих структурах.

4. Комплекс **A** при действии соляной кислоты выделяет кислород и в зависимости от условий может давать либо соединение **E** (24,82 % металла по массе), либо соединение **F** (22,86 % металла по массе). При этом центральный ион переходит в свою наиболее устойчивую степень окисления. Определите состав **E** и **F**, ответ подтвердите расчетами. Напишите уравнения *реакций образования E (реакция 6) и F (реакция 7) из A*. Установите строение всех возможных изомеров **E** и **F** (изобразите структурные формулы), если известно, что водный раствор **F** хорошо проводит электрический ток, тогда как раствор **E** его практически не проводит. Объясните упомянутое различие в электропроводности, а также рассчитайте массу осадка, который получится при

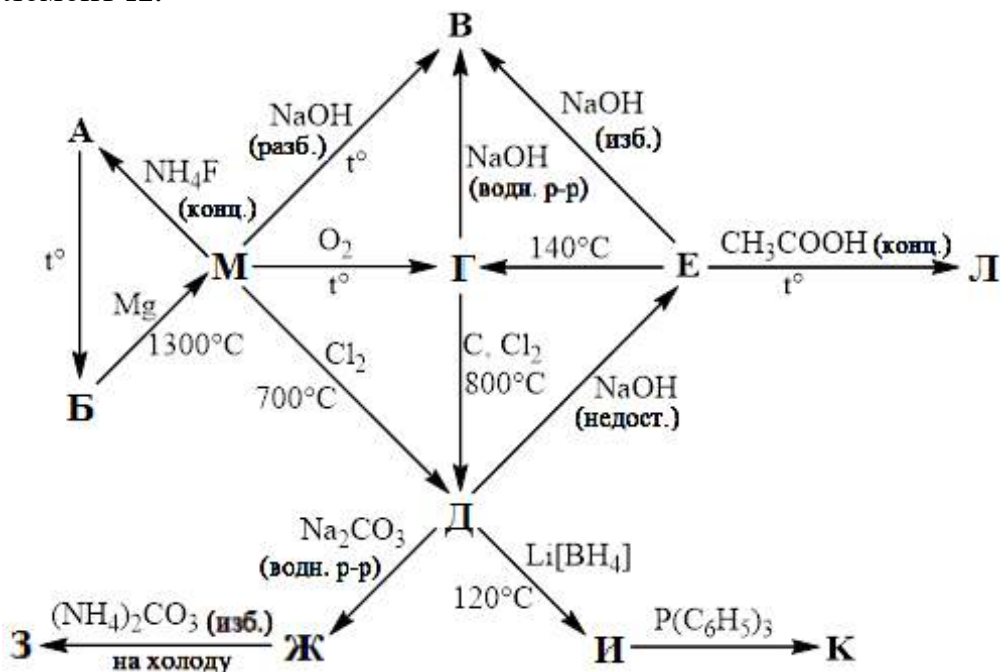
добавлении избытка раствора нитрата серебра к 10 мл 0,01 М растворов **Е** и **Г**?

Задача 3

Элемент **Х** был открыт французским химиком Луи Вокеленом в 1798 году. Растворимые соли этого элемента имеют сладкий вкус, поэтому **Х** сначала называли «глицием» (от греч. γλυκός – сладкий). Затем ему дали новое название, произошедшее от минерала, в котором он был обнаружен. В 30-е гг. XX столетия элемент **Х** стал непосредственным «участником» открытия нейтронов. Было установлено, что бомбардировка **Х** α-частицами приводит к возникновению новых лучей, которые, как впоследствии оказалось, представляют собой поток нейтронов.

Металл **М**, образуемый элементом **Х**, впервые был получен в чистом виде немецким химиком Фридрихом Вёлером в 1828 году. Он является одним из самых легких металлов ($\rho = 1,86 \text{ г/см}^3$), имеющим среди них одну из самых высоких температур плавления ($T_{\text{пл}} = 1283^\circ\text{C}$). Этот металл применяется в качестве легирующей добавки к различным сплавам, в ракетостроении, также его используют в ядерной энергетике.

Ниже представлена схема превращений соединений, содержащих в своем составе элемент **Х**:



Дополнительно известно:

при прокаливании соединения **Е** при 140°C по реакции $\text{Е} \rightarrow \text{Г}$ потеря массы составляет 41,86% от массы исходной навески;

соединение **Ж** является основной солью;

1,55 г соединения **И** образуется при 120°C в результате взаимодействия 3,25 г вещества **Д** и 1,77 г $\text{Li}[\text{BH}_4]$ в запаянной трубке;

соединение **К** является бинарным и представляет собой аморфное вещество белого цвета, быстро разлагающееся кислотами с выделением водорода;

молярная масса соединения **А** в 11 раз больше, чем молярная масса вещества **К**;

при кипячении вещества **Е** с CH_3COOH образуется комплексное соединение **Л**, содержащее 8,87 % элемента **Х** по массе. В структуре **Л** присутствует атом кислорода, связанный с четырьмя атомами элемента **Х**, каждый из которых имеет координационное число 4.

Задания

Определите элемент **Х** и металл **М**. Приведите название минерала, в котором был обнаружен этот элемент.

Напишите уравнение ядерной реакции, описанной в условии задачи.

Какое еще известное Вам вещество синтезировал Фридрих Вёлер в 1828 году?

Приведите формулы соединений **А** – **Л**, состав **Е**, **Г**, **И**, **К**, **Л** подтвердите расчетом.

Напишите уравнения всех реакций, приведенных на схеме (16 реакций).

Изобразите структурную формулу вещества **Л**. Укажите, какие частицы являются комплексообразователями в нем, а какие – лигандами. Какую дентатность проявляют эти лиганды в данном соединении?

Задача 4

Так же, как есть шесть видов металлов, есть – я доказал это достоверными экспериментами... – шесть видов полуметаллов... Я имел счастье быть первооткрывателем нового полуметалла, ... который ранее путали с висмутом...

Из дневника Г. Брандта, 1741

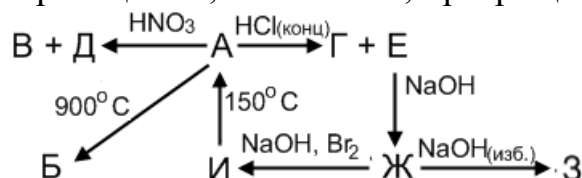
Соединения металла **Х** известны человеку с глубокой древности. Еще древние египтяне, ассирийцы и вавилоняне обнаружили, что эти соединения окрашивают стекло в синий цвет, и такому стеклу нет соперников по прозрачности. Так, в гробнице Тутанхамона нашли много осколков стекла, содержащего элемент **Х**. С 1800 года началось производство синей краски на основе соединений **Х**.

Руды, содержащие **Х**, по всем внешним признакам казались серебряными, однако выплавить драгоценный металл не удавалось. Хуже того, выплавка руд, содержащих **Х**, нередко сопровождалась отравлениями горняков, что приписывалось проделкам злых горных духов, откуда и произошло название элемента. Сейчас известно, что отравления были обусловлены содержанием в минералах **Х** элемента, при обжиге образующего летучий ядовитый оксид.

В 1735 году шведский минералог Георг Брандт сумел выделить из «нечистой руды» неизвестный ранее металл **Х**.

Одним из наиболее устойчивых соединений **Х** является бинарное темно–серое соединение **А** (73,44 % масс. **Х**) образующееся при обжиге соответствующих руд. Нагревание **А** выше 900 °С приводит к потере 6,64 % массы, при этом образуется темно–зелёное вещество **Б**. При действии на **А** концентрированной азотной кислотой выделяется бесцветный газ без запаха **В**,

хорошо поддерживающий горение, при действии же на **А** концентрированной соляной кислотой тоже выделяется газ, но желтовато-зеленый и с резким запахом **Г**. При действии кислот также образуются бледно-розовые растворы **Д** и **Е** соответственно. Если подействовать на любой из них щелочью, образуется розовый осадок **Ж**, растворяющийся в избытке щелочи с образованием тетраэдрического комплекса **З**. При действии на **Ж** бромом в щелочной среде образуется тёмно-коричневое нерастворимое в воде соединение **И**, при нагревании до 150 °С теряющее 26,97 % массы, превращаясь в **А**.



Определите элемент **Х** и вещества **А–И**. Ответы подтвердите расчётами. Какую степень окисления имеет **Х** в соединении **А**?

Составьте уравнения всех приведённых на схеме реакций.

Примесь какого элемента **У** обусловлены отравления горняков? Ответить на этот вопрос Вам поможет расчёт состава минерала смальтин. Данный минерал является бинарным соединением с мольным отношением **Х** : **У** = 1 : 2 и содержит 28,23 % масс. **Х**. Напишите реакцию, происходящую при обжиге данного соединения.

При окислении **Е** кислородом в водном растворе аммиака с добавлением соляной кислоты возможно образование комплексных соединений – лутеосоли (22,06 % масс. **Х**) и розеосоли (21,97 % масс. **Х**).

Определите состав лутеосоли и розеосоли, напишите реакции их получения, дайте соединениям номенклатурные названия. Как вы думаете, в какие цвета окрашены данные комплексы?

При взаимодействии **Е** с циклопентадиенилом натрия образуется интересное металлоорганическое соединение **К** с содержанием **Х** 31,22 % по массе.

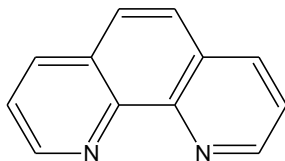
Напишите реакцию получения **К**. Изобразите структурную формулу данного соединения и предскажите его химические свойства (не менее двух реакций).

Задача 5

Разбирая шкаф со старыми реактивами, юный химик обнаружил там вскрытый полиэтиленовый пакет со светло-желтым твердым содержимым. Надпись на пакете крайне его смутила, так как она не соответствовала цвету содержимого. Химик решил выяснять, что же на самом деле находится в пакете.

Содержимое не обладает запахом, окрашивает пламя горелки в желтый цвет, а при растворении его в воде раствор заметно нагревается. Растворив 1,00 г содержимого пакета в 100 мл дистиллированной воды, химик получил слегка мутный раствор, который он отцентрифугировал, а полученный желтый осадок **А** прокалил (*реакция 1*), получив 0,0029 г сухого остатка **Б**. Юный химик растворил **Б** в избытке разбавленной азотной кислоты при нагревании

(реакция 2), получив **В**. Раствор **В** в воде дает ярко-красное окрашивание при взаимодействии с роданидом калия (реакция 3). Если подействовать на раствор **В** гидроксиламином (реакция 4), а затем орто-фенантролином (реакция 5, см. рис.), то раствор также окрасится в ярко-красный цвет за счет образования **Г**.



Структурная формула орто-фенантролина.

После описанных опытов юный химик приступил к анализу раствора, отфильтрованного с помощью центрифугирования. К 100 мл бесцветного раствора он добавил избыток раствора хлорида бария (реакция 6), получив при этом 0,591 г осадка **Д**, при растворении которого в избытке уксусной кислоты (реакция 7) выделился бесцветный газ **Е** с плотностью 1,964 г/л (н. у.).

Задания:

1. Что представляет собой содержимое пакета? Определите все упомянутые в задаче вещества **А** – **Е**. Приведите структурные формулы всех возможных изомеров соединения **Г**. Какую информацию о количественном составе содержимого пакета можно получить на основе численных данных задачи?

2. Напишите уравнения реакций 1 – 7.

3. После своих опытов юный химик продолжил разбирать шкаф и наткнулся на еще один такой же, но герметично закрытый пакет (названия веществ на этикетках идентичны). Увидев, что цвет содержимого второго пакета белый, химик догадался, как именно пожелтело «вещество» в первом пакете. Объясните, почему цвет содержимого пакетов различался. Почему содержимое пакетов нельзя хранить в стеклянной таре? Напишите уравнение происходящей при этом реакции.

Задача 6

А, **Б** и **В** – активные металлы, растворяются в воде с выделением легкого бесцветного газа **К** (реакция 1). **А**, **Б** и **В** растворяются в жидком аммиаке с образованием интенсивно окрашенного раствора.

Г – неактивный металл, растворяется в разбавленной азотной кислоте (реакция 2), при этом в растворе образуется неокрашенное вещество **Д**. Если к подкисленному раствору **Д** добавить раствор иодида калия, то выпадает желтый осадок вещества **Е** (реакция 3).

Металл **Г** в жидком аммиаке не растворяется, но растворяется в растворах металлов **А**, **Б** или **В** в жидком аммиаке, при этом цвет раствора меняется на зелёный, реакция протекает при низкой температуре в течение длительного времени.

В 1917 году был проведен эксперимент, в ходе которого через раствор металлов **А** и **Г** в жидком аммиаке пропускали электрический ток, используя электроды из металла **Г**.

За 12 часов электролиза при силе тока $I = 0,0035$ А масса анода увеличивается, а масса катода уменьшается на 0,7306 г. Удаление растворителя из этого раствора приводит к образованию тёмно-зеленого соединения, не имеющего постоянного состава, в вакууме оно легко теряет массу, переходя в серый порошок **Ж**. Предположительно, в этих процессах образуются индивидуальные вещества, однако их кристаллические структуры до настоящего времени не известны.

В 1998 году впервые установили структуру соединения **З**, которое получили по следующей методике: смесь 190 мг **В** и 2,27 г **Г** нагрели до 900 °С, затем медленно охладили расплав. **З** – тёмно-серое кристаллическое вещество, растворимое в жидком аммиаке.

В 2001 году удалось изучить структуру соединения **И**, которое было получено при взаимодействии 59,6 мг **Б** и 4,00 г **Г** в 30 мл жидкого аммиака (реакция 4). **И** теряет массу в вакууме, превращаясь в серый аморфный порошок чувствительный к кислороду и влаге воздуха, потеря массы составляет 13,25 %.

Дополнительная информация:

При добавлении к раствору 0,133 г **З** в жидком аммиаке небольшого избытка раствора **Е** в жидком аммиаке выделяется 0,150 г осадка **Г** (реакция 5).

Молярные отношения металлов в веществах **З** и **И** одинаковы и совпадает с таковым для **Ж**. При взаимодействии навесок **Ж**, **З**, **И** массой 0,5 г с водой выделяется 11,45 мл, 11,08 мл и 10,27 мл газа **К** (измерено при н.у.), соответственно.

Закон Фарадея: $m = \frac{I t M}{F z}$, где m – изменение массы электрода (г),

I – сила тока (А), t – время (с), $F = 96485$ Кл/моль – постоянная Фарадея, M – молярная масса (г/моль), z – заряд иона (число электронов на один ион).

Задания:

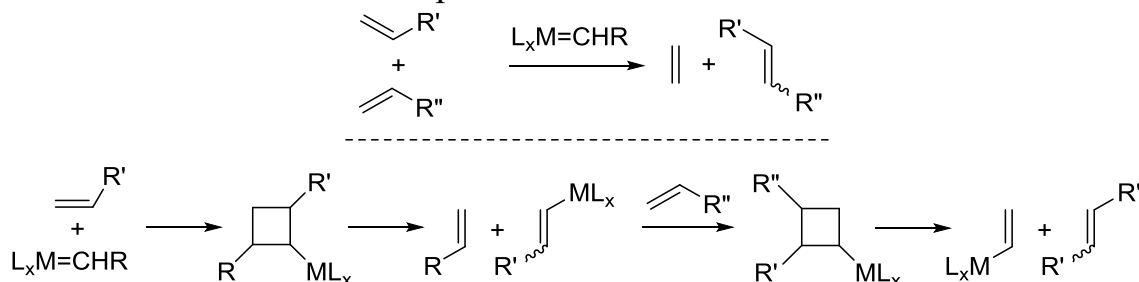
1. Определите вещества (**А** – **И**), ответ обоснуйте.
2. Состав **Ж**, **З**, **И** подтвердите расчетом.
3. Напишите уравнения реакций (1–5), реакция 1 – это реакция взаимодействия одного из металлов **А**, **Б** или **В** с водой. Напишите реакцию взаимодействия **З** с водой.
4. Соединения **З** и **И** имеют ионное строение, предложите состав катионов и аниона.
5. Что происходит при растворении металлов **А**, **Б** и **В** в жидком аммиаке, чем обусловлена окраска раствора?

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

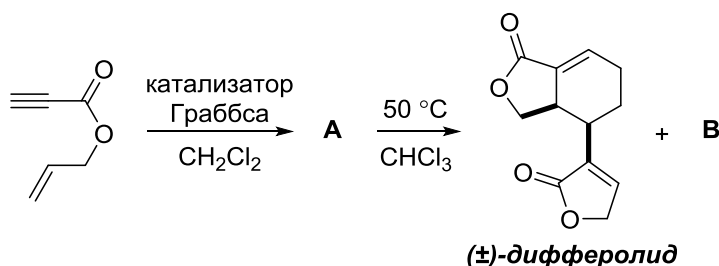
Задача 1

Новые реакции метатезиса

Реакция метатезиса алкенов, за разработку теоретических основ которой и эффективных катализаторов для ее осуществления И. Шовен, Р. Граббс и Р. Шрок получили в 2005 г. Нобелевскую премию, уже не раз была в задачах Всероссийской и Менделеевской олимпиад по химии. В упрощённом виде можно сказать, что реакция метатезиса алкенов протекает как формальное [2+2]-циклоприсоединение с последующим разложением циклобутана на два алкена. Реальный же механизм реакции показан ниже.

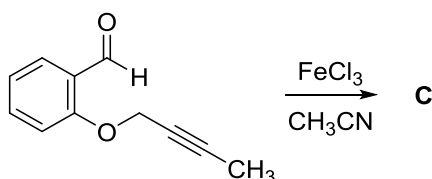


Реакция метатезиса алкенов была открыта в 1967 г., а в 1985 г. появился первый пример метатезиса с участием алкена и алкина, протекающего по аналогичному механизму. Эта реакция использовалась, например, в синтезе (\pm)-дифферолида, выделенного из культуры актиномицетов *Streptomyces aurantiogriseus*. Соединение **A** медленно димеризуется с образованием (\pm)-дифферолида и его структурного изомера **B** даже при стоянии при комнатной температуре, что позволило предположить, что дифферолид на самом деле не присутствует в указанной культуре, а является артефактом выделения:



1. Напишите структурные формулы **A** и **B**.

Позднее было найдено, что в аналогичные реакции метатезиса вступают и другие типы соединений. Так, соединения железа катализируют реакцию метатезиса с участием алкинов и альдегидов.



2. Напишите структурную формулу продукта (**C**) внутримолекулярной реакции метатезиса 2-[(бут-2-ин-1-ил)окси]бензальдегида.

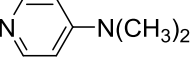
CH2=CCCCCCCCCO $\xrightarrow{\text{CrO}_3}$ **D** $\xrightarrow[\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2]{\text{CH}_3\text{OH}}$ **E** $\xrightarrow[\text{2) NaIO}_4]{\text{1) KMnO}_4, \text{ pH 7, 20 }^\circ\text{C}}$ **F** $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$

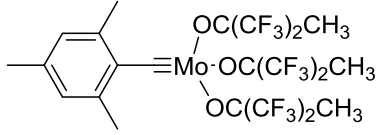
CC#CCCCO $\xrightarrow[\text{2) CH}_3\text{I}, \text{ 3) H}_2\text{O}]{\text{1) NaNH}_2, \text{ (2 экв.)}}$ **G** $\xrightarrow[\text{имидазол}]{\text{PPh}_3, \text{ I}_2}$ **H** $\xrightarrow{\text{PPh}_3}$ **I** $\xrightarrow[\text{2) F}]{\text{1) }[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SiNa}}$ **J** $\xrightarrow[\text{2) H}_3\text{O}^+]{\text{1) KOH}}$ **K**
 $\omega_{\text{C}} = 30.9\%$

CC1OC1CCl $\xrightarrow[\text{2) H}_2\text{O}]{\text{1) EtMgBr, CuCN}}$ **L** $\xrightarrow{\text{KOH}}$ **M** $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ $\xrightarrow[\text{2) H}_2\text{O}]{\text{1) HC}\equiv\text{ClI}}$ **N** $\xrightarrow[\text{EDC, DMAP}]{\text{K}}$ **O** $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_2$
 $\text{O} \xrightarrow[\text{Pd/CaCO}_3, \text{ Pb(OAc)}_2]{\text{H}_2}$ **P**

$\text{O} \xrightarrow{\text{5\% "Mo"}}$ **P**

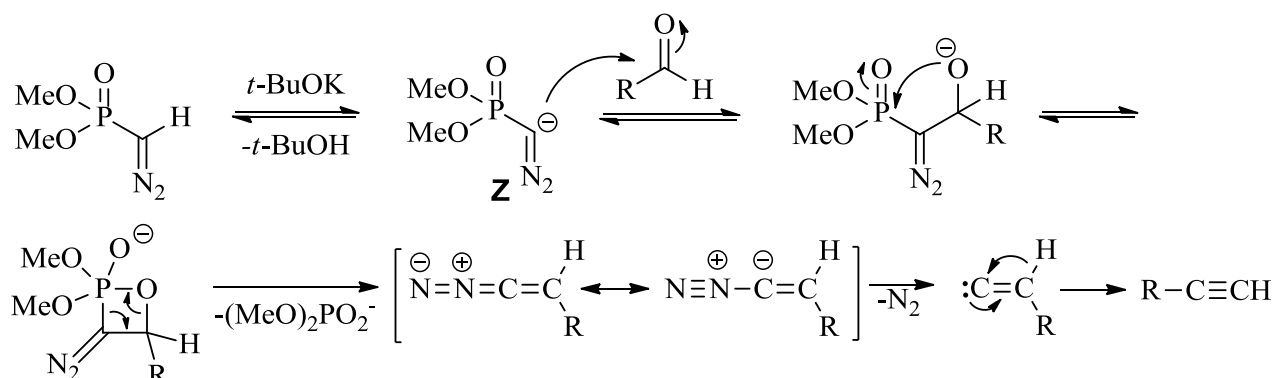
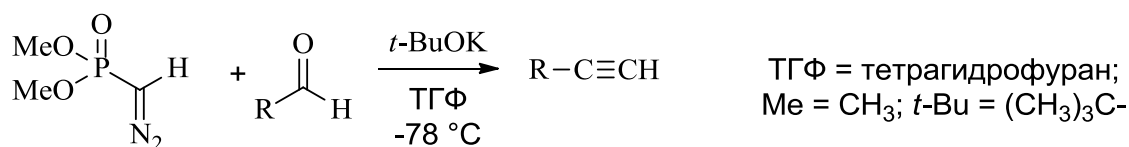
кукуджолид XI

$\text{EDC} = \text{C}_2\text{H}_5\text{N}=\text{C}=\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{HCl}$
 $\text{Et} = \text{C}_2\text{H}_5$
 $\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$
 $\text{DMAP} =$


"Mo":


4. Укажите абсолютную конфигурацию хирального центра в *эполиде XI*.

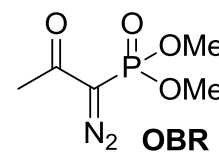
31



Недостатком реакции Сейферта–Гилберта является использование сильного основания *трет*-бутилата калия, что нередко приводит к протеканию побочных процессов.

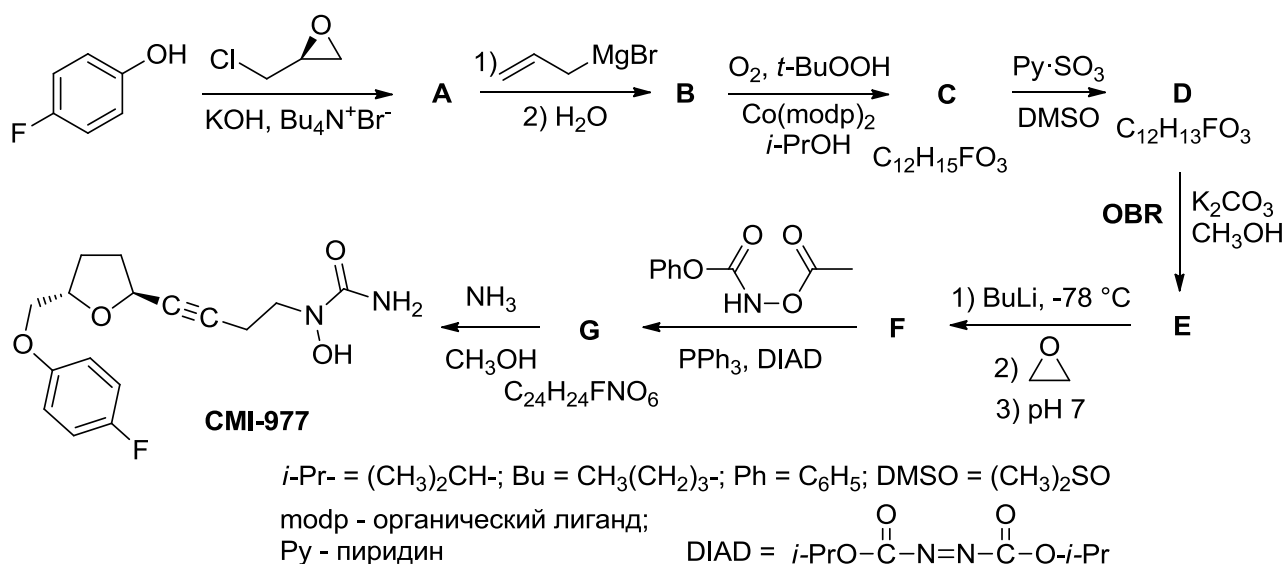
1. Предложите структуру возможного побочного продукта, образующегося из фенилуксусного альдегида в условиях реакции Сейферта–Гилберта.

Протекания побочных процессов можно избежать, если проводить реакцию Сейферта–Гилберта в модификации Охиры–Бестманна, когда анион **Z** генерируется *in situ* из диметил-1-диазо-2-оксипропилфосфоната (так называемого реагента Охиры–Бестманна, далее будем его обозначать как **OBR**) при действии карбоната калия в метаноле. Это позволяет свести к минимуму побочные процессы и достичь высоких выходов целевого алкина. Кроме того, в таких условиях реакцию можно проводить при комнатной температуре, а не при -78°C .



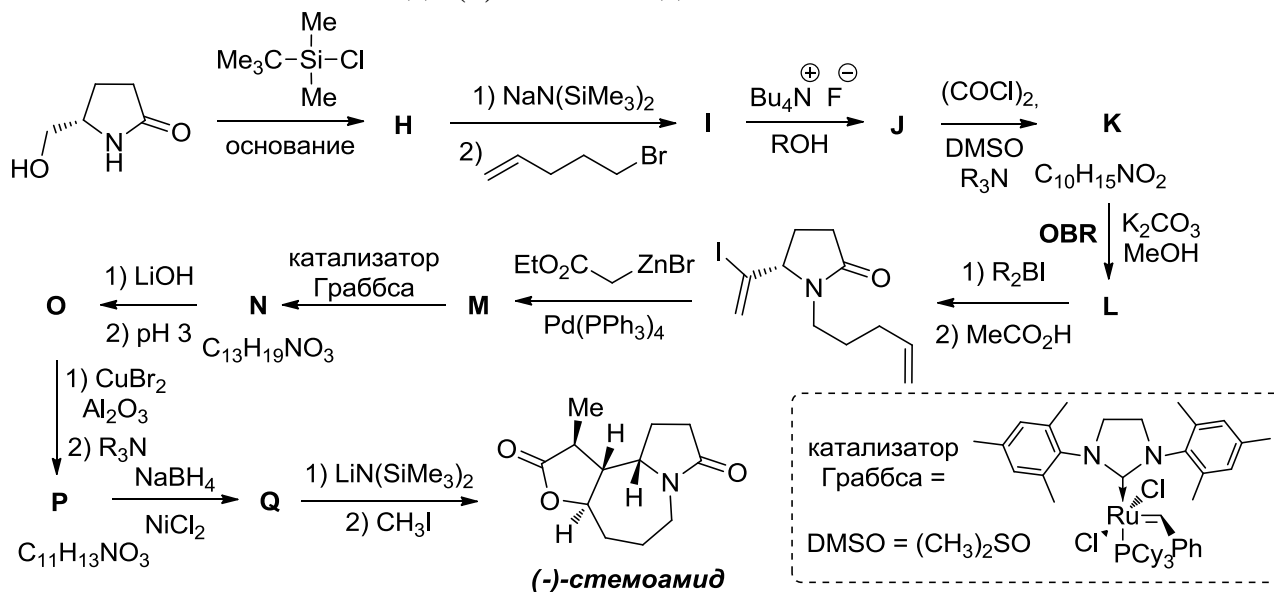
2. Предложите механизм образования аниона **Z** из реагента Охиры–Бестманна в условиях реакции.

В 2013 году бразильские учёные использовали реакцию Сейферта–Гилберта в модификации Охиры–Бестманна для синтеза вещества СМІ-977 – перспективного препарата для лечения хронической астмы. Ниже приведена зашифрованная схема этого синтеза.



3. Приведите структурные формулы соединений **A** – **G**. Учтите, что соединение **C** не восстанавливается алюмогидридом лития.

Другим примером использования реакции Сейферта–Гилберта в модификации Охиры–Бестманна является стереоселективный синтез содержащегося в применяемом в традиционной китайской медицине растении *Stemona tuberosa* алкалоида (–)-стемоамида.



4. Приведите структурные формулы соединений **H** – **Q**, учитывая, что **O** – бициклическое соединение, а **P** – трициклическое.

Задача 3

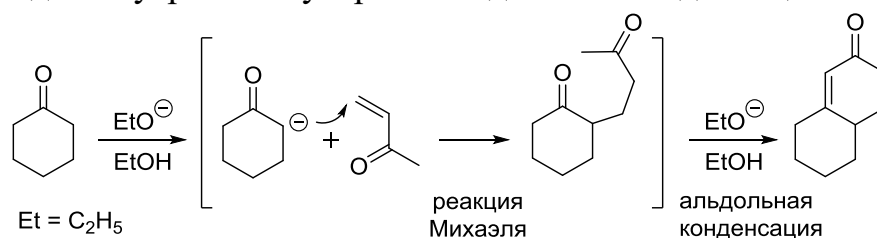
Нестареющее лекарственное средство – валериана

“Спокойствие, только спокойствие!”

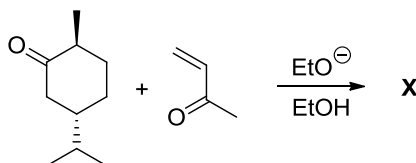
Карлсон

Последовательность превращений, получившая название аннелирование по Робинсону, играет важную роль в синтезе сложных полициклических, в том числе природных, соединений. Первая стадия этого процесса представляет

собой присоединение по Михаэлю енолят-иона к α,β -ненасыщенному кетону; далее происходит внутримолекулярная альдольная конденсация.

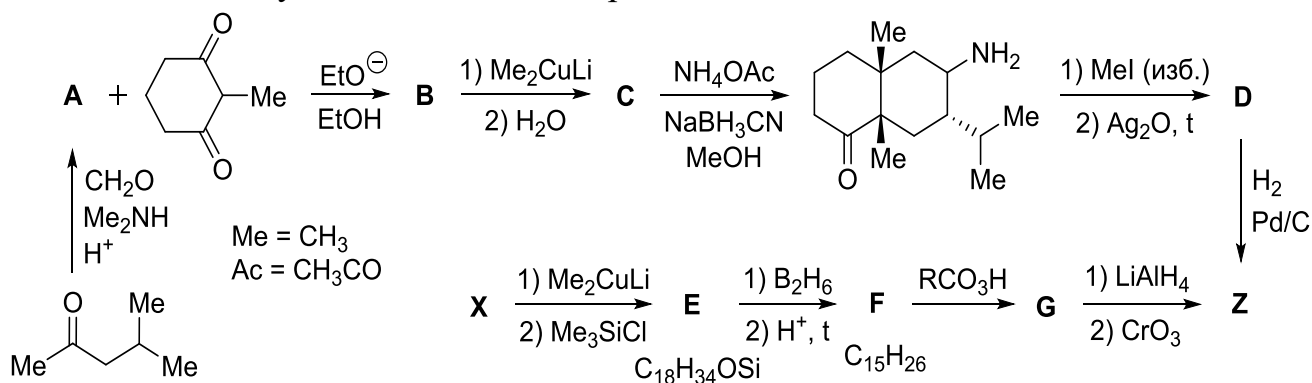


1. Для аннелирования винилметилкетона к ментону напишите структурную формулу продукта **X**, учитывая, что он содержит четвертичный атом углерода.



Вместо енона также можно использовать его синтетический эквивалент – аммонийную соль типа $R_3N^+CH_2CH_2C(O)R'$, которая в свою очередь может быть легко получена из кетона, амина и формальдегида по реакции Манниха.

Примером применения аннелирования по Робинсону является приведенный на схеме синтез сесквитерпена валеранона (**Z**), важного составляющего душистого масла валерианы.



2. Напишите структурные формулы **A – G** и **Z** учитывая, что в **Z** имеется три хиральных атома углерода.

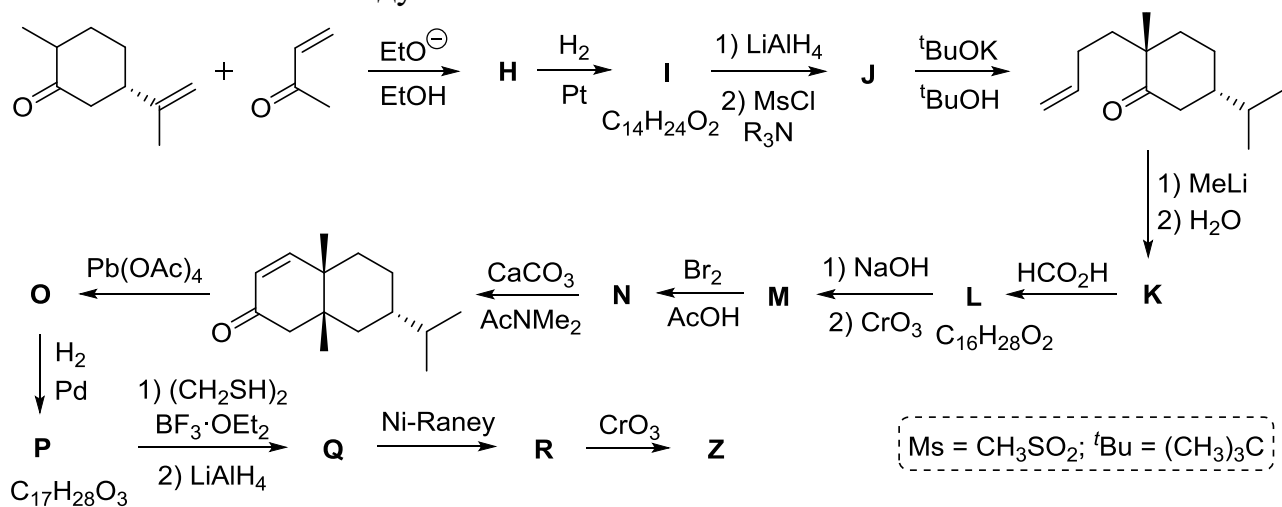
Валериана – это успокоительное средство, проверенное не одним поколением. Биологически активные компоненты, содержащиеся в каждой таблетке или капле настойки, воздействуют на центральную нервную систему, отлично справляясь с мигренью, бессонницей, вегетососудистой дистонией.

3. Препараты на основе валерианы продаются в разных формах. Так, выпускается настойка на 70 %-ном спирте (5,57 % по массе корня валерианы), таблетки, содержащие по 0,02 г экстракта валерианы, таблетки, содержащие измельченные корни валерианы и т.д. Взрослым назначают принимать по 20 - 30 капель настойки 3 – 4 раза в сутки за 20 – 30 минут до еды. Рассчитайте рекомендуемую дневную норму в пересчете на сухой корень валерианы. Оцените, какому количеству таблеток соответствует эта норма. Примите

плотность настойки $\rho = 0,920$ г/мл, а объем капли $V = 20$ мкл.

4. Для соединения **Z** укажите конфигурацию хиральных центров по *R,S*-номенклатуре.

На схеме ниже приведен один из первых синтезов валеранона, выполненный в 1986 году.



5. Напишите структурные формулы соединений **H–R**, учитывая, что соединение **L** содержит 2 шестичленных цикла, **Q** – 3 цикла, **O** является продуктом ацетоксилирования, а **J** содержит один атом серы.

ХИМИЯ И ЖИЗНЬ

Задача 1

Задача на Нобелевскую премию

Первой первичная структура природных белков была расшифрована для инсулина. Один из авторов расшифровки, Фредерик Сэнгер, в 1958 году был удостоен за это Нобелевской премии по химии.

Инсулин состоит из двух линейных полипептидных цепей, связанных двумя дисульфидными мостиками цистеиновых остатков $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-$. Вам необходимо по данным, полученным Сэнгером и Томпсоном, расшифровать структуру цепи А, которая состоит из 21 аминокислотного остатка.

Инсулин был окислен надмуравьиной кислотой, при этом все дисульфидные мостики были разорваны, и цепь А была отделена от цепи В. Других структурных изменений боковых цепей аминокислот не произошло.

1. Запишите формулу боковой цепи цистеина после окисления.

После отделения полипептида А от В на основе отличия в растворимости, его подвергли гидролизу с использованием двух различных протеолитических (катализирующих гидролиз пептидной связи) ферментов. Из-за разницы в скоростях гидролиза связей с участием различных аминокислот различными ферментами были получены две смеси небольших пептидов. Эти смеси были разделены до индивидуальных пептидов с помощью бумажной хроматографии, и для каждого пептида было определено, какие аминокислоты входят в его состав, а также какая из них является N-концевой. Для определения N-концевой аминокислоты использовался 2,4-динитрофторбензол, который теперь называют реактивом Сэнгера.

2. Запишите схему реакции произвольного пептида с реактивом Сэнгера.

В таблице приведены составы некоторых пептидов, полученных после гидролиза в каждом из двух опытов. Учтите, что, за исключением N-концевых аминокислот, порядок следования остатков в пептидах из более чем двух аминокислот неизвестен, поэтому эти остатки приведены в квадратных скобках. Кроме того, остатки в квадратных скобках могут входить в пептид более одного раза. (Например, Asp [Gly, Val, Ser] может соответствовать пептидам Asp–Gly–Val–Ser, Asp–Ser–Ser–Val–Gly–Ser–Gly и другим. Cys означает окисленный остаток цистеина).

В отдельной таблице на основе данных полного гидролиза концентрированной соляной кислотой в течение 2 дней указано, сколько всего остатков каждой аминокислоты входит в полипептид А. Также авторами работы было установлено, что последовательность с N-конца цепи начинается фрагментом (N-конец)–Gly–Ile–Val–Glu–Glu.

Таблица 1

Опыт 1	Опыт 2
Glu [Cys, Asp, Tyr]	Glu [Cys, Ala]
Leu [Cys, Asp, Glu, Tyr]	Asp [Cys, Tyr]
Leu–Glu	Asp [Cys, Asp, Tyr]

Опыт 1	Опыт 2
Tyr [Glu, Leu]	Tyr–Cys
Ser–Leu	Gly [Cys, Glu, Val, Ile]
Ile–Val	Asp–Tyr
Cys–Cys	Glu [Asp, Tyr]
Gly [Cys, Glu, Ser, Ala, Val, Leu, Ile]	Tyr–Glu
Glu–Glu	Gly [Glu, Val, Ile]
Cys [Cys, Ala]	Ser [Tyr, Leu]
Cys–Ala	Cys–Asp
Val–Cys	Leu [Glu, Tyr]
Ser–Val	Ser [Glu, Tyr, Leu]
Glu–Cys	Ile [Glu, Val]

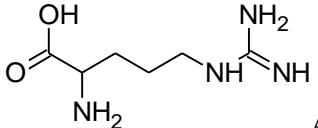
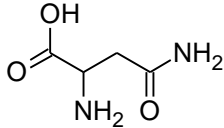
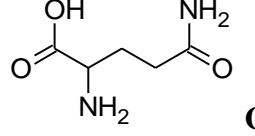
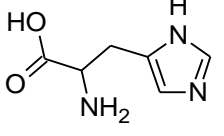
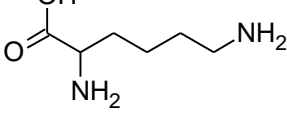
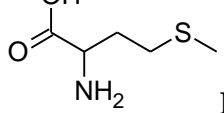
Таблица 2

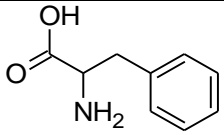
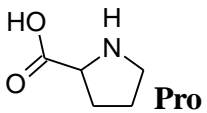
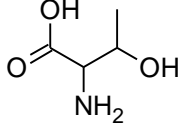
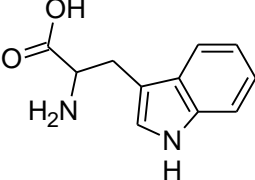
Остаток	Число остатков в цепи А
Cys	4
Asp	2
Glu	4
Ser	2
Gly	1
Ala	1
Tyr	2
Val	2
Leu	2
Ile	1

3. Установите полную аминокислотную последовательность цепи А инсулина.

4. На самом деле в цепи А инсулина не содержится одного из указанных выше в таблицах аминокислотных остатков, зато содержится два других (отсутствующих в таблицах), что невозможно было установить в данном эксперименте. Выберите эти два остатка из приведенных в таблице 3.

Таблица 3

 <p>Arg</p>		 <p>Asn</p>
 <p>Gln</p>		 <p>His</p>
 <p>Lys</p>		 <p>Met</p>

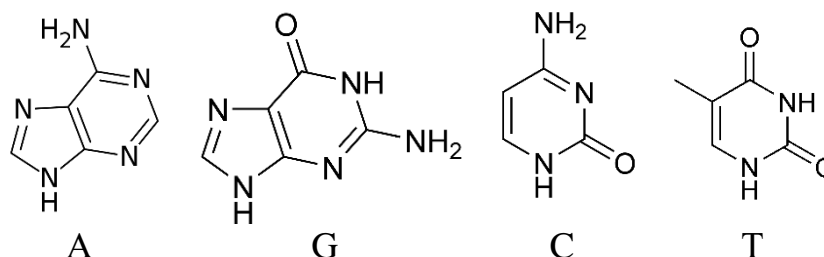
 <p>Phe</p>		 <p>Pro</p>
 <p>Thr</p>		 <p>Trp</p>

5. Фредерик Сэнгер был повторно удостоен Нобелевской премии по химии в 1980 году за создание метода, в котором используется, помимо прочего, 4 различных флуоресцентных органических красителя. Что позволяет делать этот метод?

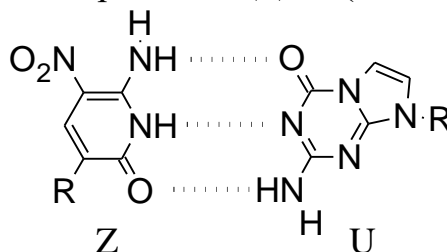
Задача 2

Синтетическая генетика

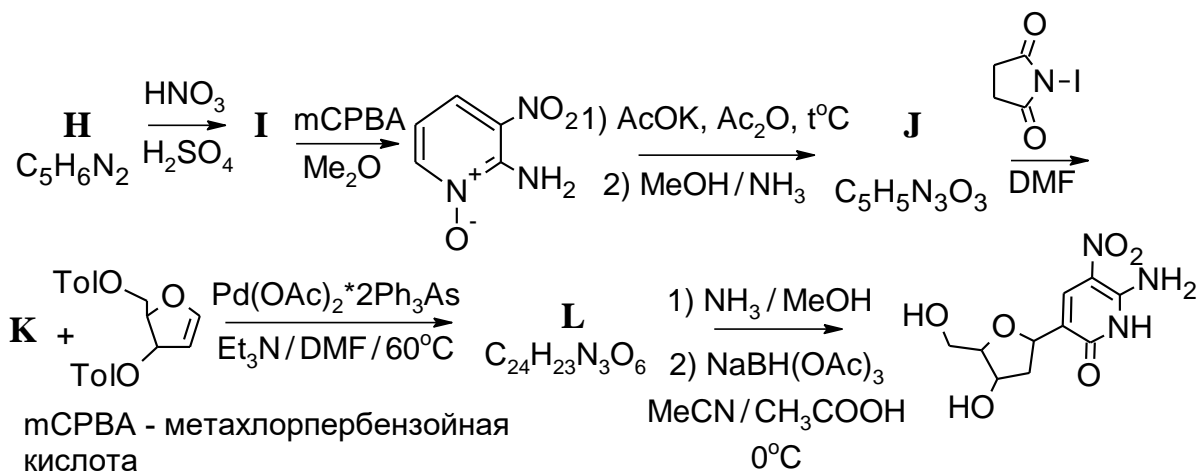
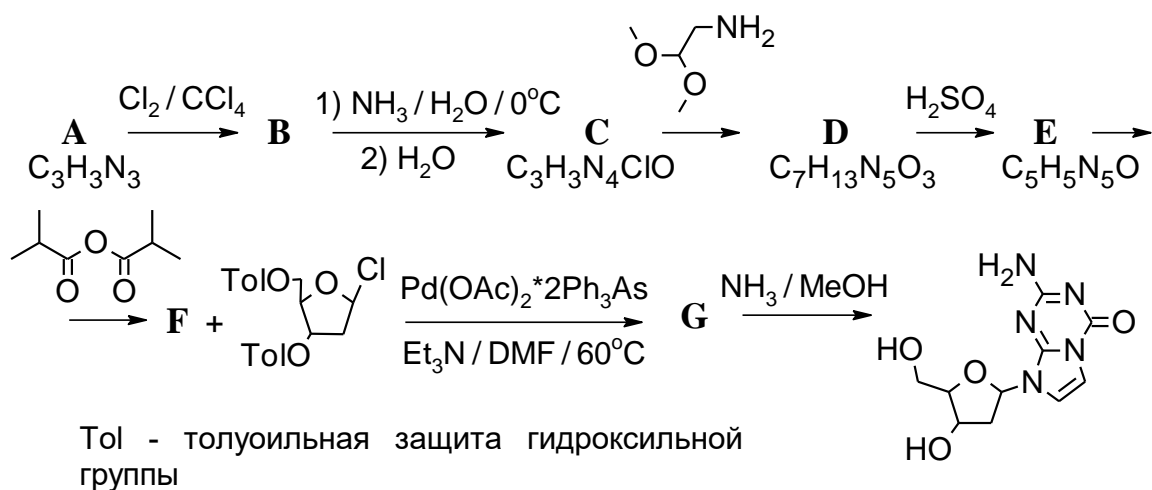
Давно известно, что молекула ДНК в живой клетке выполняет крайне важные функции – хранение, передача и использование генетической информации. Молекула ДНК, по своей сути, является полимером, мономером которого является нуклеотид. Нуклеотид, в свою очередь, состоит из остатка сахара (дезоксирибозы), остатка фосфорной кислоты и одного из четырех гетероциклических оснований – аденин (А), тимин (Т), гуанин (G), цитозин (С).



В живой клетке одноцепочечная ДНК практически не встречается, а в основном существует в виде двойной спирали, построенной по принципу комплементарности. Но не так давно химикам удалось пополнить уже существующие «генетические буквы» еще двумя – Z и U, которые также эффективно можно было бы встраивать в ДНК (R – остаток сахара).



Ниже приведен химический синтез новых нуклеотидов

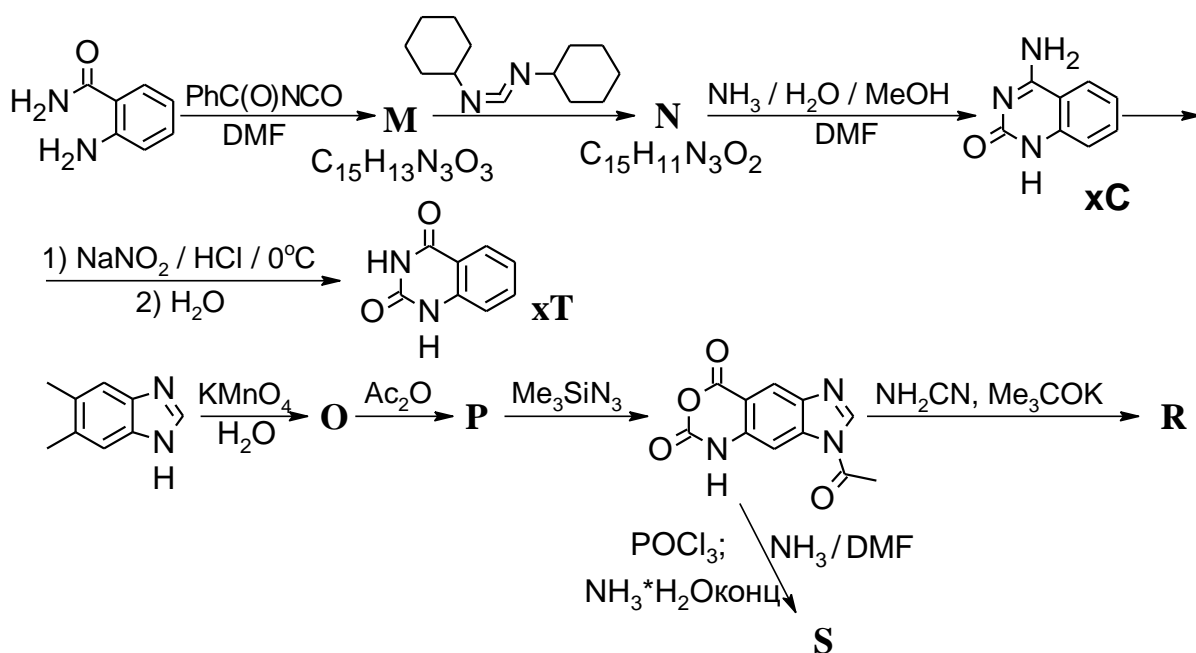


1. Расшифруйте приведенные выше схемы превращений, приведите структурные формулы веществ **A** – **L**, если **A** и **B** имеют ось симметрии третьего порядка.

Но на этом химики-сингетики не остановились. Были синтезирована так называемая х-ДНК (х-DNA), состоящая из х-аналогов азотистых оснований, хС, хТ, хG и хА (в их ароматическую систему встроено бензольное кольцо, как показано на схеме ниже). Двухцепочечная х-ДНК обладает большим диаметром, что перспективно с точки зрения микроэлектроники на основе биополимеров.

2. Рассчитайте, на сколько ангстремов х-аналог азотистого основания «длиннее» обычного, если длина связи в бензоле – 1,4Å

3. Расшифруйте приведенную ниже схему синтеза х-аналогов азотистых оснований, приведите структурные формулы веществ **M** – **S**, если соединение **N** содержит группу $-\text{C}\equiv\text{N}$. Конечные вещества во второй цепочке – это х-нуклеотиды хА и хG, и нужно определить, какой нуклеотид зашифрован в букве **R**, а какой – в букве **S**.



Задача 3

Ферментативный катализ в полимерных везикулах

Обычно кинетику ферментативных реакций изучают в растворах микролитрового или миллилитрового объёма. Однако кинетические параметры реакций, протекающих в очень малых ограниченных объёмах, например, в клетках, мицеллах, везикулах, различных пористых материалах, иногда могут очень сильно отличаться. Хорошим примером является работа учёных из университета Твенте (Нидерланды), опубликованная в 2010 году в журнале *ChemPhysChem*. Они исследовали кинетику катализируемого ферментом химотрипсином гидролиза олигопептида *N*-сукцинил-аланил-аланил-фенилаланил-7-амидо-4-метилкумарина (АМС) в везикулах из блок-сополимера стирола и акриловой кислоты внешним диаметром 106 нм.

1. Рассчитайте внутренний объём такой везикулы, если толщина её стенок составляет 40 нм. Примите, что везикула имеет сферическую форму.

Для описания кинетики ферментативных реакций обычно используют уравнение Михаэлиса–Ментен

$$W = \frac{k_{cat} [E][S]}{K_M + [S]},$$

где W – скорость реакции, $[S]$ – концентрация субстрата (в данном случае АМС), $[E]$ – концентрация фермента (в данном случае химотрипсина), k_{cat} – количество оборотов фермента (константа, характеризующая скорость превращения фермент-субстратного комплекса в продукт реакции), K_M – константа Михаэлиса (константа, характеризующая эффективность связывания субстрата с ферментом). Для анализа экспериментальных данных удобно привести уравнение Михаэлиса–Ментен к зависимости $1/W$ от $1/[S]$ (двойные обратные координаты или координаты Лайнуивера–Бёрка).

2. Преобразуйте уравнение Михаэлиса–Ментен к зависимости $1/W$ от $1/[S]$.

В таблице приведены значения начальной скорости реакции гидролиза АМС химотрипсином при различных начальных концентрациях субстрата АМС и постоянной концентрации фермента 0,02 мкмоль/л. W_0 – скорость реакции в чистом растворе, а W_1 – скорость реакции в растворе, содержащем полимерные везикулы (внутри которых находится часть молекул субстрата и фермента).

[S], мкмоль/л	10	20	25	40	50	67	100
W_0 , мкмоль/(л×с)	0,035	0,051	0,059	0,074	0,078	0,085	0,099
W_1 , мкмоль/(л×с)	0,063	0,107	0,111	0,143	0,146	0,164	0,181

3. Постройте графики в двойных обратных координатах и с их помощью определите параметры k_{cat} и K_M для ферментативной реакции в чистом растворе и в растворе, содержащем полимерные везикулы.

Было измерено, что внутри везикул содержится 5,4 % от общего количества молекул субстрата и фермента, а остальные молекулы находятся в растворе. При этом внутренний объём везикул составляет только 0,037 % от общего объёма раствора.

4. Для растворов с общими концентрациями субстрата 10 и 50 мкмоль/л и концентрацией фермента 0,02 мкмоль/л рассчитайте концентрации субстрата и фермента *внутри везикул*. Сколько везикул содержится в 1 мл раствора? А сколько в 1 мл раствора содержится молекул фермента?

5. Используя результаты, полученные в п. 3 и 4, рассчитайте а) скорость реакции, протекающей *вне везикул, но в их присутствии* для концентраций субстрата и фермента, указанных в п. 4; б) параметры k_{cat} и K_M для ферментативной реакции *внутри полимерных везикул*, если наличие везикул никак не влияет на кинетические параметры реакции, протекающей *вне везикул*.

Для справки:

Формула для расчёта объёма шара: $V = 4\pi r^3/3$.

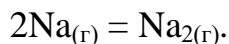
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

Утверждается, что образование молекулы из двух атомов в газовой фазе является экзотермическим процессом.

1. В какую сторону должно смещаться равновесие такой реакции при увеличении температуры?

Как пример рассмотрим реакцию образования молекул Na_2 в парах газообразного натрия:



В таблице представлены данные о равновесном парциальном давлении паров атомарного натрия и динатрия в зависимости от температуры над избытком расплавленного натрия:

Температура, К	800	1000	1200
Давление Na, атм	$8,21 \cdot 10^{-3}$	0,167	1,21
Давление Na_2 , атм	$6,82 \cdot 10^{-4}$	$2,54 \cdot 10^{-2}$	0,262

2. Рассчитайте мольные доли молекул динатрия в газовых смесях при данных температурах. В какую сторону смещается равновесие реакции образования молекулы Na_2 с ростом температуры в указанных условиях?

3. Рассчитайте константы равновесия реакции $2\text{Na}_{(\text{г})} = \text{Na}_{2(\text{г})}$ для приведенных температур. В какую сторону смещается равновесие этой реакции при увеличении температуры, если исходить из полученных значений констант равновесия?

Значения констант равновесия при нескольких температурах позволяют оценить энтальпию ($\Delta_r H^\circ$) и энтропию ($\Delta_r S^\circ$) реакции:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}.$$

4. Используя значения K_p при 800 и 1200 К, оцените энтальпию и энтропию реакции образования молекулы Na_2 . Объясните знаки энтальпии и энтропии реакции.

Небольшой кусочек натрия поместили в сосуд объемом 1,00 л и нагрели до 1000 К. Жидкого натрия при этой температуре не осталось.

5. Сколько граммов натрия нагрели до 1000 К, если известно, что парциальные давления совпали с табличными при этой температуре?

6. Рассчитайте парциальные давления натрия и димерного натрия в этом же сосуде с тем же количеством натрия при 1200 К. Как Вы думаете, почему эти значения отличаются от представленных в таблице?

7. Какова будет мольная доля динатрия при 1200 К в этом сосуде? Объясните с позиций принципа Ле Шателье, почему это значение отличается от рассчитанного Вами в пункте 2.

Задача 2

Молекулы сахаров имеют несколько хиральных центров и поворачивают угол поляризации пропущенного через их раствор поляризованного света на

угол, пропорциональный концентрации раствора c (выраженной в г/мл) и длине оптического пути l (длине кюветы, в которую помещен раствор, выраженной в дм):

$$\alpha = [\alpha] cl$$

Величина удельного вращения $[\alpha]$, измеряемая при длине волны поляризованного света 589 нм, имеет определенное значение для каждой молекулы. Эти значения могут существенно отличаться даже в том случае, если изменить конфигурацию только одного хирального центра. Если раствор содержит несколько оптически активных веществ, то величины α от каждого из них суммируются: $\alpha = [\alpha]_1 c_1 l + [\alpha]_2 c_2 l + \dots$

Значение угла поворота плоскости поляризации можно измерять с помощью специального прибора – поляриметра. Все описанные ниже эксперименты проводятся в одной и той же кювете длиной 1 дм.

1. 3,00 г сахарозы растворили в 100 мл воды. Удельное вращение сахарозы при температуре 298 К $[\alpha] = 66,5^\circ$. На какой угол повернется плоскость поляризации света, прошедшего через кювету с этим раствором?

С помощью ферментов – гидролаз дисахариды могут быть полностью гидролизованы в течение менее чем одной минуты. При этом конфигурация всех хиральных центров сохраняется.

В экспериментах по изучению скорости взаимного превращения стереоизомеров (мутаротации) продукты такого гидролиза сразу же помещаются в поляриметрическую кювету. Ниже приведены значения угла вращения продуктов гидролиза α, α -трегалозы и α, β -трегалозы в растворах с одинаковой исходной концентрацией дисахарида 0,100 г/мл сразу после гидролиза, через 30 минут и после длительного выдерживания.

0,100 г/мл α, α -трегалоза		0,100 г/мл α, β -трегалоза	
t, мин	$\alpha, ^\circ$	t, мин	$\alpha, ^\circ$
0 (сразу после гидролиза)	11,8	0 (сразу после гидролиза)	6,89
30	8,12	30	6,10
∞ (после выдерживания)	5,55	∞ (после выдерживания)	5,55

2. Приведите формулы стереоизомеров, равновесие между которыми устанавливается в растворе. Для каждого из них определите величину удельного вращения.

3. Определите значение константы равновесия между стереоизомерами.

Для обратимых реакций 1 порядка $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$ справедливо следующее

уравнение:

$$(k_1 + k_{-1})t = \ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x},$$

где k_1 и k_{-1} – константы скоростей прямой и обратной реакций, t – время от начала эксперимента, $[A]_0$ и $[B]_0$ – концентрации веществ А и В при $t = 0$, $x = [A]_0 - [A] = [B] - [B]_0$ – степень превращения, x_∞ – равновесная степень превращения.

4. Определите константы скорости прямой и обратной реакций взаимного превращения стереоизомеров.

Гидролиз сахаров можно осуществить и под действием кислот, но он протекает значительно медленнее. Подкисленный раствор α, α -трегалозы после выдерживания в течение 2 минут содержит, по данным хроматографии, помимо самой трегалозы, два стереоизомера в мольном соотношении 2,1 : 1.

5. Объясните этот результат и приведите механизм кислотного гидролиза.

6. Оцените, в каком соотношении будут присутствовать стереоизомеры, если вместо α, α -трегалозы взять α, β -трегалозу.

Задача 3

Твердый воздух

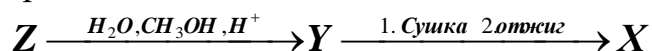
В таблице приведены показатели преломления (n) и плотности (ρ , г/см³) химических веществ, которые применяются в детекторах элементарных частиц. Качество работы детектора, основанного на свечении, вызванном заряженной частицей в оптической среде, зависит в первую очередь от прозрачности среды. В качестве среды при этом может использоваться твердое, жидкое или газообразное химическое вещество.

	C (алмаз)	Al ₂ O ₃ (тв.)	SiO ₂ (тв.)	H ₂ O (ж.)	N ₂ (г.)	CO ₂ (г.)	CF ₄ (г.)
$n - 1$	1,42	$7,69 \cdot 10^{-1}$	$5,25 \cdot 10^{-1}$	$3,33 \cdot 10^{-1}$	$1,49 \cdot 10^{-2}$	$4,50 \cdot 10^{-3}$	$4,88 \cdot 10^{-4}$
ρ	3,55	4,00	2,50				

1. Заполните таблицу недостающими данными. Считайте при этом, что давления газов N₂, CO₂ и CF₄ в детекторе равны, соответственно, 50, 10 и 1 атм, а $T = 273$ К.

Для решения многих физических задач возникла необходимость в твердом веществе со значениями показателя преломления $1,001 < n < 1,3$. Такое вещество было получено и названо аэрогелем или “твердым воздухом”. Структуру аэрогеля образуют сферические кластеры вещества X, соединенные в трехмерную сетку, поры которой заполнены воздухом.

2. Рассчитайте собственную плотность (г/см³) вещества X и установите его состав, зная, что это вещество присутствует в приведенной таблице. Для расчетов примите, что плотность аэрогеля составляет 0,191 г/см³, а объем пор на один грамм образца равен 4,84 см³/г.



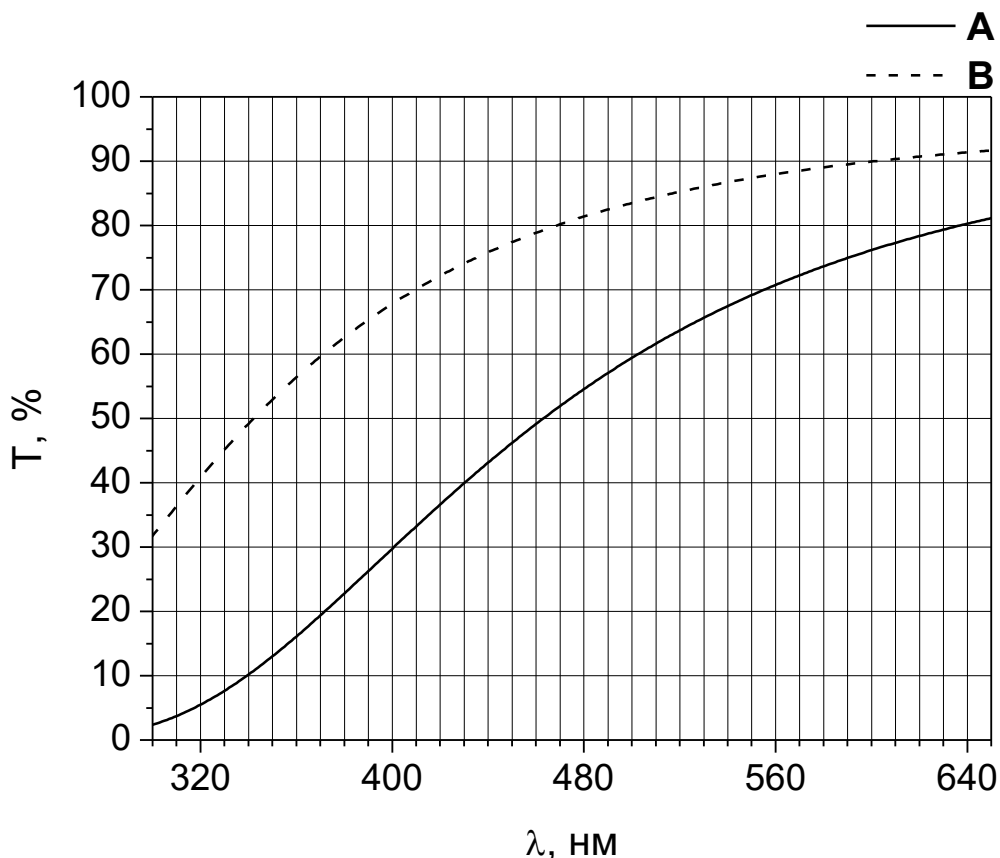
$$\omega_c = 31,6\% \quad \omega_o = 66,6\%$$

3. Установите состав соединений Y, Z и напишите уравнения реакций.

Производство аэрогеля обходится дорого, и массово его изготавливают лишь две лаборатории в мире. Вам предлагается установить характеристики двух образцов материала **A** и **B**. Аэрогель **A** представляет собой прямоугольный блок $a \times a \times 5$ см, изготовленный в Институте катализа СО РАН совместно с ИЯФ СО РАН (Новосибирск), а **B** – блок $b \times b \times 1$ см, полученный в лаборатории MEW (Япония). Причем в первом образце на поры приходится 94,1 % от общего объема аэрогеля, а во втором – 94,3 %.

4. Найдите n_A , n_B и геометрические параметры образцов (a , b), если известно, что показатель преломления аэрогеля связан с его плотностью следующей зависимостью $n_i = 1 + (n_X - 1) \cdot \rho_i / \rho_X$, где $i = A, B$, а массы образцов равны $m_A = 293$ г и $m_B = 17,3$ г.

5. Еще одной важной характеристикой аэрогеля является его пропускающая способность (T). Зависимость T от толщины образца (d), рассеяния на поверхности блока (A), прозрачности (C) и длины волны (λ) выражается формулой $T_i(\lambda) = A_i \cdot \exp(-(C_i \cdot d_i) / \lambda^4)$. Пользуясь приведенным графиком, оцените значения A_i и C_i (мкм⁴/см) для каждого из образцов **A** и **B**.



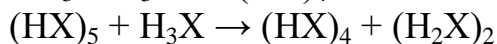
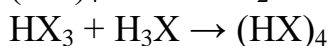
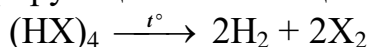
6. В 2015 году 14 июля на детекторе Большого адронного коллайдера был впервые открыт новый класс частиц, известный как пентакварки. В качестве одного из материалов на этом детекторе использовался один из таких аэрогелей. Предположите, какой из образцов (**A** или **B**) был выбран учеными в качестве счетчика для эксперимента? Свой ответ обоснуйте.

Задача 4

Химику Колбочкину после дружеской пирушки с коллегами приснился странный сон: как будто оказался он в Царстве потерянных равновесий. Должен он в этом царстве все в порядок привести, а для этого надо все химические равновесия назвать и их константы найти, чтоб ни одно равновесие потерянным не осталось.

В воде растворена соль состава $(\text{HX})_4$ (где X – некоторый элемент, H – водород), полученная при взаимодействии слабого основания (условно обозначим его В) с константой основности $K_b = 1,7 \cdot 10^{-5}$ и слабой кислоты (условно обозначим ее НА) с константой кислотности $K_a = 1,9 \cdot 10^{-5}$. Помогите Колбочкину — выполните следующие задания:

1. Рассмотрев нижеприведенные уравнения реакций с участием $(\text{HX})_4$, установите элемент X, перепишите все эти уравнения в явном виде и назовите фигурирующие в них вещества $(\text{HX})_4$, H_3X , HX_3 , $(\text{HX})_5$ и $(\text{H}_2\text{X})_2$:



Определите формулы кислоты НА и основания В, о которых шла речь в задании.

2. Обозначив формулу соли как $(\text{ВН})^+\text{А}^-$, Запишите все кислотно–основные равновесия в водном растворе катиона и аниона, образующих эту соль (напомним, что кислотно–основными называют взаимодействия, протекающие с переносом от частицы к частице иона водорода). Равновесия пишите в форме, когда рассматриваемый катион или анион находится в левой части.

3. Рассчитайте константы записанных Вами равновесий. При расчетах не забудьте, что концентрация воды в запись выражения константы кислотно–основного равновесия явно не входит. Константу автопротолиза воды K_w примите равной 10^{-14} . Упорядочьте рассчитанные константы в ряд по возрастанию их величины.

4. Пользуясь разумными приближениями, рассчитайте степени протекания соответствующих реакций (в долях) при исходных концентрациях всех ионов в левой части уравнения $c = 1 \text{ М}$ и запишите результаты под соответствующими константами.

5. В каждом случае определите (качественно), как влияет увеличение концентрации (с) на степень протекания реакции. Запишите результат под соответствующими степенями протекания (можно в виде знаков \uparrow , \downarrow или $-$, если при увеличении концентрации степень протекания увеличивается, уменьшается или практически не меняется соответственно).

6. Сравните ряд упорядоченных констант с рядом соответствующих степеней протекания. Можно ли сделать однозначный и математически точный вывод о том, что последовательность изменения степеней протекания при прочих равных условиях всегда определяется последовательностью изменения констант? Если нет, то в каких случаях это сделать можно? Ответ

аргументируйте.

7. Какое значение pH с точностью до целых имеет 0,1 М водный раствор соединения $(\text{HX})_4$?

РЕШЕНИЯ ЗАДАНИЙ ПЕРВОГО ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ТУРА

ДЕВЯТЫЙ КЛАСС

Решение задачи 9-1

автор: Э. С. Сапарбаев

1. Вещество X_1 имеет довольно низкие температуры кипения и плавления, поэтому можно предположить, что это вещество состоит из неполярных молекул и скорее всего простое. При его взаимодействии с водородом образуется вещество X_2 с более высокими температурами кипения и плавления, чем при взаимодействии с кислородом (X_3). Следовательно, логично предположить, что между молекулами вещества X_2 возможно образование водородных связей. Элементы, водородные соединения которых образуют водородные связи – фтор, кислород и азот.

Фтор не подходит, так как фтороводород, образующийся при его взаимодействии с водородом, не реагирует с кислородом, да и температура его кипения существенно больше, чем $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Кислород также не подходит, так как температура кипения воды, образующейся при его взаимодействии с водородом, составляет $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Отсюда можно сделать вывод, что вещество $X_1 - N_2$ – азот.

Помимо этого есть еще один параметр, позволяющий практически сразу выйти на азот, – щелочная среда водного раствора водородного соединения.

Формулы и названия остальных веществ:

$X_1 - N_2$ – азот;

$X_2 - NH_3$ – аммиак;

$X_3 - NO$ – оксид азота (II), окись азота;

$X_4 - HNO_3$ – азотная кислота;

$X_5 - NH_4NO_3$ – нитрат аммония, азотнокислый аммоний, аммиачная селитра;

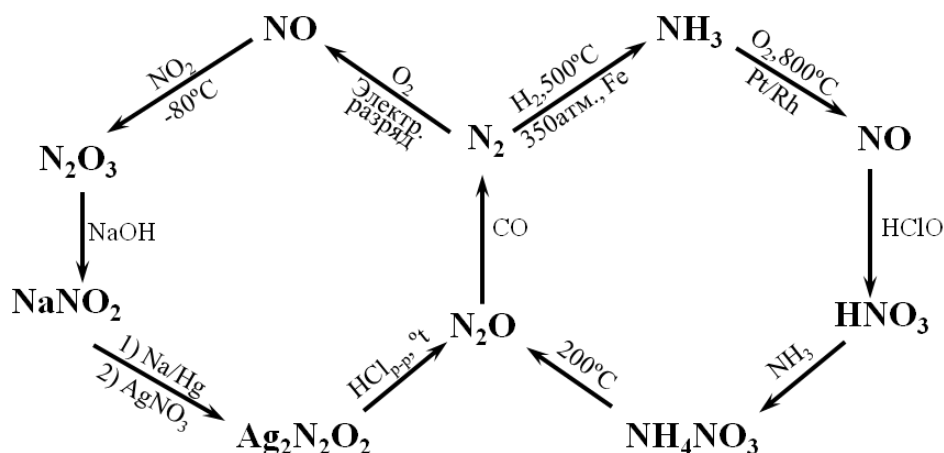
$X_6 - N_2O$ – оксид азота (I), закись азота, веселящий газ;

$X_7 - N_2O_3$ – оксид азота (III), азотистый ангидрид;

$X_8 - NaNO_2$ – нитрит натрия;

$X_9 - Ag_2N_2O_2$ – гипонитрит серебра (I).

Схема реакции:



2. Уравнения представленных на схеме реакций:

- $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$
- $4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$
- $2NO + 3HClO + H_2O = 2HNO_3 + 3HCl$
- $HNO_3 + NH_3 = NH_4NO_3$
- $NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O$
- $N_2O + CO = CO_2 + N_2$
- $N_2 + O_2 = 2NO$
- $NO + NO_2 = N_2O_3$
- $N_2O_3 + 2NaOH = 2NaNO_2 + H_2O$
- $2NaNO_2 + 2AgNO_3 + 4Na/Hg + 2H_2O = Ag_2N_2O_2 + 2NaNO_3 + 4NaOH + 4Hg$
- $Ag_2N_2O_2 + 2HCl = N_2O + 2AgCl + H_2O$

Система оценивания:

- | | |
|--|------------------|
| 1. Формулы веществ по 0,5 балла, названия по 0,5 балла | 9 баллов |
| 2. Уравнения реакций по 1 баллу | 11 баллов |
| ИТОГО: | 20 баллов |

Решение задачи 9-2

автор: С. А. Серяков

1-2. Определим неизвестный элемент **Z**, исходя из информации о составе вещества **A** (Поскольку все вещества содержат **Z** – вещество **A** является оксидом **Z**. Пусть состав оксида Z_2O_n , где n – степень окисления **Z**. Тогда:

$$\frac{n}{2} = \frac{w(O)}{A_r(O)} : \frac{(100\% - w(O))}{A_r(Z)}, \text{ тогда } \frac{9,33}{16} : \frac{(100\% - w(O))}{A_r(Z)} = \frac{n}{2} \text{ и } \frac{9,33}{16} \cdot \frac{A_r(Z)}{90,67} = \frac{n}{2},$$

$$\text{значит } A_r(Z) = \frac{n \cdot 16 \cdot 90,67}{2 \cdot 9,33} = 77,74n.$$

n	1	2	3	4	5
$A_r(Z)$	77,74	155,5	233,2 (Pa?)	311	388,7

Элементов с подходящей относительной атомной массой нет. Судя по тому, что при взаимодействии с уксусной кислотой образуются две различные

соли, можно допустить, что в составе оксида **A** элемент **Z** находится в двух различных степенях окисления. Чтобы не перебирать все возможные комбинации, попробуем определить элемент **Z**, исходя из информации об оксиде **E**. Поскольку нагревание **E** на воздухе приводит к **A**, увеличение массы происходит из-за присоединения кислорода. Определим содержание кислорода в оксиде **E** по данным условия задачи. Пусть было 100 г **E**, из которых x г приходилось на кислород, тогда после присоединения 2.39 г кислорода (2.39 % от 100 г), масса кислорода увеличится до $(x + 2.39)$ г, а масса вещества до $(100 + 2.39)$ г, отсюда выразим массовую долю кислорода в образующемся веществе через x и приравняем её к массовой доле кислорода в **A**. Получим:

$$\frac{x + 2.39}{102.39} = \frac{9.33\%}{100\%}, \quad \text{откуда} \quad x = 7.16 \%. \quad \text{Используем это значение для}$$

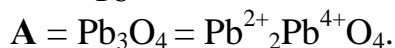
установления атомной массы **Z**, входящего в состав **E** (Z_2O_m , где m – степень окисления **Z**):

$$A_r(Z) = \frac{m \cdot 16 \cdot (100 - 7.16)}{2 \cdot 7.16} = 103.73m$$

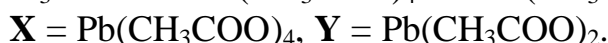
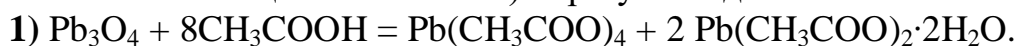
m	1	2	3
$A_r(Z)$	103.73	207.5 (Pb)	311.2

Следовательно, **Z** = Pb, **E** = PbO ($1600/(207.5+16) = 7.16$). Состав **A** определим по массовым долям в Pb_pO_q :

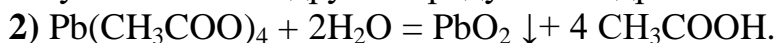
$$p : q = \frac{100\% - 9.33\%}{207.2} : \frac{9.33\%}{16} = 0.4375 : 0.5831 = 1 : 1.333 = 3 : 4.$$



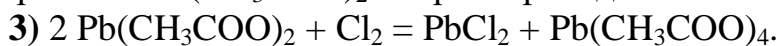
При взаимодействии с уксусной кислотой (с учетом информации о дигидрате вещества **Y** и окислительных свойствах **X**, указывающих на большую степень окисления свинца в его составе) образуются две соли:



Гидролиз **X** приводит к **B** = PbO₂, на состав оксида указывает его цвет и отсутствие упоминания о других продуктах гидролиза:



Обработка $Pb(CH_3COO)_2$ хлором приводит к **C** = PbCl₂, помимо **X**:



Разложение **X** на первой стадии сопровождается окислением аниона, по аналогии с анодным окислением солей карбоновых кислот:

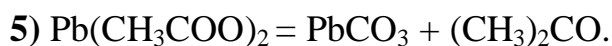


возможен также путь:

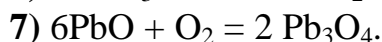
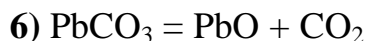


соответствующий реакции Кочи.

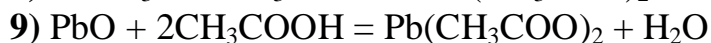
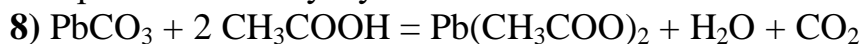
Разложение на второй стадии безводного ацетата приводит к карбонату (на что указывает выделение газа при обработке продукта **D** уксусной кислотой):



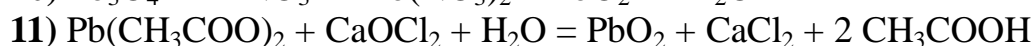
Последующие стадии нагревания приводят к описанным выше веществам:



Растворение **D** и **E** в уксусной кислоте:



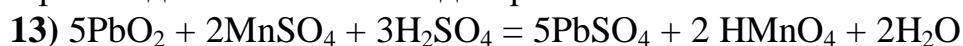
3. Реакции получения **PbO₂**



4. а) В реакции участвуют два окислителя – перекись водорода и диоксид свинца. Выделяющийся газ с резким запахом – озон, образующийся по реакции:



б) Происходит окисление бледно-розового Mn^{2+} в малиновый MnO_4^- :



Буква	Формула вещества	Буква	Формула вещества
Z	Pb	Y	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
A	Pb_3O_4	D	PbCO_3
B	PbO_2	E	PbO
X	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$	C	PbCl_2

5. Масса осадка, выпавшего при охлаждении раствора $m = (m_2 - m_1)$, где m_2 и m_1 – массы раствора при 100 °С и при 25 °С, соответственно. Если m_0 – масса воды в растворе (потери на испарение пренебрегаем), то $m_2 = m_0 \cdot 100 \% / (100 \% - w_2)$, а $m_1 = m_0 \cdot 100 \% / (100 \% - w_1)$, отсюда найдем массу воды, необходимой для перекристаллизации:

$$m_0 = \frac{m \cdot (100\% - w_1) \cdot (100\% - w_2)}{100\% \cdot (w_2 - w_1)} = \frac{12 \cdot (100\% - 1.067\%) \cdot (100\% - 3.203\%)}{100\% \cdot (3.203\% - 1.067\%)} = 44.82$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 44.8 \text{ мл}$$

Масса вещества, взятого для перекристаллизации равна массе растворенного вещества при температуре кипения.

$$m_{\text{исх}} = m_2 - m_0 = \frac{m_0 \cdot w_2}{100\% - w_2} = \frac{44.8 \cdot 3.203\%}{100\% - 3.203\%} = 1.483 \text{ г.}$$

Ответ: $V = 44.8$ мл, $m_{\text{исх}} = 1.483$ г

Система оценивания:

- | | | |
|---|---|-------------|
| 1 | Определение Z с обоснованием | 1,5 балла |
| 2 | Определение веществ A – E, X, Y по 0,5 балла (3,5 балла) | 12,5 баллов |
| | 9 уравнений реакций по 1 баллу (9 баллов) | |

3	Методы получения оксида В из А и Y по 1 баллу	2 балла
4	Уравнения взаимодействия В с H_2O_2 и MnSO_4 по 1 баллу	2 балла
5	Определение массы С и воды для перекристаллизации	2 балла
ИТОГО:		20 баллов

Решение задачи 9-3

авторы: А. А. Дроздов, М. Н. Андреев, В.А. Емельянов

1. Так как металл Y хранят в керосине, можно предположить, что это активный металл, например, щелочной или щелочноземельный. По условию, из 3,22 г Y при сжигании образуется 5,46 г желтого порошка Z. При сгорании щелочных и щелочноземельных металлов на воздухе образуются оксиды, пероксиды или надпероксиды. Масса кислорода, идущая на окисление 3,22 г Y равна $5,46 - 3,22 = 2,24$ г, что соответствует $2,24 / 32 = 0,07$ моль газообразного кислорода. Запишем уравнение реакции в общем виде:



$$\text{Тогда } \nu(\text{Мет}) : \nu(\text{O}_2) = 2 : n/2 = 4 : n$$

$$\nu(\text{Мет}) = m/M(\text{Мет}) = 3,22/M(\text{Мет})$$

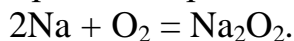
$$3,22/M(\text{Мет}) = 4 : n, \text{ откуда } M(\text{Мет}) = 11,5n.$$

То же выражение можно получить, если провести вычисления через массовую долю металла в полученном соединении с кислородом.

Единственное разумное решение получается при $n = 2 : M(\text{Мет}) = 23$ г/моль, $\text{Мет} = \text{Na} = \text{Y}$.

Тогда $\text{Z} = \text{Na}_2\text{O}_2$ - пероксид натрия.

Уравнение реакции горения натрия:



Таким образом, описанные в задаче персонажи проводили реакцию между перманганатом калия и пероксидом натрия в сернокислой среде (по сути, пероксидом водорода). Она сопровождается выделением кислорода, следовательно, газ X = O_2 – кислород.

2. Различный объем кислорода, выделяющийся при проведении реакции разными персонажами, объясняется множеством параллельно или последовательно протекающих в растворе между реагентами процессов.

Кислотный гидролиз пероксида натрия приводит к образованию пероксида водорода H_2O_2 . Пероксид водорода в разных процессах может выступать в качестве окислителя, восстановителя или диспропорционировать, в зависимости от условий проведения реакции:

а) $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = 2\text{H}_2\text{O}$ (полуреакция восстановления в присутствии восстановителя);

б) $\text{H}_2\text{O}_2 - 2\text{e} = 2\text{H}^+ + \text{O}_2$ (полуреакция окисления в присутствии окислителя);

в) $2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ (реакция диспропорционирования в присутствии катализатора).

Заметим, что если при окислении пероксида водорода из одного моля пероксида получается один моль кислорода, то при диспропорционировании из

одного моля пероксида получается всего 0,5 моль кислорода.

Однако, помимо окисления пероксида водорода, возможен еще один процесс, приводящий к выделению кислорода: окисление перманганатом калия воды. Этот процесс протекает медленно, в отсутствие перекиси, то есть когда вся перекись израсходуется, а перманганат еще остается (если он взят в избытке):

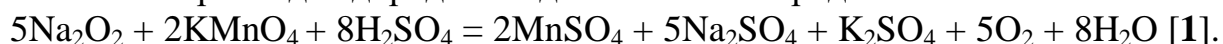
г) $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ (полуреакция восстановления в присутствии восстановителя);

д) $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e} = 4\text{H}^+ + \text{O}_2$ (полуреакция окисления воды в присутствии сильного окислителя).

Теперь посчитаем, какое соотношение кислорода и пероксида получается в реакциях [1-4].

По расчету Крокодила Гены [уравнение 2] 5,46 г или $5,46/78 = 0,07$ моль пероксида натрия должны были выделить 4,704 л или $4,704/22,4 = 0,21$ моль кислорода, т.е. соотношение кислорода к пероксиду по его расчету составляет 3 : 1.

В реакции, выполненной Чебурашкой [уравнение 1], кислорода получилось в 3 раза меньше, т. е. соотношение кислорода к пероксиду 1:1, что согласуется с реакцией окисления пероксида перманганатом калия (полуреакции б и г). Действительно, перманганат калия - сильный окислитель и окисляет пероксид водорода с выделением кислорода:



Окислитель – перманганат калия, восстановитель – пероксид натрия (водорода).

В реакции, проведенной Крокодилом Генной [уравнение 3], кислорода получилось в 3,5 раза меньше, чем он ожидал, т.е. $0,21/3,5 = 0,06$ моль. Соотношение кислорода к пероксиду 6 : 7. Поскольку $0,5 < 6/7 < 1$, это означает, что только часть пероксида окислялась перманганатом (полуреакции б и г), а часть пероксида диспропорционировала (реакция в). Это действительно возможно, т.к. Гена добавлял перманганат калия медленно, а примесь диоксида марганца, содержащаяся в самом кристаллическом перманганате и в приготовленном заранее растворе, выступает катализатором диспропорционирования пероксида водорода. По рассчитанному нами соотношению коэффициенты перед кислородом и пероксидом в уравнении [3] относятся как 6:7:

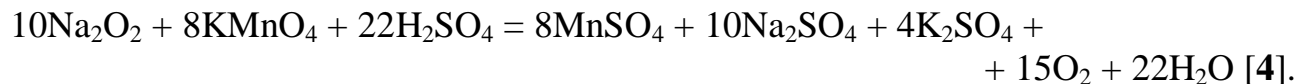
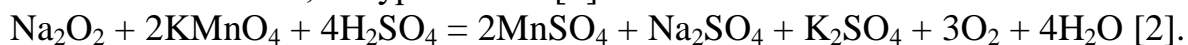


Окислители – перманганат калия и пероксид натрия (водорода), восстановитель – пероксид натрия (водорода).

В реакции, проведенной Старухой Шапокляк [уравнение 4], кислорода получилось в 2 раза меньше, чем ожидал Крокодил Гена, т. е. $0,21 / 2 = 0,105$ моль. Соотношение кислорода к пероксиду $0,105 : 0,07 = 1,5 : 1$ или 3 : 2. Поскольку $1,5 > 1$ (как и в уравнении [2], где это соотношение 3 : 1), это означает, что кислород у Шапокляк получается (а по расчету Крокодила Гены должен был получаться) не только из пероксида, но и откуда-то еще. Как мы

отметили ранее, возможен еще один процесс, приводящий к выделению кислорода: окисление перманганатом калия воды (полуреакции г и д).

Тогда реакции [2] и [4] представляют из себя комбинации процессов б), д) и г), а коэффициенты перед кислородом и пероксидом в уравнении [2] относятся как 3 : 1, а в уравнении [4] как 3 : 2:



В обоих случаях окислитель – перманганат калия, восстановители – пероксид натрия (водорода) и вода.

3. Процесс восстановления пероксида перманганатом протекает сложно, в несколько стадий, и требует катализатор – ионы марганца (+2) или диоксид марганца. Если взять чистый (не успевший подвергнуться разложению) свежеприготовленный раствор свежеперекристаллизованного перманганата калия, реакция окисления им пероксида водорода протекает крайне медленно. По мере того, как она протекает, ее скорость возрастает, так как образующиеся ионы марганца (+2) ее катализируют. Это пример автокаталитической реакции. Поэтому в реакции, которую проводил Чебурашка с друзьями, газ сначала не выделялся, а затем реакция «пошла».

4. Как мы выяснили в п. 2, реакция [4], проведенная Старухой Шапокляк, представляет собой комбинацию процессов окисления перманганатом калия пероксида натрия (водорода) и воды. Эти два процесса протекают последовательно: после того, как весь пероксид израсходуется, начинается медленное окисление воды избытком перманганата калия. Заметим, что для получения большого объема газа за не очень продолжительное время, раствор необходимо выдерживать на свету. Таким образом, условиями реакции, необходимыми для образования такого количества газа, являются избыток перманганата калия, длительное время и хранение раствора на свету.

Система оценивания:

1	Определение X, Y, Z по 1.5 балла	4.5 балла
	Расчет состава Z	1.5 балла
	Уравнение реакции горения Y	1 балл
2	Уравнения реакций [1-4] 4 уравнения по 2 балла	8 баллов
	Указание окислителей и восстановителей в 4 уравнениях по 0.5 балла	2 балла
3	Каталитическая роль Mn^{2+}	1,5 балла
4	Условия проведения реакции Шапокляк: 3 параметра по 0,5 балла	1,5 балла

ИТОГО: 20 баллов

Решение задачи 9-4
автор: А. И. Жиров

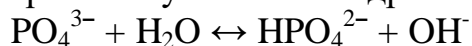
Три вида солей может образовывать многоосновная кислородсодержащая кислота: средней силы по первой стадии, слабая по второй стадии и очень слабая по третьей стадии. Судить о силе кислоты можно по pH растворов ее солей. По совокупности свойств: образование трех видов солей (две кислых и одна средняя соль), дающих осадки с BaCl_2 , растворимые в азотной кислоте, можно заключить, что **I** - **III** – соли ортофосфорной кислоты – одно-, двух-, и трехзамещенная соответственно. Значительная потеря массы при нагревании объясняется тем, что эти соли выделяются из водного раствора в форме гидратов общей формулы $\text{Na}_x\text{H}_{3-x}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $x = 1, 2, 3$. n – целое число (≤ 12). После нагревания не изменились химические свойства (окраска осадков) для **III**, следовательно, **III** – гидрат трехзамещенного ортофосфата натрия ($x = 3$). Рассчитаем его гидратный состав. Для этого составим пропорцию:

$$\frac{\Delta m, \%}{100 - \Delta m, \%} = \frac{M(\text{H}_2\text{O}) \cdot n}{M(\text{Na}_3\text{PO}_4)}$$

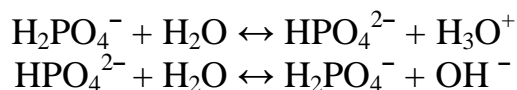
откуда: $18n = 56,84 \cdot 164 : 43,15$ $n = 12$

III – $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ додекагидрат трехзамещенного ортофосфата натрия

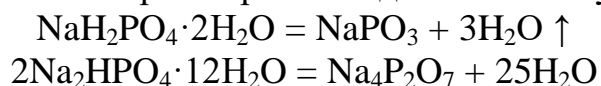
Щелочная среда раствора **III** обусловлена гидролизом ортофосфат-иона:



Тогда на основании pH растворов можно определить, что слабо кислая среда будет соответствовать раствору дигидрофосфата натрия (гидрат однозамещенного ортофосфата натрия), а раствор со слабо щелочной средой соответствует гидрату гидрофосфата натрия (гидрату двухзамещенного ортофосфата натрия).



Расчет потери воды описанным выше способом для соли **II** при подстановке $M(\text{Na}_2\text{HPO}_4)$ дает $n = 13,3$, что наводит на мысль о разложении этой кислой соли при нагревании. С учетом этого предположения, при подстановке молярной массы формульной единицы полностью дегидратированного соединения $M(\text{Na}_2\text{PO}_{3,5})$, получим $n = 12,5$, из которых на долю кристаллизационной воды приходится: $12,5 - 0,5 = 12$. Аналогично, для соли **I** получим $n = 3$, из которых на долю кристаллизационной воды приходится: $3 - 1 = 2$. О том, что не вся вода является кристаллизационной, можно также заключить, поскольку из таблицы видно, что после прокаливании изменились свойства солей. При нагревании до 500°C получается



Таким образом, **I** – дигидрат дигидрофосфата натрия (дигидрат однозамещенного ортофосфата натрия).

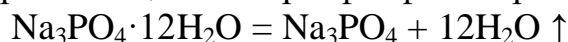
II – додекагидрат гидрофосфата натрия (додекагидрат двухзамещенного ортофосфата натрия).

IV – **VI** продукты термического разложения **I** – **III** :

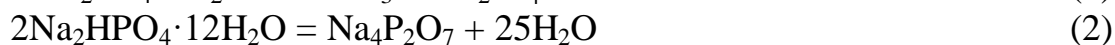
IV – безводный метафосфат натрия,

V - безводный пирофосфат натрия,

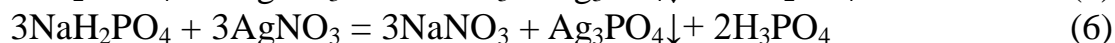
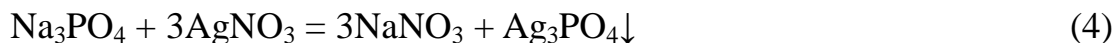
VI - – безводный трехзамещенный ортофосфат натрия.



Реакции термического разложения:



Желтые осадки с нитратом серебра – трехзамещенный ортофосфат серебра:



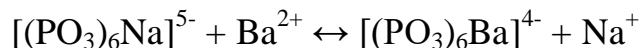
Белый осадок, выпадающий при действии нитрата серебра, - пирофосфат серебра:



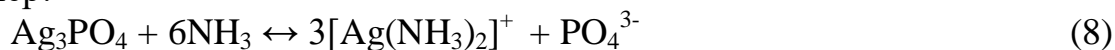
В указанных условиях (500 °С) образуется метафосфат циклического строения, поэтому осадок не образуется до заполнения всех циклофосфатных циклов ионами серебра



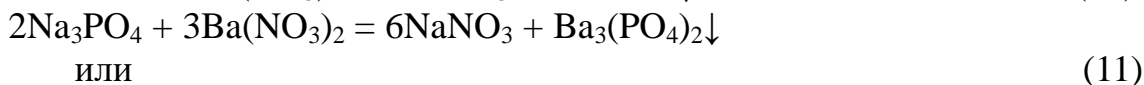
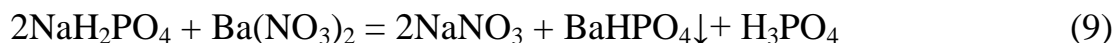
или бария:



Осадки, содержащие ионы серебра, будут растворяться в водном растворе аммиака за счет образования прочного аммиачного комплекса ионами серебра. Например:



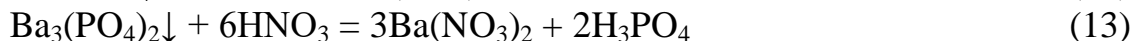
С растворимыми солями бария могут выпадать осадки различного состава:



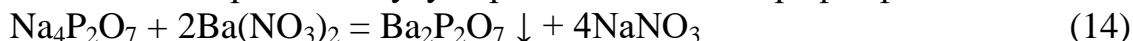
или



Процесс растворения осадка фосфата бария можно рассмотреть на следующих примерах:



Аналогичные процессы будут происходить и с пирофосфатами:

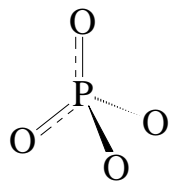


Ортофосфат-ион PO_4^{3-} (частица изоэлектронная сульфат и перхлорат ионам) имеет тетраэдрическое строение: атомы кислорода находятся в вершинах тетраэдра, а атом фосфора в центре тетраэдра.

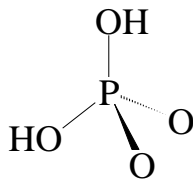
Гидрофосфат-ион и дигидрофосфат являются искаженными тетраэдрами.

Пирофосфат-ион – два тетраэдра с одной общей вершиной.

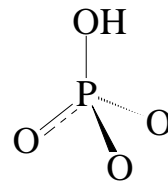
Метафосфат-ионы – тетраэдры, соединенные двумя мостиковыми атомами кислорода либо в бесконечные цепи (нерастворимые метафосфаты), либо образующие небольшие циклы (преимущественно 4 или 6 тетраэдров в цикле) - растворимые формы.



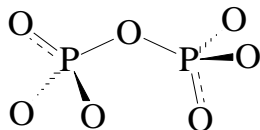
Ортофосфат



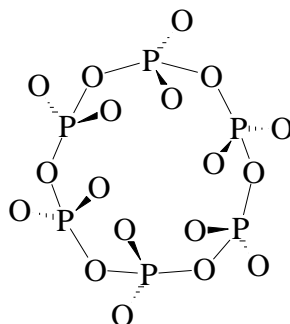
Дигидрофосфат



Гидрофосфат



Пирофосфат



Метафосфат

Система оценивания:

1	Установление состава I – III по 1 баллу	3 балла
2	Установление состава (IV – VI) по 1.5 балла	4,5 балла
3	Уравнения реакций. 15 уравнений по 0.5 балла	7,5 баллов
4	Строение и комментарий 5 структур по 1 баллу	5 баллов
ИТОГО:		20 баллов

Решение задачи 9-5

автор: С. И. Каргов

1. Экзотермической является только реакция присоединения электрона к атому хлора, следовательно, $\Delta H_4 = -349$ кДж/моль. Из оставшихся эндотермических реакций: меньше всего энергии затрачивается на превращение твёрдого натрия в газ, а больше всего – на ионизацию атомов Na, поэтому $\Delta H_1 = 107$ кДж/моль, $\Delta H_2 = 496$ кДж/моль. Тогда $\Delta H_3 = 244$ кДж/моль. Значения ΔH реакций в правильном порядке:

$\Delta H_1 =$	107 кДж/моль
$\Delta H_2 =$	496 кДж/моль
$\Delta H_3 =$	244 кДж/моль
$\Delta H_4 =$	-349 кДж/моль

Исходя из цикла Борна–Габер,

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + 0.5 \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5,$$

откуда

$$\Delta H_5 = \Delta H - \Delta H_1 - \Delta H_2 - 0.5 \Delta H_3 - \Delta H_4 =$$

$$= -411 - 107 - 496 - 122 + 349 = -787 \text{ кДж/моль.}$$

Следовательно, энергия кристаллической решётки:

$$E_{\text{cr}} = -\Delta H_5 = 787 \text{ кДж/моль.}$$

2. Энергия кристаллической решётки – величина положительная, так как для того, чтобы превратить 1 моль кристаллического соединения в газ, состоящий из ионов, необходимо затратить энергию.

3. Радиус иона Li^+ меньше, чем иона Na^+ , поэтому энергия электростатического взаимодействия ионов Li^+ и Cl^- больше, чем ионов Na^+ и Cl^- . Следовательно, энергия кристаллической решётки LiCl по абсолютной величине больше, чем NaCl . (Табличное значение для LiCl равно 852 кДж/моль).

Радиус иона K^+ больше, чем иона Na^+ , поэтому энергия кристаллической решётки KCl меньше, чем NaCl . (Табличное значение для KCl равно 717 кДж/моль).

Радиус иона F^- меньше, чем иона Cl^- , поэтому энергия взаимодействия ионов Na^+ и F^- больше, чем ионов Na^+ и Cl^- . Следовательно, энергия кристаллической решётки NaF больше, чем NaCl . (Табличное значение для NaF равно 926 кДж/моль).

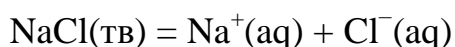
Радиус иона Br^- больше, чем иона Cl^- , поэтому энергия кристаллической решётки NaBr меньше, чем NaCl . (Табличное значение для NaBr равно 752 кДж/моль).

4. Ион Mg^{2+} двухзарядный, поэтому энергия электростатического взаимодействия между ионами Mg^{2+} и Cl^- больше, чем между ионами Na^+ и Cl^- .

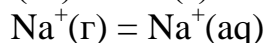
5. а) Количество энергии, которое нужно затратить для образования иона $\text{Na}^{2+}(\text{г})$ из $\text{Na}(\text{г})$, равно $496 + 4562 = 5058 \text{ кДж/моль}$. Поскольку кристаллического NaCl_2 не существует, его энергия кристаллической решётки неизвестна. В качестве грубой оценки можно считать, что эта энергия сравнима с энергией решётки MgCl_2 (поскольку радиусы ионов Na^{2+} и Mg^{2+} близки). Очевидно, что энергии, которая выделяется при образовании решётки из ионов Na^{2+} и Cl^- , недостаточно, чтобы компенсировать затраты энергии для образования иона Na^{2+} .

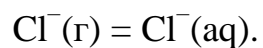
б) Количество энергии, которое нужно затратить для образования иона $\text{Mg}^+(\text{г})$ из $\text{Mg}(\text{г})$, равно 738 кДж/моль. Поскольку кристаллического MgCl не существует, его энергия кристаллической решётки неизвестна. В качестве грубой оценки считать, что она меньше энергии решётки NaCl (поскольку радиус Mg^+ больше радиуса Na^+). Можно сделать вывод, что энергия, которая выделяется при образовании решётки из ионов Mg^+ и Cl^- , слишком мала, чтобы компенсировать затраты энергии для образования иона Mg^+ .

6. а) Реакцию растворения NaCl в воде с образованием гидратированных ионов

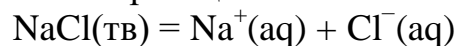


можно представить как сумму трёх реакций:





Соответственно, энтальпия реакции



равна сумме энтальпий этих трёх реакций, то есть

$$\Delta H (\text{растворения}) = 787 - 406 - 377 = 4 \text{ Дж/моль}.$$

Энтальпия растворения положительная, значит, при растворении кристаллического NaCl в воде теплота поглощается.

б) Количество NaCl равно $n(\text{NaCl}) = 46.8 / 58.5 = 0.8$ моль.

Значит, при растворении поглотится $Q = 0.8 \cdot 4 = 3.2$ кДж теплоты.

Система оценивания

1.	За каждую правильную величину ΔH по 1 баллу	4 балла
	За расчёт энергии кристаллической решётки	2 балла
2.	За объяснение знака значения энергии кристаллической решётки	1 балл
3.	За каждый правильный ответ с объяснением – по 1 баллу	4 балла
4.	За правильное объяснение	1 балл
5.	За каждое правильное объяснение – по 2 балла	4 балла
6.	За расчёт энтальпии реакции растворения 2 балла	4 балла
	За расчёт количества теплоты 2 балла	

ИТОГО: 20 баллов

ДЕСЯТЫЙ КЛАСС

Решение задачи 10-1

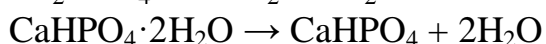
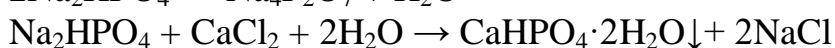
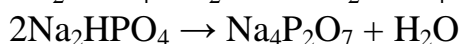
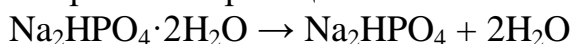
автор: О. Г. Сальников

1. Разумнее всего начать решение с результатов титрования, поскольку только в этом случае можно сразу выйти на количество вещества. Усредним объёмы раствора ЭДТА $V_{\text{ср}}(\text{ЭДТА}) = (14,35 + 14,23 + 14,33)/3 = 14,30$ мл. Поскольку исходный раствор А с ЭДТА не взаимодействует, то ЭДТА расходуется только на титрование ионов кальция. Тогда $v_{\text{ал}}(\text{Ca}^{2+}) = v(\text{ЭДТА}) = 0,1000 \cdot 14,30/1000 = 1,430 \cdot 10^{-3}$ моль Ca^{2+} содержится в одной аликвоте. Общий объём раствора (250,0 мл) в 10 раз больше объёма аликвоты (25,00 мл). Тогда в растворе, оставшемся после фильтрования осадка Г, содержалось $1,430 \cdot 10^{-3} \cdot 10 = 0,0143$ моль Ca^{2+} . В то же время к раствору А было добавлено $0,5000 \cdot 50,00/1000 = 0,0250$ моль CaCl_2 . Это означает, что $0,0250 - 0,0143 = 0,0107$ моль Са находится в составе осадка Г. Более того, столько же Са находится и в составе вещества Д. Тогда можно рассчитать их молярные массы в расчёте на один атом кальция в брутто-формуле: $M(\text{Г}) = 1,840 / 0,0107 = 171,9$ г/моль, $M(\text{Д}) = 1,455 / 0,0107 = 136,0$ г/моль. Несложно заметить, что $M(\text{Г}) - M(\text{Д}) = 35,9$ г/моль, что вероятно соответствует потере двух молекул кристаллогидратной воды. Кроме того, на остальные элементы (кроме Са) в брутто-формуле Д приходится $136,0 - 40,0 = 96,0$ г/моль. А это соответствует молярной массе сульфат-аниона. Тогда, на первый взгляд $\text{Д} = \text{CaSO}_4$, $\text{Г} = \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Но сульфат-анион не может давать щелочную среду и синюю окраску универсальной индикаторной бумаги! Другим вариантом является гидрофосфат-анион, который имеет такую же массу, как и сульфат, но при этом действительно способен давать щелочную среду. Также на гидрофосфат указывает то, что вещество Г используется в качестве удобрения. Тогда $\text{Д} = \text{CaHPO}_4$, $\text{Г} = \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Теперь перейдём к веществу А и его термическим превращениям. Поскольку разложение А протекает в две стадии (при 95 и 300 °С), то вероятно это кристаллогидрат какого-то растворимого гидрофосфата, скорее всего натрия или калия. При 95 °С может происходить потеря кристаллогидратной воды, а при 300 °С – превращение гидрофосфата в дифосфат (пирофосфат). Подтверждением этого является то, что в пункте 4 условия задачи дана теплота образования H_2O , но не даны теплоты образования никаких других веществ (кроме В). Тем не менее, для окончательного подтверждения гипотезы и определения катиона и количества молекул кристаллогидратной воды необходимо воспользоваться термогравиметрическими данными (изменениями масс веществ А и Б при нагревании). По нашей гипотезе вещество Б является безводным гидрофосфатом. Массы навесок относятся как $1,868/1,905 = 0,9806$. Тогда поскольку вторая навеска содержала $0,0107$ моль HPO_4^{2-} , то первая навеска должна содержать $0,0107 \cdot 0,9806 = 0,0105$ моль HPO_4^{2-} . Тогда вещество Б содержит $0,0105 \cdot 96 = 1,008$ г HPO_4^{2-} . На металл в веществе Б приходится $1,868 - 0,378 - 1,008 = 0,482$ г, что соответствует молярной массе $0,482/0,0105 =$

45,9 г/моль (в расчёте на 1 моль гидрофосфат-аниона). Под такую массу как раз подходят два атома натрия в брутто-формуле, т.е. **Б** = Na₂HPO₄. Потеря массы 0,378 г при разложении **А** соответствует 0,378/18 = 0,021 моль H₂O, что в два раза больше, чем количество Na₂HPO₄. Значит, **А** = Na₂HPO₄·2H₂O. При дальнейшем нагревании безводного гидрофосфата должен образовываться дифосфат по уравнению 2Na₂HPO₄ → Na₄P₂O₇ + H₂O. Потеря массы должна составлять 0,0105 / 2 · 18 = 0,0945 г, что совпадает с результатами термогравиметрического анализа. Значит, **В** = Na₄P₂O₇.

2. Уравнения реакций:



3. Рассчитаем объём элементарной ячейки $V = 10,34 \cdot 16,82 \cdot 6,60 = 1148 \text{ \AA}^3$

=
 $= 1,148 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3$. Тогда масса, приходящаяся на одну элементарную ячейку $m = V \cdot \rho = 1,148 \cdot 10^{-21} \cdot 2,06 = 2,36 \cdot 10^{-21} \text{ г}$. Масса 1 моля элементарных ячеек $2,36 \cdot 10^{-21} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 1423 \text{ г/моль}$. Отсюда число формульных единиц в элементарной ячейке $Z = 1423/M = 1423/178 = 8$.

4. В соответствии с уравнением реакции разложения **Б**:

$$\Delta_r Q^\circ = Q_f^\circ(\text{В}) + Q_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - 2 \cdot Q_f^\circ(\text{Б}).$$

Тогда

$$Q_f^\circ(\text{Б}) = (3188 + 286 - (-0,189)/0,00525) / 2 = 1755 \text{ кДж/моль}.$$

Для реакции разложения **А** $\Delta_r Q^\circ = Q_f^\circ(\text{Б}) + 2 \cdot Q_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - Q_f^\circ(\text{А})$. Отсюда $Q_f^\circ(\text{А}) = 1755 + 2 \cdot 286 - (-0,199/0,0105) = 2346 \text{ кДж/моль}$.

Система оценивания:

- | | |
|--|----------|
| 1. Расчёт количества Са в Г по результатам титрования* | 2 балла |
| Расчёт по данным о потере массы при нагревании Г * | 1 балл |
| Расчёт по данным о потере массы при нагревании А и Б * | 2 балла |
| Формулы веществ А – Д по 1 баллу | 5 баллов |
| 2. Уравнения реакций по 1 баллу | 4 балла |
| 3. Вывод формулы (с подстановкой всех чисел, кроме M(А)) | 2 балла |
| Расчёт Z | 1 балл |
| 4. Расчёт $Q_f^\circ(\text{А})$ и $Q_f^\circ(\text{Б})$ по 1,5 балла | 3 балла |

ИТОГО: 20 баллов

*Баллы засчитываются за любое аргументированное решение, использующее приведённые в условии численные данные, в том числе и отличное от предложенного автором.

Решение задачи 10-2

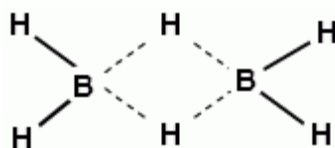
автор: Т. М. Карнаухов

1. Плотность по воздуху около 1 говорит о том, что молярная масса **А** близка к молярной массе воздуха (29 г/моль), что говорит о небольших атомных

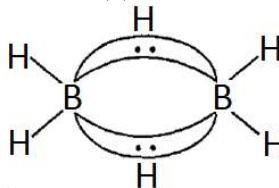
массах входящих в состав молекулы элементов. Это ограничивает спектр вариантов до первых трёх периодов. Большое количество связей и валентных электронов наводит на мысль о том, что в составе **A**, скорее всего, содержится более чем один атом **X**. Высокое содержание лёгкого элемента может говорить о том, что, возможно, в **A** присутствует водород. Полагая для простоты **A** бинарным ($w(\text{X}) = 78,14\%$; $w(\text{H}) = 21,86\%$), рассмотрим возможные варианты:

	1H	2H	3H	4H	5H	6H	7H	8H
$M(\text{A}), \text{г/моль}$	4,61	9,22	13,83	18,44	23,06	27,67	32,28	36,89
Состав A	-	$\text{LiH}_2?$	BH_3	$\text{NH}_4?$	$\text{Be}_2\text{H}_5?$	B_2H_6	-	$\text{SiH}_8?$

Самый разумный и более всего подходящий под условия и наши рассуждения вариант – B_2H_6 – **диборан**. Соответственно, элемент **X** – **бор**. Его структурная формула:

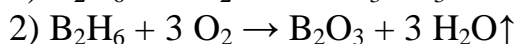
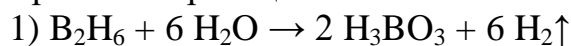


Связи B–H–B (трёхцентровые двухэлектронные), показанные на рисунке пунктирными линиями, называют «**банановыми**» из-за «изогнутой» области распределения электронной плотности вдоль этих связей.

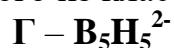


2. Рассчитаем состав кислоты **Б** и вещества **В**. Если атом бора один, то $M(\text{Б}) = 10,811/0,1748 = 61,85 \text{ г/моль}$, что соответствует ортоборной кислоте H_3BO_3 . $M(\text{В}) = 10,811/0,2858 = 37,83 \text{ г/моль}$, и **В** – борогидрид натрия NaBH_4 , который широко используется в органическом синтезе в качестве мягкого восстановительного агента.

Уравнения реакций:

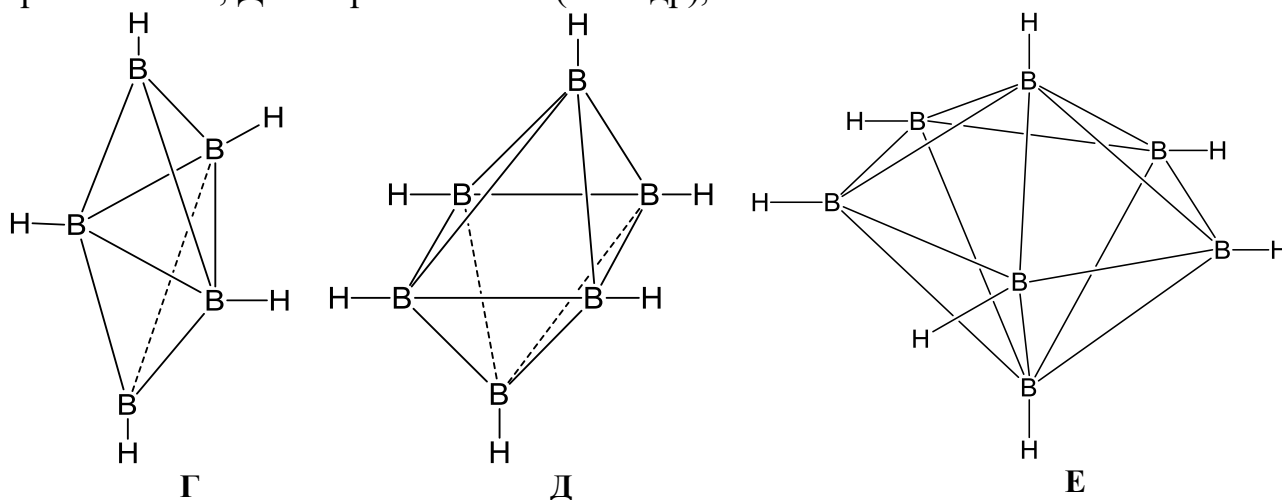


3. Согласно условию, кластерные анионы **Г**, **Д** и **Е** содержат только бор и водород. Т. к. при этом массовые доли элементов в каждом из кластеров равны, то простейшие формулы каждого из них одинаковы, и их молекулярные массы $M = 10,811n/0,9147 = 11,82n \text{ г/моль}$, что соответствует формуле $(\text{BH})_n$. Вклад каждого из атомов бора – 3 валентных электрона, каждого атома водорода – 1 валентный электрон. С учётом того, что каждый из кластеров представляет собой дианион и имеет по 2 дополнительных электрона, получаем формулы каждого из кластеров:



Определим структуру данных соединений. Малое количество сигналов в спектре ЯМР ^{11}B говорит о том, что молекулы этих соединений обладают

высокой симметрией. Это рассуждение, а также количество связей В-В при переборе структур различной геометрии приводят к **бипирамидам**: **Г** – тригональная, **Д** – тетрагональная (октаэдр), **Е** – пентагональная:



Система оценивания:

- | | | |
|----|---|----------|
| 1. | Определение элемента Х . | 2 балла |
| | Определение состава и строения А по 2 балла. | 4 балла |
| | «Плод» с объяснением. | 2 балла |
| 2. | Формулы Б и В по 1 баллу. | 2 балла |
| | Применение В . | 1 балл |
| | Уравнения реакций 1-3 по 1 баллу | 3 балла |
| 3. | Формулы Г , Д и Е , пространственное строение и название полиэдров по 2 балла для каждого аниона | 6 баллов |

ИТОГО: 20 баллов

Решение задачи 10-3

автор: И. В. Еремина

1. Способ 1 – нахождение формул по массовой доле элемента **Х**. Ключ к решению – рисунок. Из рисунка видно, что соотношение элементов в соединении **А** – 1 : 3. Исходя из того, что в реакции с серной кислотой образуется только два продукта, можно предположить, что исходное вещество – сульфид ЭS₃, а один из продуктов – сульфат элемента **Х**. Конечный продукт разложения сульфата – оксид **Д**, обозначим его формулу ЭО_{*n*/2} (*n* – валентность элемента **Х** в оксиде). Дальше можно использовать соотношение для массовых долей элемента в **А** и **Д**, из которого следует, что отношение молярных масс равно 1.52:

$$\frac{M(\text{Э}) + 3 \cdot 32}{M(\text{Э}) + 16 \cdot n / 2} = 1.52$$

откуда $M(\text{Э}) = 184.6 - 23.4n$.

При $n = 2$ получается $M = 137.8$, что близко к барию, однако сульфат бария не разлагается до оксида при 900 °С. Кроме того, сульфат бария не удовлетворяет ни одному из условий на потерю массы при разложении.

При $n = 3$ получается $M = 114.5$, что близко к индию. Индий не подходит по данным о потере массы при разложении.

При $n = 4$ находим $M = 91.2$ – это цирконий (элемент **X**), вещество **D** – диоксид ZrO_2 . Формула сульфида ZrS_3 на первый взгляд противоречит валентности циркония, однако из рисунка видно, что в этом соединении есть дисульфид-ион, т. е. формулу можно записать в виде $ZrSS_2$.

При растворении в серной кислоте образуется $Zr(SO_4)_2$ (сульфат циркониила $ZrOSO_4$ не подходит по потере массы) который, судя по ступенчатой потере массы при нагревании, выпадает в виде кристаллогидрата $Zr(SO_4)_2 \cdot xH_2O$ (вещество **C**). При полном разложении до ZrO_2 этот кристаллогидрат теряет $15.21 + 5.07 + 45.05 = 65.33\%$ массы:

$$\frac{91.2 + 16 \cdot 2}{91.2 + 96 \cdot 2 + 18x} = 1 - 0.6533,$$

откуда $x = 4$. Соединение **C** – тетрагидрат $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Газ **B** – SO_2 .

Способ 2 – нахождение формул по данным о потере массы сульфата **C**. Разложение **C** происходит в три стадии, причем на второй из них теряется ровно в 3 раза меньше массы, чем на первой. Можно предположить, что исходное вещество было тетрагидратом, от которого сначала отщепляется три молекулы воды, затем – одна. Молярная масса безводного сульфата составляет $100 - 15.21 - 5.07 = 79.72\%$ от массы тетрагидрата:

$$\frac{M(C) - 18 \cdot 4}{M(C)} = 0.7972,$$

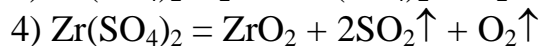
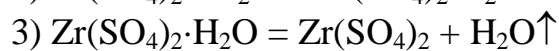
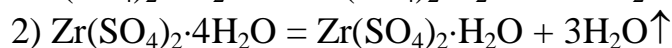
откуда $M(C) = 355$ г/моль, на безводный сульфат приходится $355 - 18 \cdot 4 = 283$ г/моль. Единственный сульфат с такой молярной массой – $Zr(SO_4)_2$. Дальнейшие расчеты очевидны.

Ответ. **X** – Zr, **A** – ZrS_3 , **B** – SO_2 , **C** – $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, **D** – ZrO_2 .

2. Уравнения реакций:

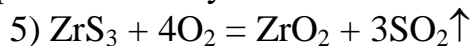


Судя по данным о потере массы, разложение тетрагидрата происходит по схеме: $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O \rightarrow Zr(SO_4)_2 \cdot H_2O \rightarrow ZrO_2$.



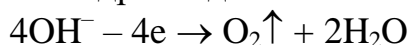
(принимается также разложение до SO_3)

Уравнение получения **D** из **A** в одну стадию:



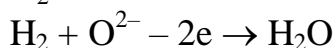
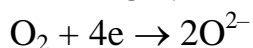
(принимаются также реакции окисления с другими кислородсодержащими окислителями, но не в кислом растворе).

3. Окисление происходит на аноде, где в щелочной среде до кислорода окисляется гидроксид-ион:

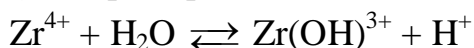


4. Уравнение реакции: $2H_2 + O_2 = 2H_2O$. На катоде восстанавливается O_2 ,

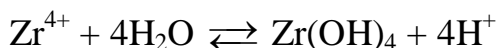
на аноде – окисляется H_2 . Электронно-ионные уравнения полуреакций с участием иона O^{2-} :



5. Ион Zr^{4+} подвержен гидролизу, поэтому среда в растворе – кислая. Принимается любое ионное уравнение реакции гидролиза (включая полный гидролиз), например:



вплоть до



Система оценивания:

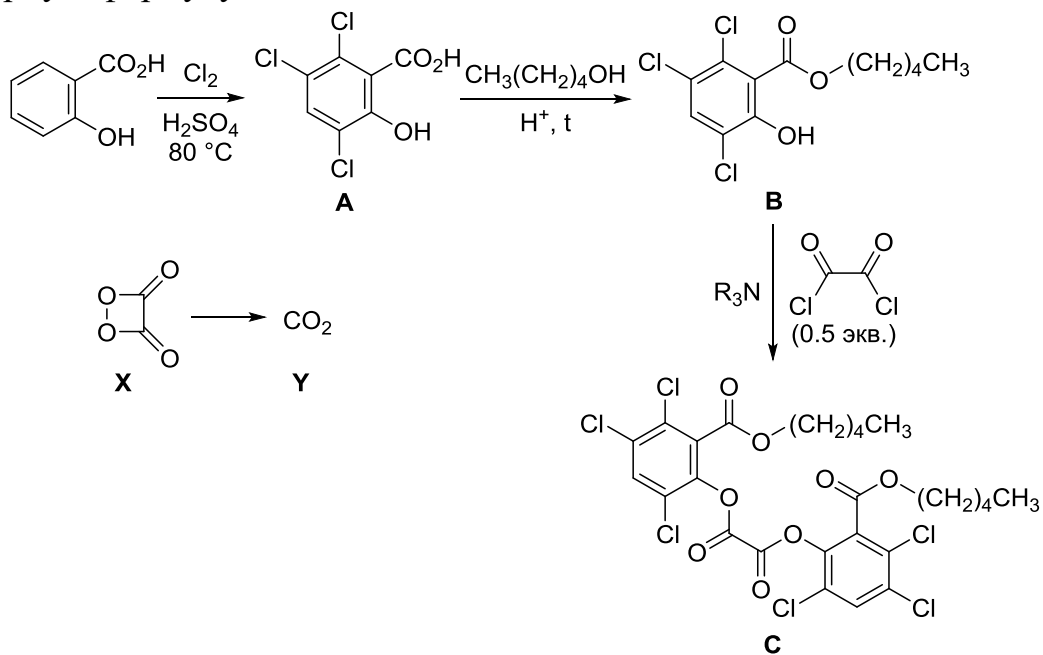
1. Определение **X** – с качественными и количественными аргументами – **1 балл** **8 баллов**
Определение веществ **A**, **C**, **D** на основании расчетов – по 2 балла, всего **6 баллов**
Определение вещества **B** на основании расчетов – **1 балл**.
Примечание: за соединения бария или индия – 1 балл из 8-ми за весь пункт.
2. Уравнение растворения **A** в серной кислоте – **2 балла**, **6 баллов**
Два уравнения последовательной дегидратации – по 1 баллу, всего **2 балла**
Уравнение разложения безводного сульфата – **1 балл**
Уравнение превращения **A** в **D** – **1 балл**.
Примечание: если в уравнении неправильные коэффициенты – 50% баллов.
3. Уравнение окисления с участием ионов OH^- – **1 балл** **1 балл**
Примечание: если полуреакция приведена с участием H^+ – 0.5 балла.
Два уравнения полуреакций с участием O^{2-} – по 1.5 балла, **3 балла** всего **3 балла**.
Примечание: уравнения с участием других ионов или уравнения электронного баланса (со степенями окисления) – по 0.5 балла
Кислая среда – **1 балл** **2 балла**
Ионное уравнение – **1 балл**.

ИТОГО: 20 баллов

Решение задачи 10-4

автор: О. Г. Сальников

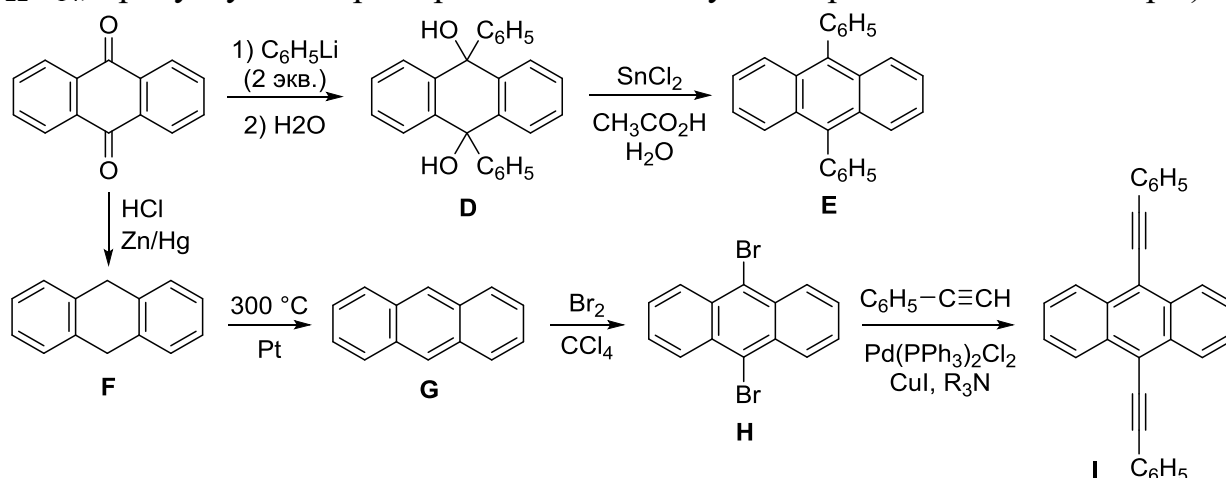
1. Пусть соединение **A** содержит n атомов Cl. Тогда его молярная масса равна $35.45 \times n / 0.4405 = 80.48 \times n$ г/моль. Тогда на все остальные атомы (кроме Cl) приходится $80.48 \times n - 35.45 \times n = 45.03 \times n$ г/моль. Варианты $n = 1$ и $n = 2$ не подходят. В случае $n = 3$ масса остальных атомов составляет 135.09 г/моль, что соответствует фрагменту $C_7H_3O_3$. Таким образом, соединение **A** имеет брутто-формулу $C_7H_3Cl_3O_3$, что говорит о том, что на первой стадии произошло замещение трёх атомов водорода в положениях 3, 5 и 6 фенильной группы на Cl (поскольку по условию положение 4 осталось свободным). Следующая стадия синтеза представляет собой реакцию этерификации. На последней стадии соединение **B** ацилируется оксалилхлоридом по фенольной группе с образованием вещества **C**. Учитывая количество используемого оксалилхлорида, можно сделать вывод, что с одной его молекулой реагируют две молекулы фенола **B**. Газ **Y**, вызывающий помутнение известковой воды – это CO_2 . Поскольку при распаде соединения **X** до **Y** другие продукты не образуются, то **X** имеет брутто-формулу $(CO_2)_m$. С учётом этого факта, а также номенклатурного названия и условия о цикличности **X** можно определить его структурную формулу.



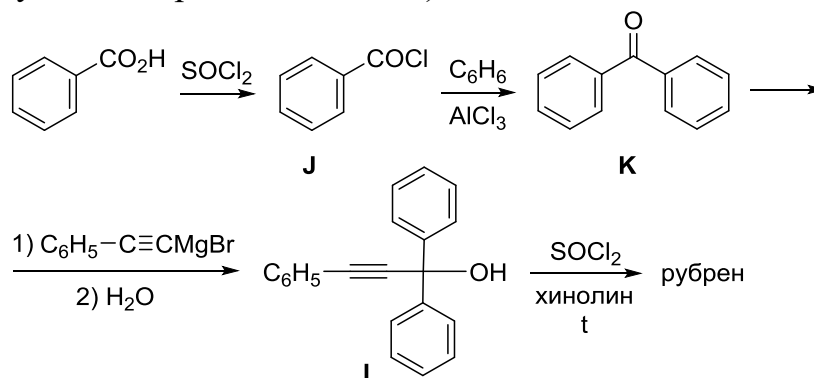
2. На первой стадии фениллитий присоединяется к карбонильным группам антрахинона. После обработки алкоголята водой образуется спирт **D**, восстановление которого хлоридом олова(II) даёт 9,10-дифенилантрацен **E** (это единственный возможный углеводородный продукт восстановления **D**, содержащий конденсированные ароматические циклы).

Восстановление антрахинона по Клемменсену приводит к образованию 9,10-дигидроантрацена **F**, который при нагревании над платиной ароматизуется (дегидрируется) в антрацен **G**. Электрофильное бромирование антрацена идёт по наиболее реакционноспособным положениям 9 и 10 с образованием 9,10-

дибромантрацена **H**, который вступает в реакцию Соногаширы с фенилацетиленом, что позволяет получить конечный продукт **I** (содержание водорода в **I** соответствует формуле $C_{30}H_{18}$, т.е. продукту двойного бромирования антрацена и двойной реакции Соногаширы, но не формуле $C_{22}H_{14}$, продукту монобромирования с последующей реакцией Соногаширы).



На первой стадии синтеза рубрена бензойная кислота превращается в хлорангидрид **J**, который ацилирует бензол по Фриделю-Крафтсу с образованием бензофенона **K**. Далее происходит присоединение металлоорганического соединения к карбонильной группе **K** с образованием (после обработки водой) спирта **L**. При нагревании с тионилхлоридом **L** превращается в рубрен по довольно сложному механизму (знание которого, однако, не требуется для решения задачи).



Система оценивания:

- | | |
|---|-------------------|
| 1. Структурные формулы А–С – по 1.5 балла. Структурная формула X и формула газа Y – по 1 баллу. | 6.5 балла |
| 2. Структурные формулы D–L – по 1.5 балла | 13.5 балла |
| ИТОГО: | 20 баллов |

Решение задачи 10-5

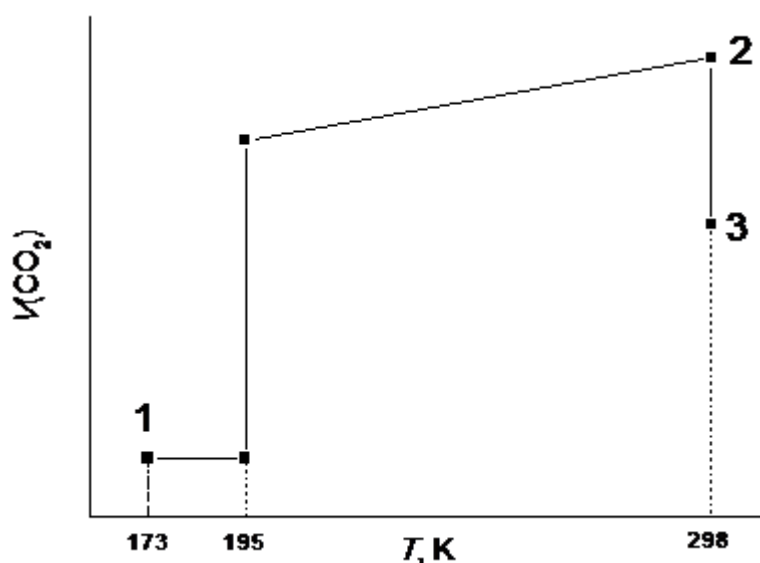
автор: В. В. Еремин

1. Наибольшим объемом CO_2 обладает в газообразном состоянии. Газообразные состояния – 2 и 3, в состоянии 2 давление при той же температуре ниже, поэтому объем больше.

Возьмем 1 моль CO_2 (44 г),
 $V_1 = M / \rho = 44 / 1.56 = 28.2 \text{ см}^3$.
 $V_2 = RT / p = 8.314 \cdot 298 / 101.3 = 24.46 \text{ л} = 24460 \text{ см}^3$.
 $V_2 / V_1 = 24460 / 28.2 = 867 \text{ раз}$.

2. $1 \rightarrow 2$, один переход $\text{тв} \rightarrow \text{г}$,
 $2 \rightarrow 3$, нет переходов, только газ,
 $3 \rightarrow 4$, два перехода: $\text{г} \rightarrow \text{ж}$, $\text{ж} \rightarrow \text{тв}$,
 $4 \rightarrow 1$, нет переходов, только твердое состояние.

3. При переходе $1 \rightarrow 2$ сначала, в твердом состоянии объем не меняется, затем в процессе сублимации он резко растет при постоянной температуре, потом, когда получится чистый газ, его объем станет расти прямо пропорционально температуре до состояния 2. При переходе из 2 в 3 объем уменьшается при постоянной температуре.



4. Температура и давление – выше критических, поэтому состояние углекислого газа правильно охарактеризовать как сверхкритическое (флюид). Плотность близка к плотности идеального газа (при этих условиях), поэтому можно также считать, что это – газообразное состояние.

5. При низком давлении CO_2 можно считать идеальным газом (как и воздух при обычных условиях). Найдем отношение плотностей при постоянной температуре:

$$\frac{\rho_{\text{Земля}}}{\rho_{\text{Марс}}} = \frac{p_{\text{Земля}} M(\text{возд})}{p_{\text{Марс}} M(\text{CO}_2)} = \frac{1 \cdot 29}{0.01 \cdot 44} = 66.$$

6. $\nu(\text{CO}_2) = 50/44 = 1.14$ моль, тогда объем при комнатной температуре и давлении 1 атм равен 27.8 л. Из них растворится 0.9 л CO_2 (образуется насыщенный раствор), что составляет $0.9 \cdot 101.3 / (8.314 \cdot 298) = 0.037$ моль.

$$C = 0.037 \text{ М},$$

$$[\text{H}^+] \approx \sqrt{K_a C} = 1.3 \cdot 10^{-4},$$

$$\text{pH} = 3.89.$$

Ответы.

1. Состояние **2**, в 867 раз.
5. В 66 раз.
6. $pH = 3.89$.

Система оценивания:

- | | |
|---|-----------------|
| 1. Правильное состояние с обоснованием – 1 балл
(без обоснования – 0 баллов),
расчет отношения объемов – 2 балла | 3 балла |
| 2. По 0.5 балла за каждый переход | 2 балла |
| 3. По 1.5 балла за каждый правильный участок на графике (из 4-х) | 6 баллов |
| 4. Сверхкритическое или газообразное состояние – 2 балла,
если есть качественное или расчетное обоснование.
Если обоснования нет – 0 баллов. | 2 балла |
| 5. Правильная формула – 1 балл, правильный расчет – 2 балла | 3 балла |
| 6. Идея о насыщенном растворе – 1 балл,
расчет концентрации – 1 балл,
расчет pH – 2 балла
(расчет pH с концентрацией 1.14 моль/л – 1 балл из 4-х) | 4 балла |
| ИТОГО: 20 баллов | |

ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС

Решение задачи 11-1

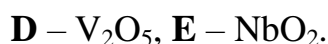
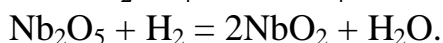
автор: Д. Г. Гулевич

1. Определить металл **A** можно из данных о его плотности и молярном объеме: $M(A) = V_m \cdot \rho = 1.08 \cdot 10^{-5} \cdot 8.57 \cdot 10^6 = 92.6$ г/моль, что соответствует молярной массе ниобия. Установить металл **A** можно и другим способом, из данных о реакции восстановления его высшего оксида водородом. Находим массовое содержание кислорода в оксиде **C** (обозначим его через x):

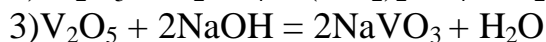
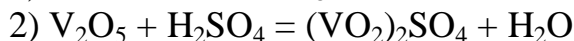
$$(x - 0.256)/x = 0.15. \Rightarrow x = 0.30.$$

Так как степень окисления +5 наиболее устойчива для **A**, предположим, что **C** это A_2O_5 . $(5 \cdot 16)/(5 \cdot 16 + 2 \cdot A_r(A)) = 0.3$. Отсюда $A_r(A) = 93$ г/моль – молярная масса ниобия. **C** – Nb_2O_5 . В реакцию не вступило $2.88 - 1.02 = 1.86$ г, т. е. 0.02 моль ниобия. Определим второй металл: $M(B) = 1.02/0.02 = 51$ г/моль, что соответствует ванадию.

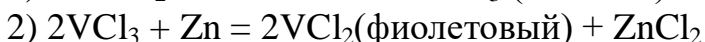
Уравнения реакций:



2. Уравнения реакций:



3. При взаимодействии метаванадата аммония с цинком и соляной кислотой сначала образуется хлорид ванадила голубого цвета. Далее в растворе могут протекать реакции:



4. **J** – $(VO_2)_2SO_4$ сульфатдиоксованадия (**V**);

I – $VOSO_4$ сульфат оксованадия(IV) (или ванадила);

L – $VOCl_2$ хлорид оксованадия(IV) (или ванадила).

Система оценивания:

- | | |
|--|------------|
| 1. Определение A 2балла, B 1 балл, C , D и E по 0.5балла, уравнения реакций по 1баллу | 6,5 баллов |
| 2. Уравнения 9 реакций по 1 баллу | 9 баллов |
| 3. Уравнения реакций по 1.5 балла (если указаны только вещества, то по 1 баллу) | 3 балла |
| 4. Названия веществ по 0.5 балла | 1,5 балла |

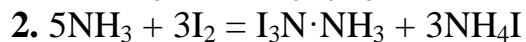
Решение задачи 11-2**автор: И. А. Седов**

1. Низкие значения массовых долей элемента Э₂ наводят на мысль о том, что Э₂ – водород (H). Уже для следующего в порядке увеличения атомной массы элемента – лития – массовая доля в 0,189 % означала бы, что вещество с формулой **IV** имеет огромную молярную массу – как минимум $6,94 / 0,00189 = 3670$ г/моль. Рассчитаем массы элементов Э₁ и Э₃, приходящиеся на 1 атом водорода согласно формулам **I–VI**:

Формула	$w(\text{Э}_1)/w(\text{Э}_2) \cdot M(\text{H})$	$w(\text{Э}_3)/w(\text{Э}_2) \cdot M(\text{H})$
I	7,0	63,4
II	14,0	253,8 (=4·63,4)
III	9,3	127,0 (=2·63,4)
IV	23,4	508,9 (=8·63,4)
V		
VI	12,4	211,5 (=3,33·63,4)

Мы видим, что в большинстве случаев масса элемента Э₃, приходящаяся на 1 атом водорода, кратна 63,4 а. е. м. Это приблизительно соответствует массе 1 атома меди или 1/2 массы атома иода, либо 1/3 массы атома осмия. Тогда в бинарном соединении с формулой **V** на 63,4 а. е. м. Э₃ приходится $63,4 \cdot 3,55 / 96,45 = 2,33$ а. е. м. Э₁. Этой величине кратна атомная масса азота ($6 \cdot 2,33 = 14$) и кремния ($12 \cdot 2,33 = 28$). Получаем следующие варианты формулы **V**: Cu₆N, I₃N, Os₂N, Cu₁₂Si, I₆Si, Os₄Si, из которых с учетом получения вещества в водном растворе из простого вещества возможной является только I₃N. Таким образом, Э₁ – N, Э₃ – I. Остальные брутто-формулы легко определить по данным о процентном содержании элементов, например, для **III** N : H : I = $(6,80/14,007) : (0,734/1,008) : (127,0/126,9) = 2 : 3 : 3$, откуда **III** – N₂H₃I₃ – аддукт нитрида иода с аммиаком, который выпадает в осадок при взаимодействии раствора аммиака (**A**) с иодом (**B**).

Современная формула **X** – I₃N·NH₃, **I** – NH₂I, **II** – NHI₂, **III** – N₂H₃I₃, **IV** – N₅H₃I₁₂, **V** – NI₃, **VI** – N₈H₉I₁₅.



3. I₃N·NH₃ в сухом состоянии чрезвычайно легко взрывается, поэтому его невозможно было взвесить и тем более прокалить. Поэтому анализируемый осадок содержал примеси исходных реагентов, а анализ проводился методами, не дающими количественного выхода определяемых продуктов.



5. На 1 атом иода в **Y** приходится, по грубой оценке, $127 / (14 / 0,175 - 14) = 1,92$ атома азота (если не учитывать массу водорода). С учетом присутствия водорода это соотношение должно быть больше и, вероятно, равно 2. Тогда формула **Y** – N₂IH_x, а $x = 2 \cdot 14 / 0,175 - 127 - 2 \cdot 14 = 5$. Брутто-формуле N₂IH₅ соответствует обогащенный аммиаком аддукт I₃N·5NH₃.

Условия получения – реакция в жидком аммиаке при низкой температуре.

Система оценивания:

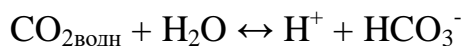
- | | |
|---|-----------------|
| 1. Нахождение элементов Э ₁ , Э ₂ и Э ₃ по 1,5балла.
Верная формула X – 1,5балла,
Брутто-формулы I–VI по 0,5балла, | 9 баллов |
| 2. Реакция образования X | 2 балла |
| 3. Верное объяснение сложности определения состава | 2 балла |
| 4. Вещества B и Г по 2 балла | 4 балла |
| 5. Брутто-формула Y – 1 балл, верная формула – 2 балла
Идея о синтезе в жидком аммиаке – 1 балл | 3 балла |
| ИТОГО: 20 баллов | |

Решение задачи 11-3

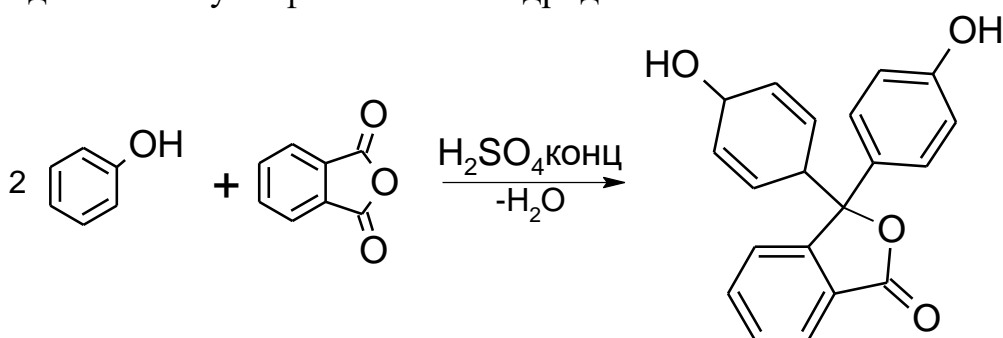
автор: П. А. Демаков

1. В дистиллированной воде отсутствуют какие-либо ионы, кроме «собственных» протонов и гидроксид-ионов, образующихся при диссоциации воды. Для соблюдения электронейтральности их концентрации должны быть равны, поэтому $K_w = [H^+][OH^-] = [H^+]^2$, откуда $[H^+] = 10^{-7}$, pH = 7, что и является его общеизвестным значением.

При стоянии дистиллированной воды на воздухе ее pH существенно понижается (примерно до 5,5) за счет растворения CO₂ из воздуха и частичной диссоциации «угольной» кислоты:

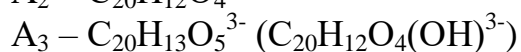
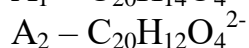


2. Широко известный индикатор, в щелочной среде принимающий малиновую окраску и обладающий слабительным действием – фенолфталеин (А). Молекула фенолфталеина образуется при конденсации двух молекул фенола и одной молекулы фталевого ангидрида.



В соответствии с массовыми долями углерода **Б** – фенол, **В** – фталевый ангидрид.

3. Для большей понятности по структурам можно воспроизвести брутто-формулы изображенных частиц:



Соответственно, протонированная форма A_4 соответствует самому кислому интервалу а, нейтральная A_1 – б, дважды депротонированная A_2 – в, и, наконец, присоединившая еще один OH^- A_3 - г.

4. В соответствии с описанием фенолфталеин при $\text{pH} < 0$ имеет оранжевую окраску, при $0 < \text{pH} < 8,2$ он бесцветен, при $8,2 < \text{pH} < 12$ – малиновую, при $\text{pH} > 13$ снова бесцветен

а) $\text{pH} = 11$, окраска – малиновая (расчет $\text{pOH} = -\lg 0,001 = -\lg 10^{-3} = -(-3) = 3$, $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 3 = 11$)

б) $\text{pH} = 2$, раствор бесцветный (расчет $\text{pH} = -\lg 0,01 = -\lg 10^{-2} = -(-2) = 2$)

в) $\text{pH} \sim 15$, раствор бесцветный

г) $\text{pH} \sim -1$, раствор оранжевый

д) Из-за частичного гидролиза Ni^{2+} среда слабокислая, фенолфталеин бесцветен, однако ион Ni^{2+} в водном растворе имеет зеленую окраску, поэтому раствор зеленый.

е) Из-за частичного гидролиза карбонат-иона ($\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$) среда щелочная ($\text{pH} \sim 11$), поэтому окраска малиновая. Для подтверждения можно привести следующие расчеты:

$$K_{\text{гидролиза}} = K_{\text{в}}/K_{\text{а}} = 10^{-14}/4,7 \cdot 10^{-11} = 2,1 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{Степень гидролиза: } \alpha = \sqrt{K_{\text{гидролиза}}/[C_{\text{соли}}]} = \sqrt{2,1 \cdot 10^{-4}/0,01} = 0,14$$

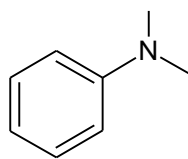
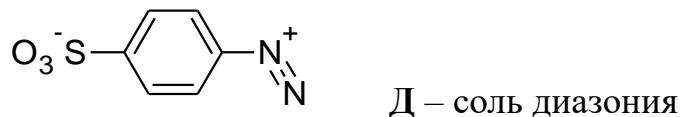
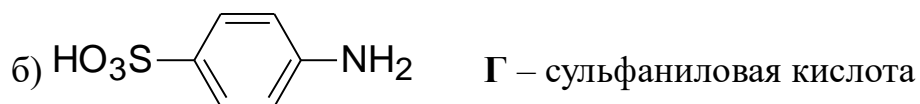
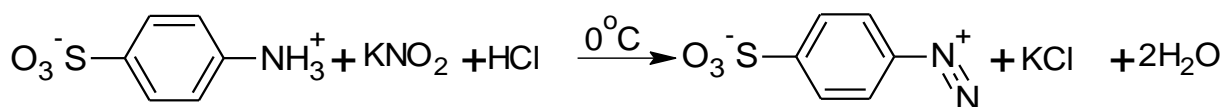
$$[\text{OH}^-] \approx \alpha \cdot [C_{\text{соли}}] = 1,4 \cdot 10^{-1} \cdot 0,01 = 1,4 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg[1,4 \cdot 10^{-3}] = 2,85, \text{pH} = 14 - 2,85 = 11,15$$

ж). Возможный поспешный вывод о том, что $\text{pH} = 10$ ошибочен, так как при сильном разбавлении кислот и оснований pH их раствора стремится к его значению для чистой воды, потому что основной вклад в концентрацию протонов начинает давать собственная диссоциация воды (см. пункт 1). Поэтому pH с большой точностью равен 7, раствор бесцветный.

з). K_2SO_4 является солью сильной (даже по второй ступени) кислоты и сильного основания, поэтому pH раствора очень близок к 7 (точный расчет с учетом $\text{Ka}_2(\text{H}_2\text{SO}_4)$ дает значение около 7,13), фенолфталеин бесцветен.

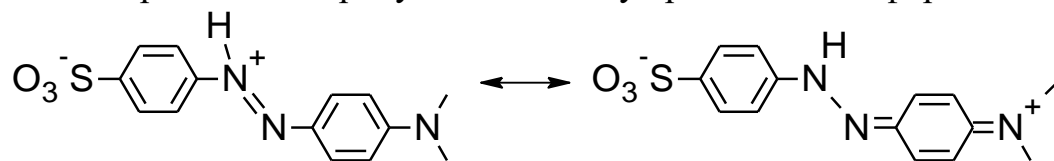
5) а) Уравнение реакции диазотирования:



Е – диметиланилин

в) Метилоранжевый в щелочной среде имеет желтую окраску, в кислой - красную.

г) Протонирование основной формы метилоранжа в кислой среде приводит к образованию продукта в виде двух резонансных форм:



Система оценивания:

- | | |
|---|------------------|
| 1. pH воды – 0,5 балла | 1 балл |
| Обоснование изменения pH за счет CO ₂ – 0.5 балла | |
| 2. 3 индикатора по 0,5 балла | 1,5 балла |
| 3. Верное отнесение каждой структурной формулы по 1 баллу | 4 балла |
| 4. Каждый верно указанный цвет с обоснованием по 1 баллу | 8 баллов |
| 5. Реакция диазотирования – 1 балл | 5,5 балла |
| Структурные формулы Г, Д, Е – по 0,5 балла | |
| Верные цвета Метилового оранжевого при pH < 3 и pH > 3 – по 0.5 балла | |
| Изображение 2-х таутомерных форм – по 1 баллу | |

ИТОГО: 20 баллов

Решение задачи 11-4

автор: А. М. Швед

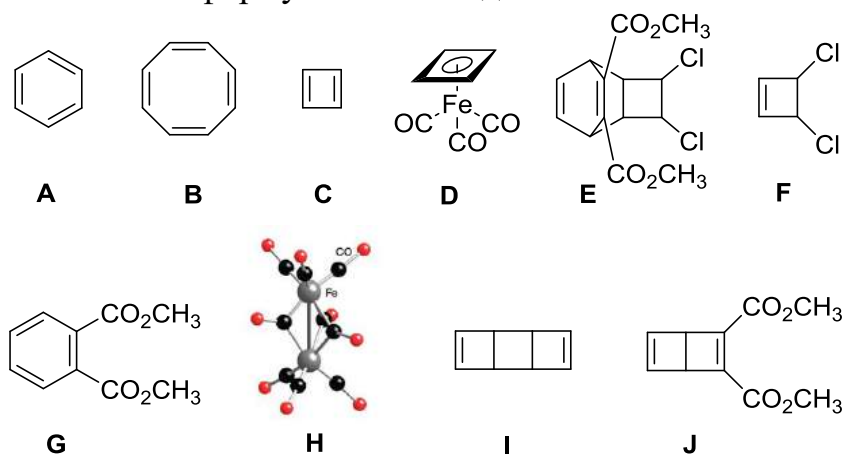
Первая стадия на схеме – хлорирование **В** с образованием продукта состава C₈H₈Cl₂, причем по условию при действии электрофилов **В** дает продукты присоединения. Значит, моноциклическое соединение **В** имеет формулу C₈H₈, что соответствует циклооктатетраену. Тогда соединение **А**, имеющее ту же простейшую формулу, но дающее при действии электрофилов продукты замещения, – бензол, C₆H₆. Можно логично предположить, что **С**, неустойчивый в свободном виде, но существующий в комплексах в виде дианиона – циклобутадиен, C₄H₄.

При облучении Fe(CO)₅ образуется соединение **Н**, содержащее 30.7 % железа. Это соединение имеет ось симметрии 3-го порядка и два типа карбонильных групп в соотношении 2 : 1. Вместе это вполне ясно показывает, что в **Н** имеется 9 карбонилов. Учитывая процентное содержание железа, получаем формулу Fe₂(CO)₉. Правило Сиджвика будет выполняться, если каждый атом железа связан с 6 карбонилами, причем три карбонила одного типа (связаны только с одним атомом железа, предоставляя ему по 2 электрона), а три карбонила – другого типа (связаны с обоими атомами железа, предоставляя каждому по 1 электрону. В сумме 6 карбонильных групп одного типа и три другого (2:1). Поскольку у атома железа 8 электронов, то для достижения оболочки ближайшего инертного газа (18 электронов), каждому атому железа

при этом не хватает по 1 электрону. Следовательно, в молекуле $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ также имеет связь Fe–Fe.

Соединение **D**, следовательно, является карбонильным комплексом железа, одним из лигандов которого является дианион циклобутadiена. Состав этого комплекса $[(\text{C}_4\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_3]$ можно определить либо из правила Сиджвика (дианион циклобутadiена предоставляет 6 π -электронов, значит в молекуле должно быть $(18 + 2 - 8 - 6)/2 = 3$ карбонила, либо по содержанию в нем железа. Название *piano stool* описывает геометрию комплекса: три карбонильных группы выступают «ножками табурета», а дианион циклобутadiена – «сиденьем».

При действии нитрата аммония церия соединение **D** распадается с выделением нестабильного **C**. В отсутствии реакционного партнера, **C** может реагировать только сам с собой. Поскольку **I** является изомером **B**, то есть имеет формулу C_8H_8 , то этот процесс – димеризация циклобутadiена по реакции Дильса–Альдера, в которой одна молекула **C** выступает в роли 1,3-диена, а другая – в роли диенофила. В присутствии внешнего диенофила (диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты) циклобутadiен (**C**) вступает с ним в реакцию Дильса–Альдера, образуя продукт **J**, являющийся производным так называемого бензола Дьюара. При нагревании **J** изомеризуется в соответствующее производное бензола **G**. Действительно, реакция интермедиата, приведенного на схеме, с диметиловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты должна вести к образованию трициклического аддукта Дильса–Альдера **E**, при нагревании которого протекает ретро-реакция Дильса–Альдера с отщеплением диметилфталата ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$) и образованием 3,4-дихлорциклобутена, предшественника циклобутadiенового фрагмента в комплексе **D**. К данному выводу можно прийти также, сравнивая молекулярные формулы открытого интермедиата, диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты и соединения **G** (тогда на **F** остается 4 атома углерода, 4 атома водорода и два атома хлора, а **D** образуется из **F** и карбонила железа **H**). Таким образом, можно написать формулы всех соединений.



Система оценивания:

1. Структурные формулы A–J – по 2 балла.

20 баллов

ИТОГО: 20 баллов

Решение задачи 11-5

автор: В. В. Еремин

1. Полностью поглощается $20 - 3.5 = 16.5$ мл H_2 , объем палладия равен $0.2048 / 12.02 = 0.017 \text{ см}^3 = 0.017 \text{ мл}$.

$$V(H_2) : V(Pd) = 16.5 : 0.017 = \mathbf{970}.$$

2. $v(H_2) = 16.5 / 24.46 = 0.675$ ммоль,

$$v(H) = 2 \cdot 0.675 = 1.35 \text{ ммоль},$$

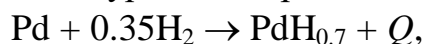
$$v(Pd) = 204.8 / 106.4 = 1.92 \text{ ммоль}.$$

$$x = v(H) : v(Pd) = \mathbf{0.70}.$$

$PdH_{0.70}$.

3. Из данных при $t = 0, 10, 25$ мин видно, что объем H_2 убывает линейно, т. е. поглощение идет с постоянной скоростью 0.5 мл/мин. При составе $PdH_{0.5}$ должно поглотиться $1.92 \cdot 0.25 = 0.48$ ммоль H_2 , или 11.75 мл. Это произойдет через $11.75 / 0.5 = \mathbf{23.5 \text{ мин}}$.

4. Запишем уравнение реакции в виде:



$Q = 0.060 \text{ кДж} / 1.92 \cdot 10^{-3} \text{ моль} = 31.25 \text{ кДж/моль}$. В этой реакции разрывается 0.35 моль связей $H-H$ и образуется 0.7 моль связей атомов H с Pd (природа связи не имеет значения):

$$0.7 E(PdH) - 0.35 \cdot 436 = 31.25 \text{ кДж},$$

$$E(PdH) = \mathbf{263 \text{ кДж/моль}}.$$

5. Реакция гидрирования происходит на поверхности, а атомы D в силу маленького размера легко мигрируют в объем кристалла, куда не могут попасть молекулы этилена, поэтому реакция не идет.

6. Средняя молярная масса смеси: $M_{cp} = 1.35 \cdot 24.46 = 33 \text{ г/моль}$.

Основной ожидаемый продукт реакции – $C_2H_4D_2$ ($M = 32 \text{ г/моль}$), очевидно, что он есть в смеси вероятно с более тяжелыми дейтерозамещенными $C_2H_3D_3$ ($M = 33 \text{ г/моль}$) и $C_2H_2D_4$ ($M = 34 \text{ г/моль}$), которые могли образоваться на поверхности в результате изотопного обмена.

Пусть для опыта взяты 1 моль C_2H_4 и a моль D_2 , а образовалось x моль $C_2H_4D_2$, y моль $C_2H_3D_3$, z моль $C_2H_2D_4$, тогда

$$x + y + z = 1$$

$$32x + 33y + 34z = 33$$

Решить эту систему нельзя, но исходное количество дейтерия найти можно:

$$a = x + 1.5y + 2z.$$

Если из второго уравнения системы вычесть первое, умноженное на 30 , и результат поделить на 2 , найдем:

$$a = (33 - 30 \cdot 1) / 2 = 1.5 \text{ моль}.$$

Исходное соотношение: **$C_2H_4 : D_2 = 1 : 1.5$** .

7. в) $C_2H_4(адс) + D(адс) \rightleftharpoons C_2H_4D(адс) \rightleftharpoons C_2H_3D(адс) + H(адс)$

г) $C_2H_4D(адс) + D(адс) \rightarrow C_2H_4D_2(г)$

Очевидно, что обратимой должна быть третья стадия: именно за счет нее и происходит изотопный обмен атомами водорода между молекулой и катализатором, причем судя по составу продуктов реакции этот обмен – неоднократный ($C_2H_2D_4$). Если бы эта стадия была лимитирующей, то 4 атома дейтерия не успевали бы войти в состав молекулы. Следовательно, лимитирующей является последняя стадия, в которой присоединяется последний атом D и дейтерозамещенный этан десорбируется с поверхности.

Ответы.

1. 970.
2. 0.7.
3. 23.5 мин.
4. 263 кДж/моль.
6. 1 : 1.5

Система оценивания:

- | | |
|---|------------------|
| 1. Объем поглощенного водорода – 1 балл,
отношение объемов – 1 балл | 2 балла |
| 2. Число молей H – 1 балл, значение x – 1 балл | 2 балла |
| 3. Идея о постоянной скорости – 1 балл,
расчет объема H_2 по составу $PdH_{0.5}$ – 1 балл,
время – 1 балл | 3 балла |
| 4. Уравнение реакции в любой форме с расчетом теплового
эффекта – 2 балла. Правильный термохимический цикл (или
закон Гесса) – 1 балл, расчет – 1 балл. | 4 балла |
| 5. Любое разумное объяснение | 1 балл |
| 6. Средняя молярная масса – 1 балл,
продукты – 3 по 0.5 балла = 1,5 балла, расчет α – 1.5 балла | 4 балла |
| 7. Каждая стадия – по 1 баллу, определение обратимой стадии
с объяснением – 1 балл (без объяснения – 0 баллов),
определение лимитирующей стадии с объяснением – 1 балл
(без объяснения – 0 баллов) | 4 балла |
| ИТОГО: | 20 баллов |

РЕШЕНИЯ ЗАДАНИЙ ВТОРОГО ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ТУРА

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Решение задачи 1

автор: И. А. Седов

1. Лучше всего начать решение с Lunar nitre. Бурый газ с учетом названия вещества – скорее всего NO_2 . Тогда вещество – нитрат. Заметим, что практически со всеми веществами этот нитрат дает осадки, при разложении образует черный порошок металла или его оксида. Под это описание хорошо подходит серебро. Кроме того, серебро традиционно ассоциировали с луной. Lunar nitre – AgNO_3 .

Желтый осадок катион серебра образует с бромидом, карбонатом, фосфатами. Oil of Tartar, кроме того, выделяет газ без цвета и запаха под действием кислот. Значит, это раствор карбоната щелочного металла. Он образует осадок с некоей «кислотой тартара». Это наводит на мысль, что осадок – гидротартрат калия (Tartar) – одна из немногих малорастворимых солей щелочных металлов, Acid of Tartar – винная кислота $\text{HOOC-CHON-CHON-COOH}$, обугливающаяся при нагревании, а Oil of Tartar – K_2CO_3 . С избытком K_2CO_3 образуется двухзамещенный тартрат калия (tartarized Tartar), который растворим в воде. Таким образом, название винного камня (Tartar) было перенесено как на получаемую из него кислоту, так и на продукт его пиролиза – карбонат калия.

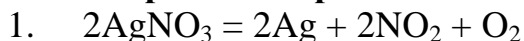
Muriatic acid летуча и дает белый осадок с нитратом серебра. Это HCl . (Возможно, вы слышали о том, что хлор считали окисью некоего элемента мурия).

Lapis septicus дает коричневый осадок с нитратом серебра. Такой цвет характерен для суспензий оксида серебра, образующихся под действием щелочи. Эта щелочь дает растворимый в ее избытке осадок с винной кислотой, что соответствует KOH . (Слово Lapis в переводе означает камень, septicus – гнилостный. Щелочь образуется в процессах гниения, а также ускоряет их.)

Oil of vitriol – нелетучая жидкость, выделяющая углекислый газ из карбонатов, т. е. кислота. Она дает белый осадок с нитратом серебра. С учетом ограниченных знаний алхимиков следует предположить, что это серная кислота H_2SO_4 . Тогда Vitriolated Tartar – K_2SO_4 .

White vitriol, дающий белый осадок с нитратом серебра, очевидно, сульфат. Со щелочью он дает белый осадок, растворимый в ее избытке, с карбонатом также белый осадок, газ при этом не выделяется. Значит, это сульфат цинка ZnSO_4 . (Слово vitriol в переводе означает стеклообразный, однокоренное слову витраж. Кристаллы некоторых сульфатов напоминали алхимикам стекла.)

2. Уравнения реакций:



2. $\text{AgNO}_3 + \text{HCl} = \text{AgCl} + \text{KNO}_3$
3. $2\text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Ag}_2\text{SO}_4 + 2\text{HNO}_3$
4. $2\text{AgNO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 = \text{Ag}_2\text{SO}_4 + 2\text{KNO}_3$
5. $2\text{AgNO}_3 + \text{ZnSO}_4 = \text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$
6. $2\text{AgNO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 = \text{Ag}_2\text{CO}_3 + 2\text{KNO}_3$
7. $2\text{AgNO}_3 + 2\text{KOH} = \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{KNO}_3$
8. $\text{ZnSO}_4 + \text{K}_2\text{CO}_3 = \text{ZnCO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$
9. $\text{ZnSO}_4 + 2\text{KOH} = \text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$
10. $\text{ZnSO}_4 + 4\text{KOH} = \text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \text{K}_2\text{SO}_4$
11. $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{CO}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$
12. $2\text{HCl} + \text{K}_2\text{CO}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{KCl}$
13. $\text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{KC}_4\text{H}_5\text{O}_6$
14. $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$
15. $\text{KOH} + \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 = \text{H}_2\text{O} + \text{KC}_4\text{H}_5\text{O}_6$
16. $2\text{KOH} + \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$
17. $\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{KC}_4\text{H}_5\text{O}_6$

3. В зависимости от соотношения могут образоваться средняя и кислая соли винной кислоты:

$\text{KOOC-CHON-CHON-COOH}$ – Tartar,

$\text{KOOC-CHON-CHON-COOK}$ – tartarized Tartar.

4. Как можно догадаться, vitriol означает сульфат или купорос.

Blue vitriol – $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,

red vitriol – $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,

acid vitriolated Tartar – KHSO_4 .

Система оценивания:

- | | |
|---|-----------|
| 1. За каждую верную формулу 0,5 балла | 4 балла |
| 2. За каждое верное уравнение с коэффициентами по 1 баллу | 17 баллов |
| 3. За каждую верную формулу 0,5 балла | 1 баллов |
| 4. За каждую верную формулу 1 балл | 3 балла |
| ИТОГО: 25 баллов | |

Решение задачи 2

автор: С. И. Беззубов

1. Расшифровать соединения **В**, **С** и **Д** довольно легко. Оранжевое вещество **С**, бурно разлагающееся с образованием темно-зеленого порошка, – это, конечно же, дихромат аммония, а известный опыт – «вулканчик». Тогда **Д** – это, соответственно, темно-зеленый оксид хрома (III), а **В** – темно-красный оксид хрома (VI), хорошо растворимый в воде с образованием хромовой кислоты.

Рассчитаем состав комплекса **А**. Пусть его масса 100 г, тогда количество вещества аммиака $n(\text{NH}_3) = 30,54 / 17 = 1,7965$ моль, а $n(\text{O}) = 38,32 / 16 = 2,395$ моль. Получаем, что $n(\text{NH}_3):n(\text{O}) = 3:4$. Вещество **А** состоит из четырех элементов. Пусть его формула $(\text{NH}_3)_3\text{CrO}_4$. Проверим массовую долю металла.

$\omega(\text{Cr}) = 100\% \cdot 52 / (3 \cdot 17 + 52 + 4 \cdot 16) = 31,14\%$ – совпадает с условием задачи ($100 - 30,54 - 38,32 = 31,14$).

Даже если Вы не догадались изначально, что зашифрованные вещества – это соединения хрома, Вы можете с помощью расчетов дойти до этой мысли. Итак, Вы определили, что в **A** $n(\text{NH}_3):n(\text{O}) = 3:4$. Пусть молекул аммиака в **A** действительно три. (Крайне маловероятно, что их 6 или еще больше, так как в мооядерном комплексе практически невозможно разместить вокруг центрального иона шесть молекул аммиака и восемь атомов кислорода – 14 донорных атомов!) Рассчитаем молекулярную массу **A**. $\text{Mr}(\text{A}) = 3 \cdot 17 / 0,3054 = 167$ г/моль. Вычитая из полученного числа утроенную $\text{Mr}(\text{NH}_3)$ и учетверенную $\text{Mr}(\text{O})$, получаем в остатке 52 г/моль – атомную массу хрома.

Таким образом, **A** – $(\text{NH}_3)_3\text{CrO}_4$, **B** – CrO_3 , **C** – $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, **D** – Cr_2O_3 .

2. Уравнения реакций:

- $4(\text{NH}_3)_3\text{CrO}_4 + 18\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 4\text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow + 12\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 5\text{O}_2 \uparrow$
- $6(\text{NH}_3)_3\text{CrO}_4 \xrightarrow{\text{нагревание}} 3\text{Cr}_2\text{O}_3 + 8\text{NH}_3 \uparrow + 15\text{H}_2\text{O} \uparrow + 5\text{N}_2 \uparrow$
- $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \xrightarrow{\text{нагревание}} \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
- $\text{CrO}_3 + 3\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{охлаждение}} (\text{NH}_3)_3\text{CrO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$
- $2\text{CrO}_3 + 3\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow (\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Охлаждение газообразных продуктов *реакции 2* приведет к образованию раствора аммиака в воде с щелочной реакцией среды.

3. Комплексное соединение диамагнитно, когда *d*-электроны центрального иона либо все спаренные, либо отсутствуют. Для хрома это соответствует степеням окисления (с.о.) 0 и +6. Разумеется, Вернер предположил с.о. +6, и в его варианте комплекс **A** содержал бы два атома кислорода, связанных с ионом хрома двойными связями, и два атома кислорода, дающими одинарные связи в составе бидентатного пероксидного фрагмента O_2^{2-} (см. рис. 1 а). При условии, что реальная с.о. хрома больше двух, два неспаренных электрона могут быть, только если с.о. равна +4. Это означает, что все четыре атома кислорода в координационной сфере хрома(IV) входят в состав двух пероксо-групп (см. рис. 1 б). В обеих структурах координационное число хрома равно семи.

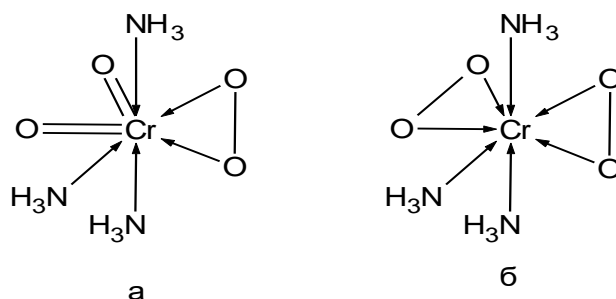
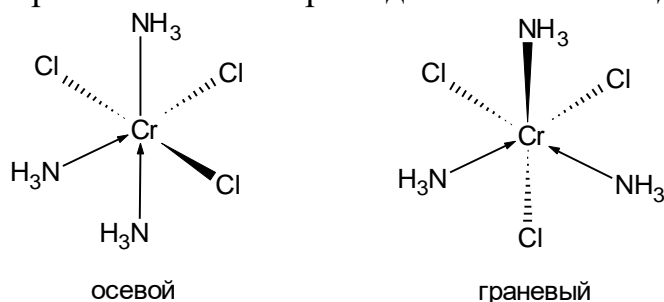


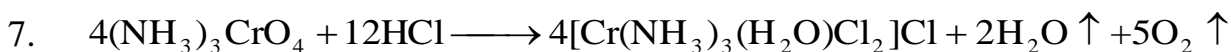
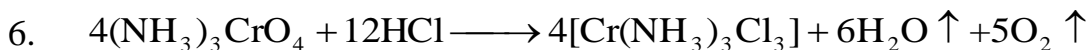
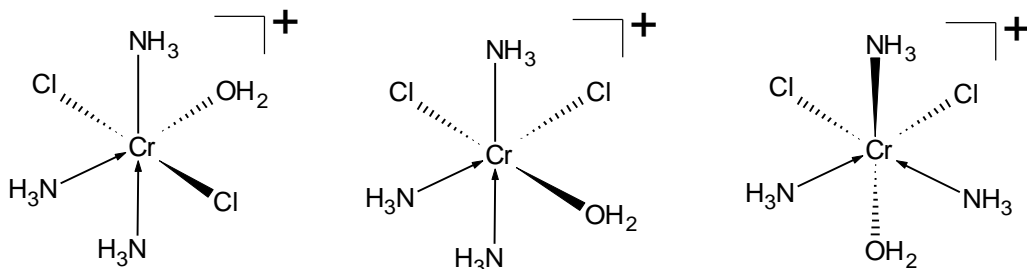
Рис. 1. Строение комплекса **A** по Вернеру (а) и истинное (б).

4. Для хрома наиболее устойчивая в кислой среде степень окисления +3. Тогда, при взаимодействии с HCl идет процесс восстановления $\text{Cr}^{4+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$. Восстановителем служит кислород в пероксо-группах, превращающийся в

молекулярный кислород. Определим молярные массы комплексов. $M_r(\text{E}) = 52 / 0,2482 = 209,5$ г/моль. $M_r(\text{F}) = 52 / 0,2286 = 227,5$ г/моль. Они имеют полуцелые значения, значит, оба комплекса содержат хлор. В кислой среде в реакционной смеси трудно предположить присутствие других отрицательно заряженных лигандов, кроме хлоридов. Для компенсации заряда хрома (III) каждый комплекс должен содержать по три атома хлора. Вычтем из молекулярной массы комплекса **E** массы атомов хрома и хлора: $209,5 - 35,5 \cdot 3 - 52 = 51$ г/моль. Это в точности соответствует трем молекулам аммиака. Значит, формула комплекса **E** $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$. Молярная масса **F** больше таковой для **E** на 18 г/моль. Наиболее вероятно, что это соответствует молекуле воды. Нам известно, что раствор **E** не проводит, а раствор **F** проводит электрический ток. Значит **F** – электролит, а **E** – неэлектролит. В комплексе **E** все атомы хлора находятся в ближней координационной сфере хрома (непосредственно с ним связаны) и не диссоциируют при растворении. В комплексе **F** молекула воды координирована к иону хрома, тем самым вытеснив один хлорид-ион во внешнюю сферу. При растворении в воде такая комплексная соль диссоциирует, порождая носители заряда, что обуславливает наличие у такого раствора электропроводности. Значит, формула комплекса **F** $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]\text{Cl}$. У комплекса **E** два изомера – с осевым и граневым расположением трех одинаковых лигандов:



У комплекса **F** три изомера:



В растворе комплекса **E** концентрация некоординированных хлорид-ионов слишком мала, чтобы в присутствии нитрата серебра образовать осадок AgCl , поэтому в этом случае масса осадка равна нулю. В растворе комплекса **F** количество вещества некоординированных хлорид-ионов совпадает с таковым для комплекса, т. е. $n(\text{Cl}^-) = 0,01$ моль/л $\cdot 0,01$ л = 0,0001 моль. $n(\text{AgCl}) = n(\text{Cl}^-) = 0,0001$ моль, значит $m(\text{AgCl}) = 0,0001 \cdot 143,5 = 0,01435$ г.

Система оценивания:

1. Определение состава соединений **A – D** по одному баллу. **4 балла**
 2. Уравнения реакций **1 – 5** по одному баллу. **5 баллов**
 3. Вопросы, касающиеся комплекса **A** по Вернеру и истинного:
определение с.о. по 0,5 балла за каждую,
структурные формулы по 1 баллу,
определение к.ч. по 0,5 балла за каждое. **4 балла**
 4. Установление состава **E** и **F** по 1,5 балла, **12 баллов**
объяснение различий в электропроводности – **1 балл**,
структурная формула каждого из 5 изомеров по 1 баллу,
уравнения реакций получения **E** и **F** (реакции 6 и 7) по 1 баллу,
расчет массы осадков из растворов **E** и **F** по 0,5 балла.
- ИТОГО: 25 баллов**

Решение задачи 3

автор: А. Ю. Федоров

Поскольку соединение **D** получают при взаимодействии металла **M**, образуемого элементом **X**, с хлором, то **D** – это хлорид элемента **X**. При взаимодействии вещества **D** с гидроксидом натрия могут образоваться разные продукты: если **NaOH** взят в недостатке, то получается соединение **E**, если в избытке – **B**. Вещество **E** – это гидроксид элемента **X** ($X(OH)_n$), а **B** – комплексная соль данного элемента. Тогда можно предположить, что **G** – это оксид элемента **X**, поскольку он образуется при взаимодействии **M** с кислородом, а также при прокаливании гидроксида:

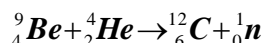


По условию потеря массы в ходе данной реакции составляет 41,86% от массы исходной навески гидроксида, тогда:

$$m(H_2O) = 0,5nk \cdot 18 = 0,4186 \cdot m(X(OH)_n) = 0,4186 \cdot k \cdot (M_X + 17n) \Rightarrow x = 4,5n.$$

Единственный разумный вариант получается при $n = 2$: $M_X = 9$, что соответствует атомной массе бериллия. Значит, элемент **X** – **Be**, металл **M** – бериллий.

Минерал, в котором был впервые обнаружен бериллий, – берилл ($3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) – является основным природным источником этого элемента.



Помимо получения бериллия в чистом виде, Фридрих Вёлер в 1828 году синтезировал мочевины из цианата аммония: $NH_4NCO \xrightarrow{60^\circ C} (NH_2)_2CO$.

Из рассуждений и расчетов первого пункта получаем, что **D** – **BeCl₂** (продукт взаимодействия бериллия с хлором), **E** – **Be(OH)₂** (продукт взаимодействия **BeCl₂** с недостатком гидроксида натрия), **G** – **BeO** (образуется при прокаливании гидроксида, а также при взаимодействии бериллия с кислородом).

Соединение **В** – продукт взаимодействия гидроксида бериллия с избытком гидроксида натрия. Поскольку бериллий – типичный переходный металл, его гидроксид способен растворяться в избытке щелочи с образованием комплексной соли. В своих соединениях бериллий обычно проявляет степень окисления +2, в комплексных соединениях для него характерно координационное число 4, поэтому **В** – $\text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$.

По условию при взаимодействии хлорида бериллия с водным раствором карбоната натрия образуется основная соль. Здесь можно провести аналогию с медью: средний карбонат меди получить в водном растворе не удастся из-за интенсивно протекающего гидролиза с образованием осадка основного карбоната меди $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. Соответственно, в случае бериллия выпадает осадок его основного карбоната, то есть **Ж** – $\text{Be}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. Логично предположить, что дальнейшее добавление к получившемуся дигидросокарбонату бериллия (II) карбоната аммония приведёт к растворению этого осадка. Это может произойти только вследствие образования карбонатного комплекса бериллия (реакцию проводят на холоду, иначе карбонатный комплекс будет разлагаться). Таким образом, **З** – $(\text{NH}_4)_2[\text{Be}(\text{CO}_3)_2]$.

По условию 1,55 г соединения **И** образуется при 120 °С в результате взаимодействия $\frac{3,25\text{г}}{9,91\text{г/моль}} = 0,04 \text{ моль}$ BeCl_2 с $\frac{1,77\text{г}}{21,79\text{г/моль}} = 0,08 \text{ моль}$

$\text{Li}[\text{BH}_4]$, значит, эти соединения реагируют друг с другом в соотношении 1:2: $\text{BeCl}_2 + 2\text{Li}[\text{BH}_4] \xrightarrow{120^\circ\text{C}} \text{И} + \dots$. При этом образуется соединение **И**, содержащее бериллий, поэтому его количество равно количеству изначально взятого хлорида бериллия, то есть составляет 0,04 моль.

Тогда $M(\text{И}) = \frac{1,55\text{г}}{0,04\text{моль}} = 38,75\text{г/моль}$, что близко к молярной массе

$\text{Be}[\text{BH}_4]_2$, поэтому **И** – $\text{Be}[\text{BH}_4]_2$. Дальнейшая обработка полученного соединения трифенилфосфином приводит к образованию некоего бинарного соединения **К**, легко разлагающегося кислотами с выделением водорода. Заметим, что в составе $\text{Be}[\text{BH}_4]_2$ водород находится в степени окисления –1 (H^{-1}). Тогда логично предположить, что и в соединении **К** присутствует H^{-1} , который при добавлении кислоты сопропорционирует с H^{+1} с выделением молекулярного водорода. Поскольку **К** – бинарное соединение, оно представляет собой соединение бериллия с водородом в степени окисления –1, таким образом, **К** – BeH_2 .

Поскольку молярная масса соединения **А** в 11 раз больше, чем молярная масса вещества **К**, $M_{\text{А}} = 11 \cdot (9,01 + 1,01 \cdot 2) = 121,33 \text{ г/моль}$. Это соединение образуется при взаимодействии металлического бериллия с концентрированным раствором фторида аммония, поэтому, помимо самого бериллия, оно может содержать анионы фтора и катионы аммония. Под такое описание подходит $(\text{NH}_4)_2[\text{BeF}_4]$:

$M((\text{NH}_4)_2[\text{BeF}_4]) = (14,01 + 1,01 \cdot 4) \cdot 2 + 9,01 + 19,00 \cdot 4 = 121,11 \text{ г/моль} \approx$

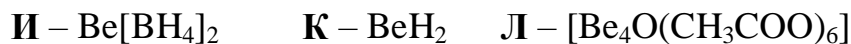
$$\approx M_A = > A - (NH_4)_2[BeF_4].$$

При прокаливании $(NH_4)_2[BeF_4]$ образуется вещество, которое при восстановлении магнием при высокой температуре образует металлический бериллий. Такой метод получения металлов называется магниетермией. В этом методе обычно исходят из оксидов и галогенидов металлов, поэтому логично предположить, что **Б** – фторид бериллия, то есть **Б** – BeF_2 .

Из условия задачи соединение **Л** является комплексным и образуется при кипячении $Be(OH)_2$ с CH_3COOH . Оно содержит 8,87 % бериллия по массе и 4 атома этого элемента. Найдем молярную массу этого вещества:

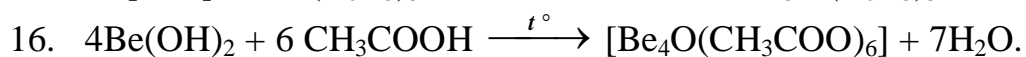
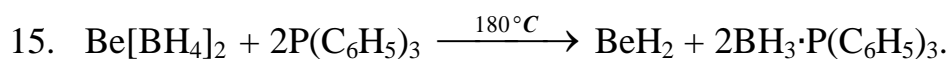
$$\omega(Be) = 0.0887 = \frac{9.01 \cdot 4}{M(L)} \Rightarrow M(L) = 406,31 \text{ г/моль. Л также содержит один атом}$$

кислорода, связанный со всеми четырьмя атомами бериллия, тогда $M_{ост.} = 406,31 - 9,01 \cdot 4 - 16,00 = 354,27$ г/моль – молярная масса соединения **Л** без учета четырех атомов бериллия и одного атома кислорода. Несложно заметить, что эта молярная масса соответствует массе шести ацетат-анионов (CH_3COO^-): $354,27 = 59,05 \cdot 6 = (12,01 \cdot 2 + 1,01 \cdot 3 + 16,00 \cdot 2) \cdot 6$, поэтому **Л** – $[Be_4O(CH_3COO)_6]$.

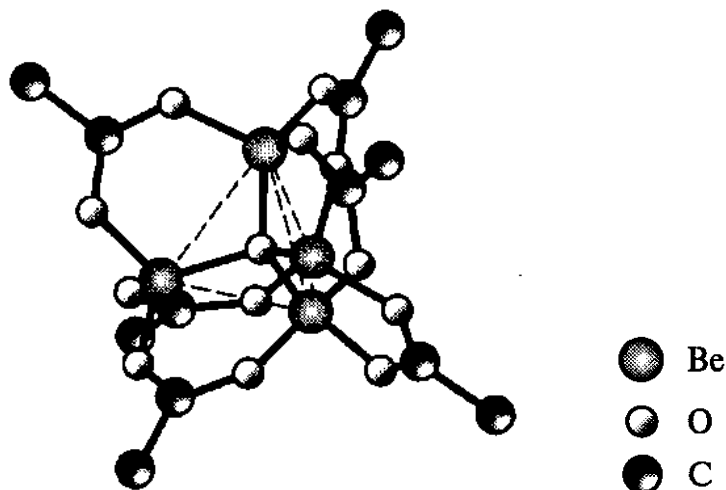


Уравнения реакций:

- $Be + 4NH_4F_{(конц.)} + 2H_2O = (NH_4)_2[BeF_4] + 2NH_3 \cdot H_2O + H_2 \uparrow$,
- $(NH_4)_2[BeF_4] \xrightarrow{t^\circ} BeF_2 + 2NH_4F$,
- $BeF_2 + Mg \xrightarrow{1300^\circ C} Be + MgF_2$,
- $Be + 2NaOH_{(разб.)} + 2H_2O \xrightarrow{t^\circ} Na_2[Be(OH)_4] + H_2 \uparrow$,
- $2Be + O_2 \xrightarrow{t^\circ} 2BeO$,
- $Be + Cl_2 \xrightarrow{700^\circ C} BeCl_2$,
- $BeO + 2NaOH + H_2O = Na_2[Be(OH)_4]$,
- $BeO + C + Cl_2 \xrightarrow{800^\circ C} BeCl_2 + CO \uparrow$,
- $BeCl_2 + 2NaOH_{(недост.)} = Be(OH)_2 \downarrow + 2NaCl$,
- $Be(OH)_2 + 2NaOH_{(изб.)} = Na_2[Be(OH)_4]$,
- $Be(OH)_2 \xrightarrow{140^\circ C} BeO + H_2O$,
- $2BeCl_2 + 2Na_2CO_3 + H_2O = Be_2(OH)_2CO_3 \downarrow + CO_2 \uparrow + 4NaCl$,
- $Be_2(OH)_2CO_3 + 3(NH_4)_2CO_3_{(изб.)} = 2(NH_4)_2[Be(CO_3)_2] + 2NH_3 \cdot H_2O$,
- $BeCl_2 + 2Li[BH_4] \xrightarrow{120^\circ C} Be[BH_4]_2 + 2LiCl$,



Чтобы изобразить структурную формулу соединения Л, расположим четыре атома бериллия в вершинах тетраэдра. В центр этого тетраэдра поместим атом кислорода, связанный с четырьмя вершинами. Поскольку координационное число каждого из атомов бериллия – 4, каждый из этих атомов связан с сразу с тремя ацетатными лигандами:



В данном соединении ионы Be^{2+} являются комплексообразователями, а O^{2-} и CH_3COO^- – лигандами. Оксо-лиганд O^{2-} образует 4 связи с атомами бериллия, поэтому проявляет дентатность 4 в данном соединении, а каждый ацетатный лиганд CH_3COO^- образует две связи с атомами бериллия, поэтому дентатность, проявляемая им, равна 2.

Система оценивания:

1. Определение элемента Х и металла М – 1 балл	2 балла
Название минерала – 1 балл	
2. Уравнение ядерной реакции	1 балл
3. Получение мочевины из цианата аммония	1 балл
4. Формулы соединений А – В, Д, Ж, З по 0,5 балла	11 баллов
Состав соединений Г, Е, И, К, Л , подтвержденный расчетом - по 1 баллу	
5. Уравнения реакций по 0,5 балла	8 баллов
6. Структура Л – 1 балл	2 балла
Указание комплексообразователей и лигандов по 0,5 балла	
ИТОГО: 25 баллов	

Решение задачи 4

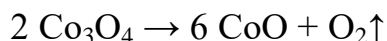
автор **Т. М. Карнаухов**

По довольно пространному описанию можно догадаться, что речь идёт о кобальте. Схожим образом название произошло также у никеля, однако растворы его солей имеют насыщенную зеленую окраску. Открыт никель был на 16 лет позже кобальта, в 1751 г, что тоже не подходит по условию задачи. Проверим нашу догадку расчетами. Бинарное соединение **А**, образующееся при обжиге руд, скорее всего, оксид.

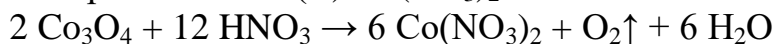
$$\nu(\text{Co}) : \nu(\text{O}) = 73,44/59 : 26,56/16 = 1,245 : 1,66 = 3 : 4.$$

Таким образом, **А** – Co_3O_4 , т. е. представляет собой смешанный оксид $\text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$, и содержит кобальт в степенях окисления +2 и +3 одновременно.

При нагревании Co_3O_4 до 900 °С теряется 6,64 % массы, т. е. при разложении 241 г (1 моль) смешанного оксида образуется 225 г **Б**, что соответствует 3 молям оксида кобальта (II) CoO , и потеря массы обусловлена выделением кислорода.



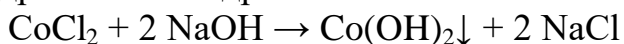
Наиболее устойчивая степень окисления кобальта – +2, поэтому Co_3O_4 является окислителем, что видно из реакций с азотной и соляной кислотами. Бесцветный газ без запаха **В**, поддерживающий горение, который может выделяться в ходе реакции с концентрированной азотной кислотой – кислород, а соединение **Д** – нитрат кобальта (II) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$:



В реакции с концентрированной соляной кислотой образуется **Е** – CoCl_2 и хлор – газ **Г**:



В реакции солей кобальта (II) со щелочью образуется **Ж** – розовый осадок гидроксида кобальта (II), растворяющегося в избытке щелочи с образованием тетраэдрического гидроксокомплекса **З**:

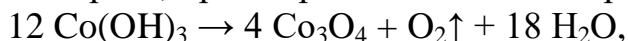


При окислении галогенами в щелочной среде гидроксид кобальта (II)

превращается в **И** – тёмно-коричневый гидроксид кобальта (III):



который, в свою очередь, при нагревании до 150°C превращается в Co_3O_4



что подтверждается расчётами:

12 моль Co(OH)_3 составляют 1320 г, 4 моль Co_3O_4 – 964 г, и потеря массы действительно составляет $((1320 - 964)/1320) \cdot 100 \% = 26,97 \%$.

Таким образом,

Х	А	Б	В	Г	Д	Е	Ж	З	И
Co	Co_3O_4	CoO	O_2	Cl_2	$\text{Co(NO}_3)_2$	CoCl_2	Co(OH)_2	$\text{Na}_2[\text{Co(OH)}_4]$	Co(OH)_3

Из тривиальных названий комплексных солей, логично предположить, что *лутеосоли* окрашены в желтый цвет. («лутео» – лунный), а *розеосоли* – розовые или красные.

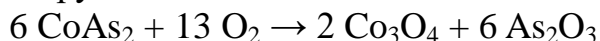
3. По условию, состав смальтина – CoY_2 .

$$M(\text{CoY}_2) = 59/0,2823 = 209 \text{ г/моль}.$$

Вычитая кобальт и деля на 2, получаем:

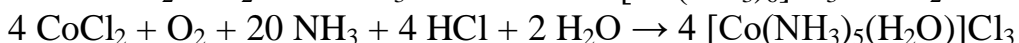
$$M(\text{Y}) = (209 - 59)/2 = 75 \text{ г/моль}, \text{ что соответствует мышьяку}.$$

Уравнение обжига руды:

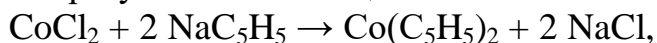


4. Поскольку происходит процесс окисления, следует ожидать в комплексных соединениях степени окисления кобальта +3. В реакции с раствором аммиака образуются аммиачные комплексы. Простейший состав $[\text{Co(NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ – хлорид гексаамминкобальта (III) – соответствует лутеосоли. Замечаем, что в розеосоли содержание кобальта лишь чуть меньше, что наводит на мысль о том, что один или несколько амминолигандов замещены на чуть более тяжелые лиганды. Самым разумным вариантом представляется вода. Расчеты показывают, что розеосоли соответствует $[\text{Co(NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ – хлорид аквапентаамминкобальта (III).

Уравнения реакций получения комплексных солей:



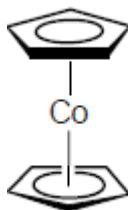
5. При взаимодействии хлорида кобальта (II) с цикlopentadiенилом натрия образуется кобальтоцен **К**:



что подтверждается расчётами:

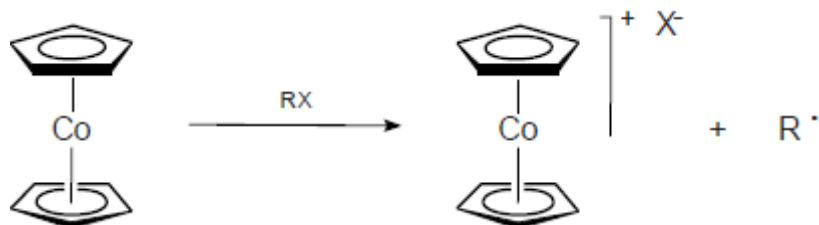
$M(\text{К}) = 59/0,3122 = 93 \text{ г/моль}$, что соответствует молярной массе кобальтоцена.

Его структурная формула:

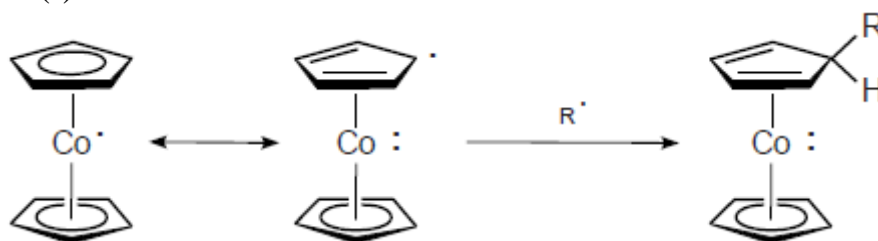


Кобальт в данном соединении координирован сразу со всеми атомами цикlopентадиеновых колец, которые являются донорами пяти электронов. Добавляя 9 электронов внешнего уровня кобальта, получаем 19. Это на один больше устойчивой восемнадцатиелектронной системы, поэтому с кобальтоценом возможны, в основном, два типа реакций:

образование солей кобальтоциния:



реакции с радикальными частицами с образованием 18-электронных комплексов Co(I):



Засчитываются любые реакции, подходящие под эти два типа.

Система оценивания

- | | | |
|---|---|----------|
| 1 | Элемент X , вещества A–И по 0,5 балла
Степень окисления X в A – 1 балл (промежуточная – 1 балл) | 6 баллов |
| 2 | Уравнения реакций по 1 баллу | 7 баллов |
| 3 | Элемент Y – балл,
уравнение обжига руды – 1 балл | 2 балла |
| 4 | Формулы лутеосоли и розеосоли по 1 баллу
Уравнения реакций их получения по 1 баллу
Номенклатурные названия и цвета солей по 0,5 балла | 6 баллов |
| 5 | Структурная формула K – 1 балл,
реакция получения – 1 балл,
уравнения реакций свойств K по 2 балла | 4 балла |

ИТОГО: 25 баллов

Решение задачи 5

автор: С. И. Беззубов

1. Ярко-красные комплексы с роданидом дает железо (III). Гидроксиламин, по всей вероятности, восстанавливает Fe(III) в Fe(II), а последнее дает очень прочный комплекс **Г** с *орто*-фенантролином (phen) состава Fe(II) : phen 1 : 3 окрашенный в тёмно-красный цвет. Вещество **Б**, растворимое в разбавленной кислоте, – это оксид железа (III), а **В** – нитрат железа (III). **Б** получается при прокаливании не растворимого в воде **A** желтого цвета, значит, **A** – это одна из форм гидроксида железа (III). Учитывая, что

реактивы старые, наиболее вероятно, что А – это FeO(OH). Таким образом, в пакете есть соединения железа(III).

Молекулярная масса газа Е $M_r(E) = 1,964 \cdot 22,4 = 44$ г/моль. Наиболее вероятно, что Е – это углекислый газ, тогда Д – карбонат бария, а в растворе после центрифугирования присутствовал карбонат натрия, поскольку Х окрашивает пламя в желтый цвет. Найдем массовую долю карбоната натрия.

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106 \cdot n(\text{BaCO}_3) = 106 \cdot 0,591 / 197 = 0,318 \text{ г.}$$

$$\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 100 \% \cdot 0,318 / 1,00 = 31,8 \ \%.$$

Найдем массовую долю железа в смеси.

$$m(\text{Fe}) = 56 \cdot n(\text{Fe}) = 56 \cdot 2 \cdot n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 112 \cdot 0,0029 / 160 = 0,002 \text{ г.}$$

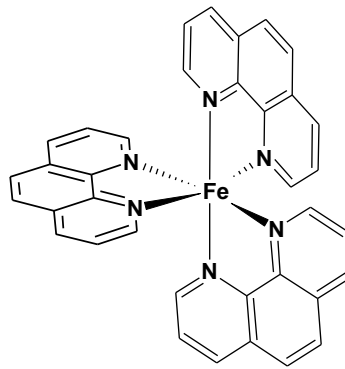
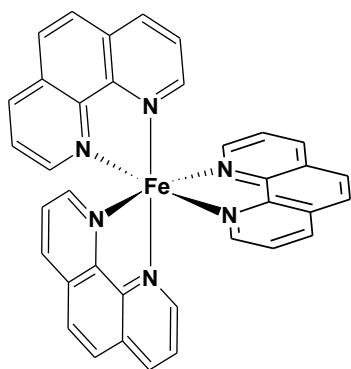
$$\omega(\text{Fe}) = 100 \% \cdot 0,002 / 1,00 = 0,2 \ \%.$$

Ни карбонат натрия, ни, тем более, соединения железа (III) не могут быть основными компонентами смеси, так как их массовые доли для этого слишком малы. Наиболее вероятно, что железо присутствует в содержимом пакета в качестве примеси, а столь высокая (для примеси в продажном реактиве) доля Na_2CO_3 свидетельствует о том, что это вещество образовалось в результате хранения вскрытого пакета на воздухе. Последнее соображение в совокупности с тем фактом, что при растворении смеси в воде раствор заметно нагревается, позволяют с уверенностью говорить, что в пакете присутствует гидроксид натрия. Теперь все встает на свои места. Изначально пакет содержал гидроксид натрия с небольшой примесью железа (см. пункт 3 решения). После вскрытия и длительного хранения пакета на воздухе часть гидроксида превратилась в карбонат натрия за счет поглощения CO_2 из воздуха. Содержание NaOH не превосходит $100 - 31,8 - 2 = 66,2 \ \%$.

Итак, юный химик обнаружил в пакете NaOH, Na_2CO_3 , FeO(OH). Зашифрованные вещества: А – FeO(OH), Б – Fe_2O_3 , В – $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, Г – $\text{Fe}(\text{phen})_3(\text{NO}_3)_2$, Д – BaCO_3 , Е – CO_2 .

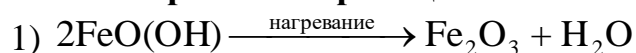
Изомерия Г связана с существованием двух зеркальных антиподов (энантиомеров) комплексного катиона $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ (см. рис.).

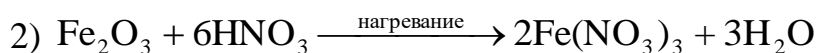
зеркало



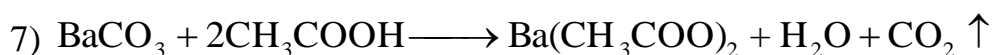
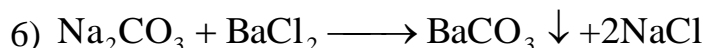
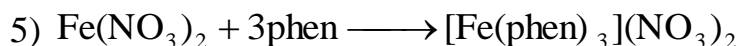
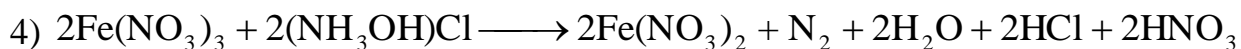
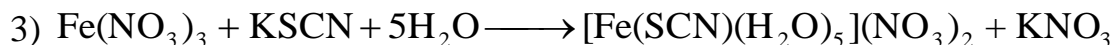
Структурные формулы двух энантиомеров комплексного катиона соединения Г $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$, phen – орто-фенантролин.

2. Уравнения реакций 1 – 7:





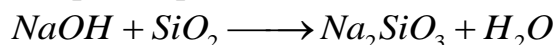
Вхождение даже одной SCN^- группы в координационную сферу железа(III) приводит к появлению интенсивной красной окраски:



3. Железо появилось в первом пакете не из воздуха, а содержалось там изначально. Значит, железо присутствовало и во втором пакете, но в бесцветной форме! Юный химик знал, что гидроксид железа(III) может проявлять кислотные свойства, хотя и довольно слабые. Чтобы проявилась амфотерная природа гидроксида железа(III), нужна очень высокая концентрация гидроксид-ионов. В таком случае железо будет связано в бесцветные гидроксокомплексы ($[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$, $[\{\text{Fe}(\text{OH})_4\}_2\mu-(\text{OH})_2]^{4-}$ и др.). Пока пакет с NaOH закрыт, все содержащееся там железо связано в бесцветные комплексы, и цвет содержимого белый. После вскрытия пакета, по мере поглощения CO_2 , гидроксид натрия переходит в карбонат, и комплексы железа(III) разрушаются, превращаясь в окрашенный гидроксид железа(III), что придает светло-желтую окраску всему реактиву. Тем не менее, могло оказаться так, что в твердом окрашенном препарате часть железа находилась в форме комплексов, однако, когда химик растворил образец в воде, все железо перешло в нерастворимый в воде гидроксид, так как раствор оказался слишком разбавленным. Простой расчет подтверждает это.

Пусть смесь на 100 % состоит из NaOH. Даже в этом случае концентрация гидроксида натрия в растворе объемом 100 мл составит $C(\text{NaOH}) = 1 / 40 / 0,1 = 0,25 \text{ М}$. Эта концентрация в четыре раза ниже той, при которой возможно образование каких-либо заметных количеств гидроксо-комплексов железа(III).

Твердый гидроксид натрия, а также его концентрированные растворы не хранят в стеклянной посуде, так как NaOH взаимодействует со стеклом. Упрощенно, этот процесс можно представить, как реакцию щелочи и оксида кремния с образованием водорастворимого силиката:



Система оценивания

- | | | |
|----------|---|--------------------|
| 1 | Обнаружение основных компонентов содержимого пакета (NaOH, Fe – в любой форме, Na ₂ CO ₃) по 1 баллу, определение массовых долей железа и карбоната натрия по 1 баллу, определение 6 веществ А – Е по 1 баллу, структурные формулы изомеров Г по 0,5 балла | 12 баллов |
| 2 | Уравнения реакций 1 – 7 по 1,5 балла | 10,5 баллов |
| 3 | Объяснение различия цветов содержимого пакетов – 1 балл, объяснение причины того, что NaOH не хранят в стеклянной посуде – 0,5 балла, уравнение реакции NaOH с оксидом кремния – 1 балл. | 2,5 балла |

ИТОГО: 25 баллов

Решение задачи 6

автор: В. Д. Долженко

Металлы **А**, **Б** и **В** растворяются в воде, значит это могут быть Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba. Выделяющийся газ **К** – это водород.

Неактивный металл **Г** растворяется в азотной кислоте, вероятно, с образованием нитрата, при добавлении к которому иодида калия выпадает осадок **Е** иодида металла желтого цвета. Это дает основание предполагать, что металл **Г** – это Ag или Pb.

В процессе электролиза происходит растворение катода, т. е. металл **Г** восстанавливается, переходя в раствор, и осаждается на аноде, окисляясь. Равенство изменений масс катода и анода говорит об отсутствии других процессов. При восстановлении металл **Г** переходит в анионную форму.¹

По уравнению Фарадея:
$$\frac{M}{z} = \frac{mF}{It} = \frac{0,7306 \text{ г} \cdot 96485 \frac{\text{Кл}}{\text{моль}}}{0,0035 \text{ А} \cdot (12 \cdot 3600) \text{ с}} = 466,22.$$

Столь значительное отношение молярной массы к заряду иона может объясняться тем, что в состав аниона входит несколько атомов Γ_n^- , например,

$$n = \frac{466,22}{207,2} = 2,25 \text{ в случае Pb и } n = \frac{466,22}{107,868} = 4,32 \text{ в случае Ag.}$$

Соединение **З** имеет в своем составе только **В** и **Г**. Логично предположить, что для его синтеза использовали стехиометрическую смесь. Согласно условию задачи **Ж** и **З** имеют одинаковое соотношение металлов, значит состав **Ж** и **З** может быть выражен формулами $M^I(\Gamma_n)$ или $M^{II}(\Gamma_{2n})$.

$$M(M^I) = \frac{M(\Gamma) \cdot n}{m(\Gamma)} \cdot m(B) = \frac{466,22}{m(\Gamma)} \cdot m(B) = \frac{466,22}{2,27} \cdot 0,19 = 39,02 \frac{\text{г}}{\text{моль}},$$

что соответствует калию

¹ F.H. Smyth//J. Am. Chem. Soc., V.39, pp 1299–1312 (1917) DOI: 10.1021/ja02252a001

$$M(M^{II}) = 2 \frac{M(\Gamma) \cdot n}{m(\Gamma)} \cdot m(B) = \frac{932,44}{m(\Gamma)} \cdot m(B) = \frac{932,44}{2,27} \cdot 0,19 = 78,05 \frac{\text{г}}{\text{моль}},$$

таких металлов не существует.

Таким образом, вещество **З** имеет состав $K\Gamma_n$.

При взаимодействии **З** с иодидом Γ выделяется металл:

$$pK\Gamma_n + \Gamma I_p \xrightarrow{NH_{3(ж)}} pKI + (p \cdot n + 1)\Gamma \downarrow.$$

$$\frac{(M(\Gamma) \cdot n + M(K)) \cdot p}{(p \cdot n + 1) \cdot M(\Gamma)} = \frac{m(K\Gamma_n)}{m(\Gamma)}, \quad n = 466,22 / M(\Gamma)$$

$$\frac{m(K\Gamma_n)}{m(\Gamma)} = \frac{(466,22 + 39,0983) \cdot p}{\left(p \frac{466,22}{M(\Gamma)} + 1\right) \cdot M(\Gamma)} = \frac{505,32 \cdot p}{p \cdot 466,22 + M(\Gamma)}, \quad \text{следовательно}$$

$$M(\Gamma) = \frac{m(\Gamma) \cdot 505,32}{m(K\Gamma_n)} p - 466,22 \cdot p = \left(\frac{0,150 \cdot 505,32}{0,133} - 466,22 \right) \cdot p = 103,69 \cdot p$$

При $p = 1$ $M(\Gamma) = 103,69 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$, при $p = 2$ $M(\Gamma) = 207,38 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$, при $p = 3$ $M(\Gamma) > 300 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$

Только $p = 2$ дает разумное значение $M(\Gamma)$, т. е. Γ – свинец, E – иодид свинца PbI_2 , D – $Pb(NO_3)_2$

В задании требуется указать состав аниона, из чего следует, что во всех соединениях он одинаковый. Так как состав аниона не может быть дробным, число 2,25 необходимо умножить на 4, и анион будет иметь состав Pb_9^{4-} , тогда веществу **З** будет отвечать формула K_4Pb_9 .

Так как в соединениях **З**, **И** одинаковые анионы и мольные отношения металлов, металл **Б** – это Li, Na, Rb или Cs.

При взаимодействии 0,5г **З** с водой выделяется $\frac{11,08 \text{ мл} \cdot 10^{-3}}{22,4 \frac{\text{л}}{\text{моль}}} = 4,95 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$ водорода. Так как состав **З** известен

$\nu(K_4Pb_9) = \frac{0,5 \text{ г}}{2021,2 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 2,47 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$, что позволяет записать уравнение реакции:



Согласно условию мольное отношение металлов в **З** и **Ж** одинаковы, значит

$$\nu(\text{Ж}) = \frac{1}{2} \nu(H_2) = \frac{1}{2} \frac{11,45 \text{ мл} \cdot 10^{-3}}{22,4 \frac{\text{л}}{\text{моль}}} = 2,56 \cdot 10^{-4} \text{ моль} = > M(\text{Ж}) = 1956,3 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = >$$

$$M(A) = (M(\text{Ж}) - 207,2 \cdot 9) / 4 = 22,9 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = > A - \text{натрий}$$

Аналогично находим:

$$\nu(\text{И}) = \frac{1}{2} \nu(H_2) = \frac{1}{2} \frac{10,27 \text{ мл} \cdot 10^{-3}}{22,4 \frac{\text{л}}{\text{моль}}} = 2,29 \cdot 10^{-4} \text{ моль} = > M(\text{И}) = 2181,1 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

согласно условию задачи соединение **И** теряет массу в вакууме, это дает

основание предполагать наличие аммиака в составе этого соединения: $B_4Pb_9 \cdot qNH_3$. Потеря массы составляет 13,25%, что соответствует $q = \frac{2181,1 \cdot 0,1325}{17} \approx 17$ молекулам аммиака.

$M(B) \cdot 4 = 2181,1 - 207,2 \cdot 9 - 17 \cdot 17 = 27,3 \frac{г}{моль} = > M(B) = 6,8 \frac{г}{моль}$, что соответствует литию.

1–2. Вещества А–К:

Шифр	В-во	Шифр	В-во
А	Na	Е	PbI ₂
Б	Li	Ж	Na ₄ Pb ₉
В	K	З	K ₄ Pb ₉
Г	Pb	И	[Li(NH ₃) ₄] ₄ {Pb ₉ }·NH ₃
Д	Pb(NO ₃) ₂	К	H ₂

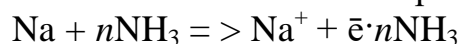
3. Уравнения реакций:

- $2Li + 2H_2O = > 2LiOH + H_2$,
реакции Na и K с водой аналогичны
- $3Pb + 8HNO_3 = > 3Pb(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$
- $Pb(NO_3)_2 + 2KI = > 2KNO_3 + PbI_2 \downarrow$
- $4Li + 9Pb + 17NH_3 = > [Li(NH_3)_4]_4\{Pb_9\} \cdot NH_3$
- $K_4Pb_9 + 2PbI_2 \xrightarrow{NH_3(ж)} 4KI + 11Pb \downarrow$
- $K_4Pb_9 + 4H_2O \rightarrow 4KOH + 9Pb \downarrow + 2H_2 \uparrow$

4. Соединение **З**, как ранее было показано, имеет состав K₄Pb₉, катион K⁺, анион **Pb₉⁴⁻**. Интересно, что в структуре присутствует два типа анионов, имеющих одинаковый состав²(рисунок смотри ниже).

Для лития характерно координационное число 4, поэтому состав катиона [Li(NH₃)₄]⁺, а общий состав соединения **И** может быть выражен формулой: [Li(NH₃)₄]₄{Pb₉}·NH₃.³ На рисунке (см. ниже) изображена структура этого соединения и строение аниона, атомы водорода изображены только у молекулы аммиака не координированной к катиону лития.

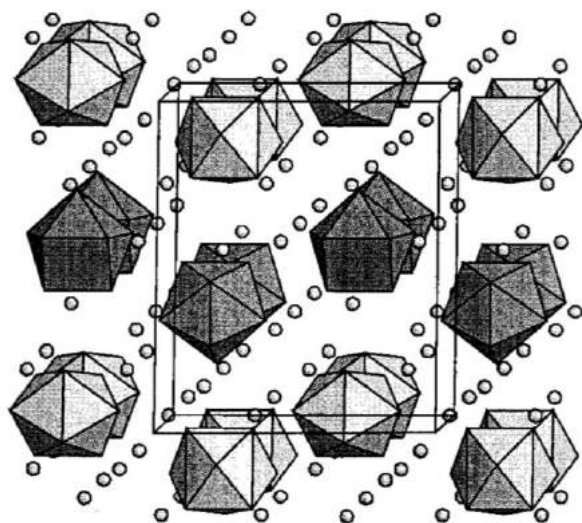
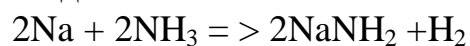
5. При растворении щелочных металлов в аммиаке образуются катионы щелочных металлов и сольватированный электрон:



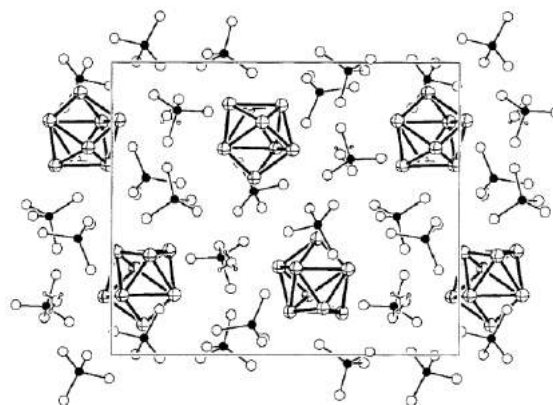
² V. Queneau, S.C. Sevov // Inorg. Chem., V.37, pp.1358–1360 (1998). DOI:10.1021/ic971225m

³ N. Korber, A. Fleischmann // J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2001, 383–385 DOI: 10.1039/b008123j

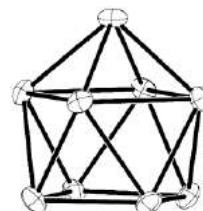
Синюю окраску раствору придает именно сольватированный электрон.
Медленно металлы вытесняют водород:



Структура K_4Pb_9



Структура $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_4\{\text{Pb}_9\} \cdot \text{NH}_3$



Строение аниона

Система оценивания

- | | | |
|---|--|-----------------|
| 1 | Обоснованный состав А – И по 1 балл | 9 баллов |
| 2 | Расчеты Ж, З, И по 1 баллу | 3 балла |
| 3 | Уравнения реакций по 1 баллу | 6 баллов |
| 4 | Состав катиона и аниона З по 1 баллу | 5 балла |
| | Состав катиона и аниона И по 1,5 балла | |
| 5 | Взаимодействие металлов А, Б и В с жидким аммиаком – 1 балл | 2 балла |
| | объяснение окраски – 1 балл | |

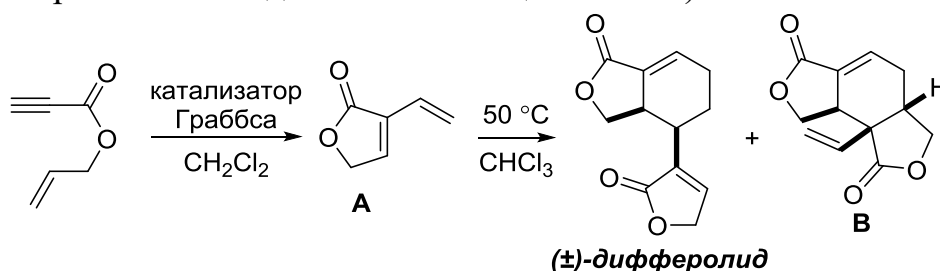
ИТОГО: 25 баллов

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

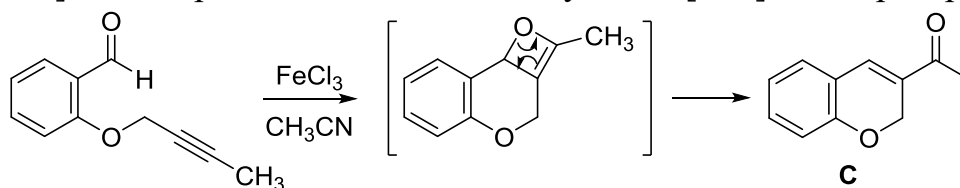
Решение задачи 1

автор И.В. Трушков

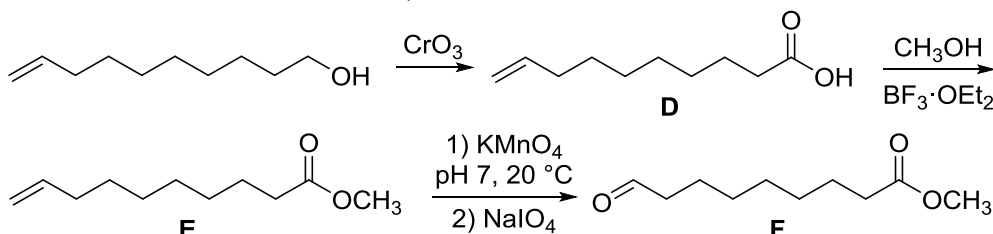
1. Дифферолид и соединение **В** являются димерами **А**. Структура дифферолида позволяет предположить, что это продукт димеризации по реакции Дильса–Альдера. То есть **А** – 3-винилфуран-2(5*H*)-он. Эта структура согласуется и с приведенным механизмом реакции метатезиса. Поскольку **А** – 1,3-диен, в реакции Дильса–Альдера в качестве диенофила может участвовать либо одна, либо другая связь $C=C$; при этом образуются два структурных изомера. (Стереохимия соединения **В** не оценивается).



2. Как отмечалось в условии реакции метатезиса можно описать как процесс [2+2]-циклоприсоединения с последующей [2+2]-циклореверсией.

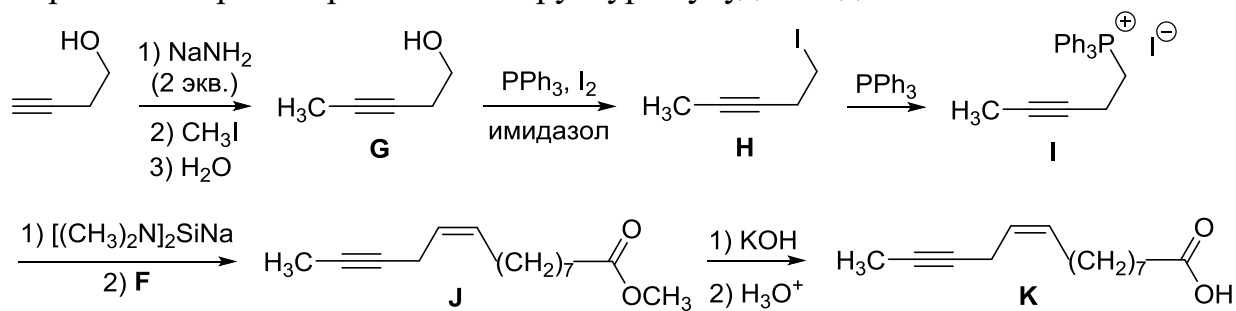


3. Первая стадия – окисление спиртовой группы, которое может приводить к образованию либо альдегида, либо кислоты. Чтобы сделать выбор, рассмотрим последующие превращения. Исходный спирт и соединение **F** содержат по 10 атомов углерода. При этом **F** имеет две степени ненасыщенности и три атома кислорода. **F** образуется в результате дигидроксилирования $C=C$ связи по Вагнеру с последующим расщеплением диола с образованием альдегида и отщеплением CH_2O . Таким образом, на первой стадии образовалась деценовая кислота **D**, а соединение **F** содержит альдегидную и сложноэфирную группу (превращение **D** в **E** – реакция этерификации кислоты метанолом).

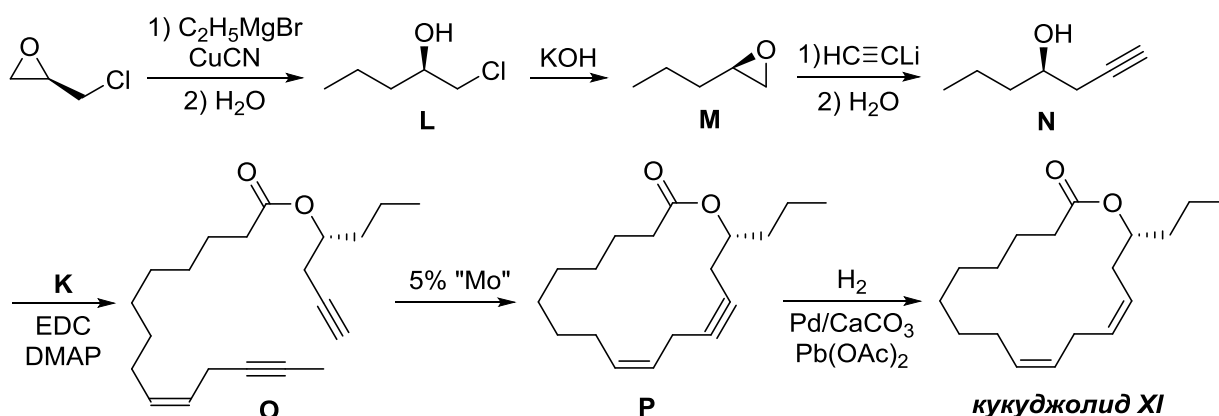


При действии на бут-3-ин-1-ол сильного основания вначале депротонируется спиртовая группа, а второй эквивалент основания депротонирует ацетиленовый фрагмент. Поскольку анион ацетилена гораздо более реакционноспособен, чем алколят-ион, именно первый реагирует с

метилюидом, образуя после нейтрализации пент-3-ин-1-ол **G**. Соединение **G** имеет формулу C_5H_8O и содержит 71.4 % углерода. При взаимодействии с системой PPh_3/I_2 в присутствии имидазола оно превращается в соединение **H**, которое содержит только 30.9 % углерода. Даже не зная этой реакции, можно сделать вывод, что на этой стадии в молекулу вводится иод, так как только в этом случае содержание углерода может столь сильно уменьшиться. Действительно, содержание углерода в **H** соответствует формуле C_5H_7I , то есть группа OH замещается на атом иода. Взаимодействие алкилиодидов с трифенилфосфином – типичная реакция нуклеофильного замещения, в которой иодид-ион – уходящая группа, а трифенилфосфин – нуклеофил. В результате образуется фосфониевая соль **I**, которая при депротонировании сильным основанием образует илид фосфора, вступающий в реакцию Виттига с альдегидной группой в **F** с образованием *цис*-алкена **J** (вывод, что образуется именно *Z*-алкен, следует также из структуры конечного продукта). Наконец, гидролиз сложного эфира **J** даёт соответствующую кислоту **K**, фрагмент которой ясно просматривается в структуре кукуджолида **XI**.



Последняя стадия синтеза кукуджолида **XI** – селективное восстановление связи $C\equiv C$ в цикле, образовавшейся в результате метатезиса алкинов, в *цис*-алкен. Этот вывод позволяет нам, с одной стороны, написать структурную формулу соединения **P**, а с другой – понять, что происходит на оставшихся стадиях приведенной схемы. Ясно, что соединение **O** – сложный эфир, образовавшийся при взаимодействии кислоты **K** со спиртом **N** (система EDC/DMAP обеспечивает протекание реакции конденсации кислот с нуклеофильными партнерами). При этом спирт **N** должен быть вторичным и оптически активным, один заместитель – пропильная группа, другой – фрагмент $-CH_2C\equiv CR$, участвующий в реакции метатезиса. Действительно, взаимодействие эпихлоргидрина с нуклеофильным этилмедным реагентом приводит к раскрытию трехчленного цикла с образованием 1-хлорпентан-2-ола **L**. При действии основания **L** превращается в соединение с формулой $C_5H_{10}O$, которое далее реагирует со следующим нуклеофильным агентом, образуя целевой вторичный спирт. Логично предположить, что основание депротонирует спиртовую группу в **L**, что ведет к внутримолекулярному нуклеофильному замещению хлора с образованием нового эпоксида **M**, реакция которого с ацетиленид-ионом дает вторичный спирт **N**. Приведенная молекулярная формула **O** подтверждает сделанные выводы.



4. Хиральный центр в кукуджолиде XI имеет *R*-конфигурацию.

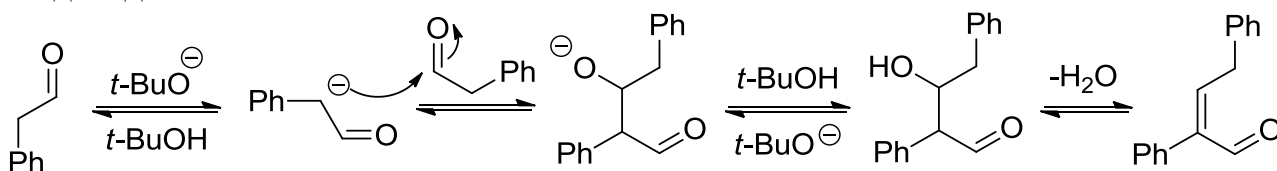
Система оценивания:

1. Структурные формулы A и B – по 1.5 балла	3 балла
2. Структурная формула C – 1.5 балла.	1.5 балла
3. Структурные формулы D–P – по 1.5 балла	19.5 балла
4. Абсолютная конфигурация хирального центра	1 балл
ИТОГО:	25 баллов

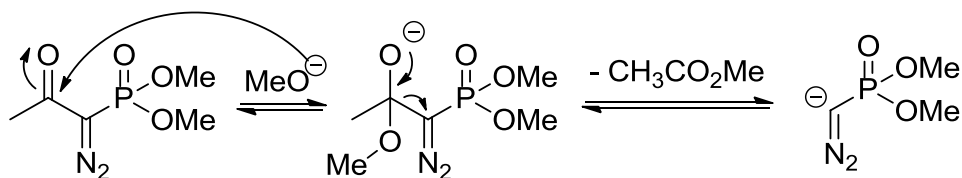
Решение задачи 2

автор: О. Г. Сальников

1. Использование сильного основания может приводить, например, к протеканию реакцию альдольно–кетоновой конденсации фенилуксусного альдегида:

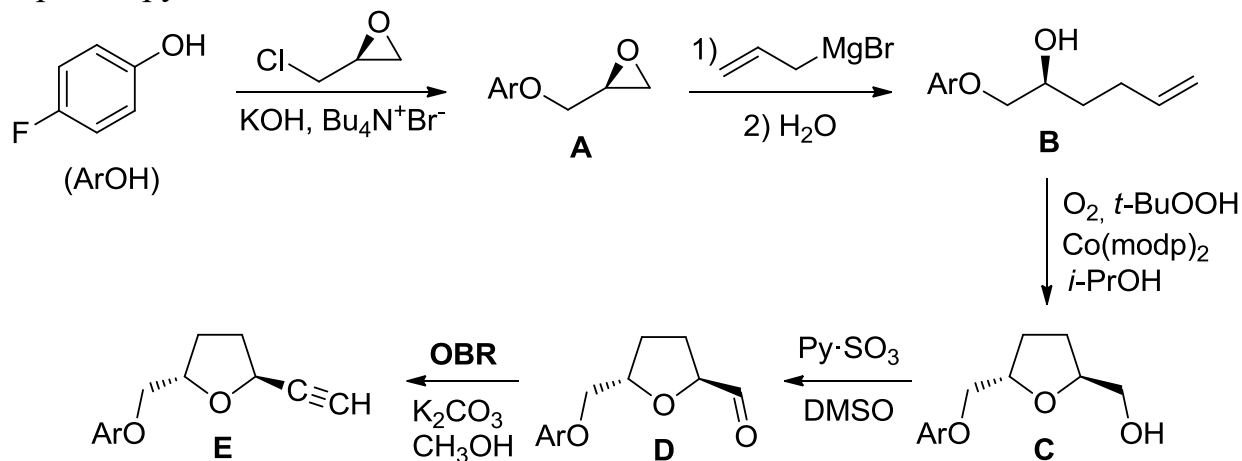


2. Механизм этого процесса довольно прост; его можно сравнить с ретро–конденсацией Кляйзена (расщепление ацетоуксусного эфира при действии оснований):

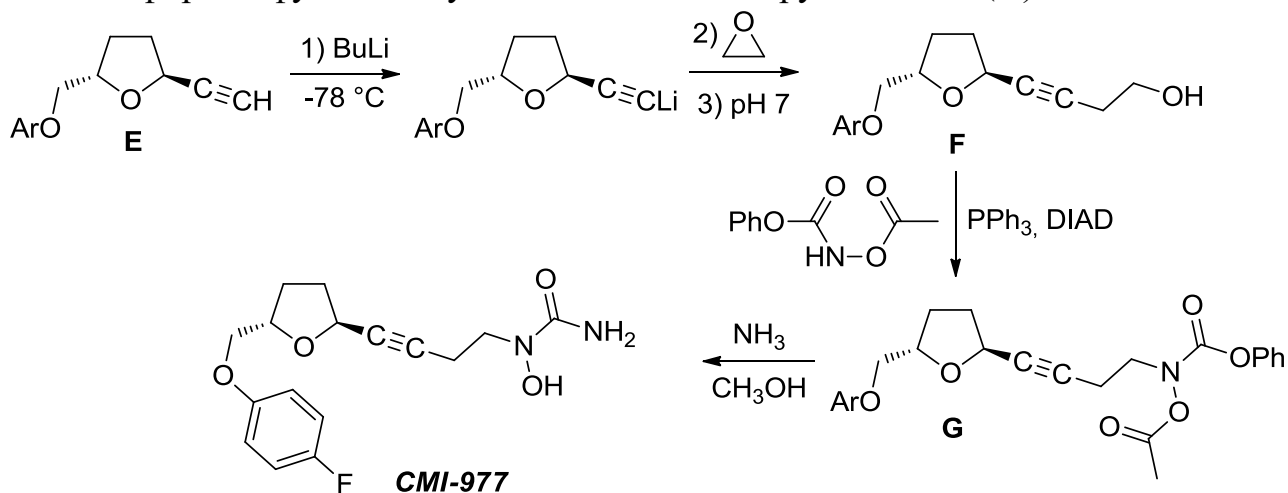


3. Первые две стадии синтеза довольно просты. Вначале *para*-фторфенол (обозначим его как ArOH) алкилируется эпихлоргидрином с образованием соединения **A**. Далее оксирановый цикл раскрывается при действии аллилмагнийбромид, при этом образуется вещество **B**. Следующая стадия синтеза нетривиальна. Чтобы понять, что произошло на этой стадии, надо проанализировать дальнейшие превращения. Соединение **D**, содержащее на 2 атома водорода меньше, чем **C**, реагирует с реагентом Охиры–Бестманна, то есть содержит альдегидную группу, которая в ходе реакции превращается в

терминальный ацетилен. Продукт **СМІ-977** содержит фрагмент ацетилена, связанный с тетрагидрофурановым циклом. Можно предположить, что этот фрагмент присутствует и в **D**, а **C** – соответствующий спирт, окисление которого диметилсульфоксидом дает альдегид **D**. Действительно, молекулярные формулы **C** и **D** согласуются с этим предположением. Соединение **C** образуется в результате окисления $C=C$ связи и циклизации с участием имеющейся гидроксигруппы.

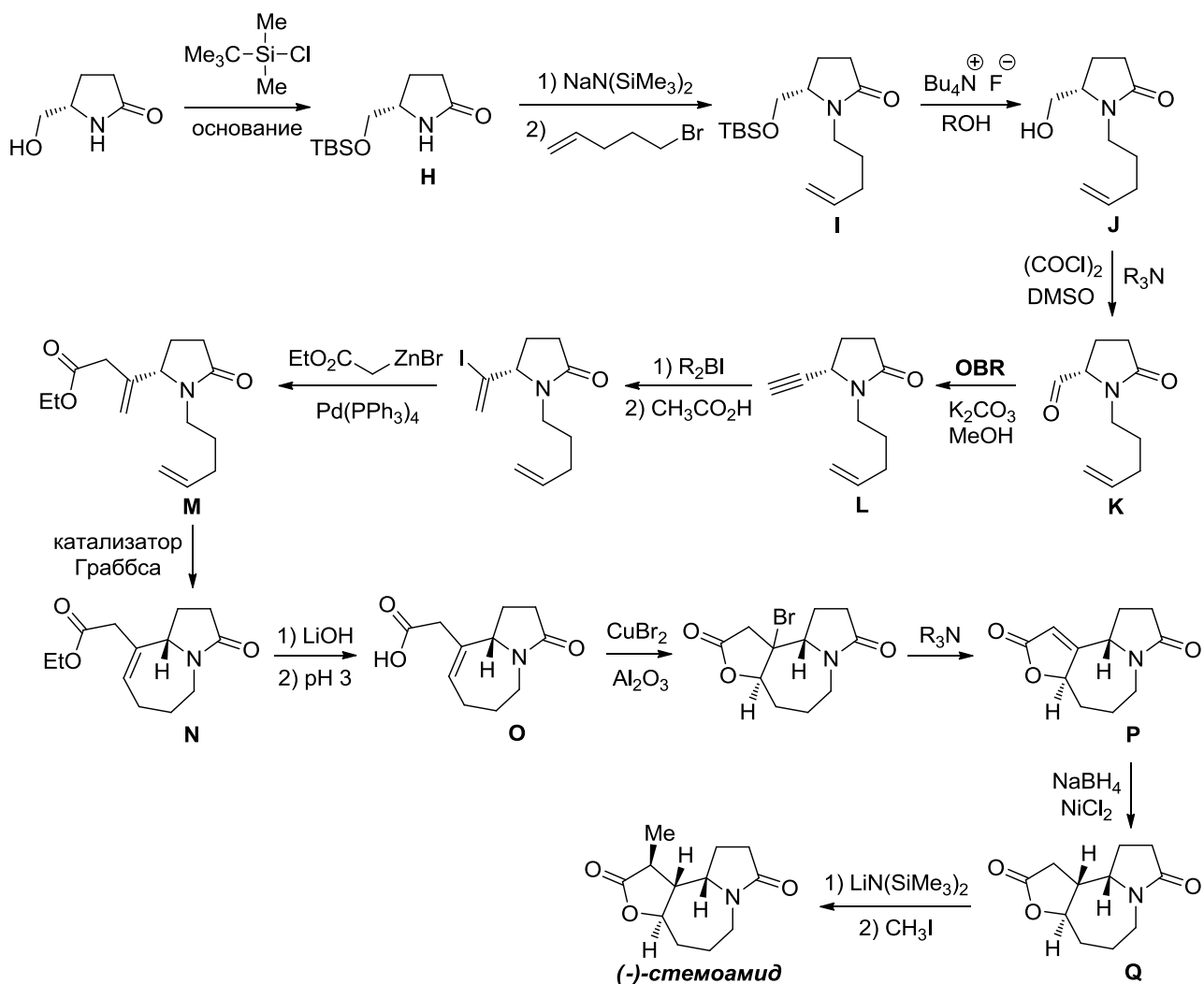


Бутиллитий депротонирует терминальный ацетилен **E**, а образовавшийся при этом анион нуклеофильно раскрывает этиленоксид с образованием спирта **F**. Взаимодействие **F** с фенилацетоксикарбаматом по реакции Мицунобу приводит к соединению **G**. Структуру его можно определить, не зная этой реакции. Молекулярная формула **G** показывает, что спиртовая функция в **F** замещается на фрагмент $MeC(O)O-N-C(O)OPh$, что подтверждается структурой продукта **СМІ-977**, который образуется в результате деацетилирования сложноэфирной функции и удаления защитной группы $PhOC(O)$ с атома азота.



4. На первой стадии происходит защита гидроксильной группы с помощью *трет*-бутилдиметилсилилхлорида. Образующееся при этом соединение **H** депротонируется под действием сильного основания гексаметилдисилазида натрия ($NaHMDS$) по атому азота амидной группы,

поскольку именно там находится наиболее кислый протон. Образующийся анион алкилируется 5-бромпентеном-1. Далее происходит снятие силильной защиты с помощью фторида тетрабутиламмония. На образующееся при этом соединение **J** действуют оксалилхлоридом и DMSO. Даже если не знать о существовании этой реакции (окисления по Сверну), аналогичной, кстати, окислению, использовавшемуся в первой схеме, можно догадаться, что происходит окисление гидроксильной группы, поскольку для осуществления следующей стадии (реакции Сейферта–Гилберта) необходимо наличие альдегидной группы. Молекулярная формула **K** подтверждает этот вывод. Образовавшийся ацетилен **L** присоединяет иодборан R_2BI . Бораны присоединяются к алкинам таким образом, что электроположительный атом бора связывается с наименее замещённым атомом углерода. После обработки уксусной кислотой группа R_2B замещается на атом водорода. Структура этого соединения открыта на схеме. Далее происходит реакция кросс-сочетания с цинкорганическим соединением и реакция метатезиса алкенов с образованием семичленного цикла, о чём несложно догадаться участникам, внимательно разбиравшим комплект заданий Заключительного этапа Всероссийской олимпиады школьников прошлого года. На следующей стадии происходит щелочной гидролиз сложного эфира с образованием карбоновой кислоты после подкисления. При действии $CuBr_2/Al_2O_3$ происходит бромлактонизация, продукт которой подвергается элиминированию HBr при действии триэтиламина. Полученное вещество $C_{11}H_{13}NO_3$ восстанавливают боргидридом натрия в присутствии хлорида никеля, депротонируют гексаметилдисилазидом лития ($LiHMDS$) и алкилируют с помощью метилиодида, получая (–)-стеомамид. Дополнительные подсказки – молекулярная формула **N**, наличие в **O** двух циклов, а в **P** – трех. Поскольку превращение **N** в **O** – реакция гидролиза, **O** не может содержать фрагмент лактона, а значит содержит исходный пятичленный цикл, конденсированный с семичленным циклом. По молекулярным формулам открытого интермедиата, $BrZnCH_2CO_2C_2H_5$ и соединения **N** можно определить, что образование семичленного цикла в **N** происходит с отщеплением двух атомов углерода.



Структуру ряда соединений можно определить и иным образом. (–)-Стемоамид содержит метильную группу, которая, очевидно, была введена в молекулу на последней стадии. Значит, **Q** – производное стемоамида, не содержащее эту метильную группу. Тогда молекулярная формула **Q** отличается от формулы **P** на два атома водорода. Это результат восстановления **P** боргидридом натрия в присутствии соли никеля. При этом сложноэфирная и амидная группы в молекуле сохраняются. Логично предположить, что произошло восстановление C = C связи, но простые алкены при действии NaBH₄ не восстанавливаются. То есть C = C связь должна быть активирована, например, сопряжением с полярной группой C = O. Поскольку превращение **O** в **P** приводит к образованию нового цикла, то можно сделать логичный вывод, что C = C связь в **P** присутствует именно в этом цикле. Таким образом можно вывести структуру **P**. Возможны и другие рассуждения, позволяющие определить структуры зашифрованных соединений.

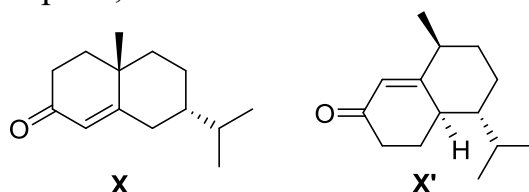
Система оценивания:

1. Структурная формула продукта – 1.5 балла	1.5 балла
2. Механизм – 1.5 балла.	1.5 балла
3. Структурные формулы A–G – по 1 баллу.	7 баллов
4. Структурные формулы H–Q – по 1.5 балла.	15 баллов
ИТОГО:	25 баллов

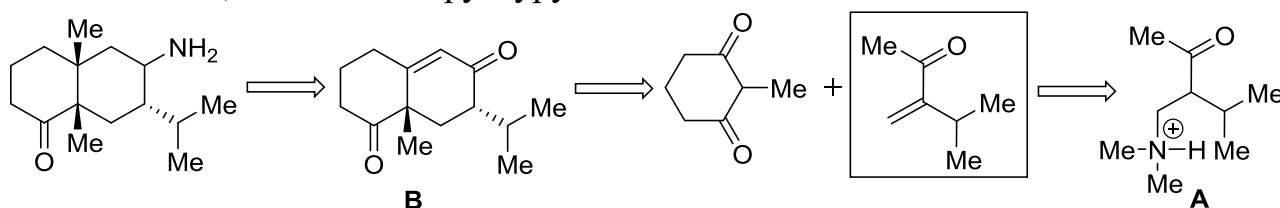
Решение задачи 3

автор: А. М. Зима

1. Продуктами реакции между ментоном и винилметилкетом могут быть два изомерных соединения. Чтобы установить структуру **X**, нужно воспользоваться подсказкой о наличии четвертичного атома углерода в **X**, так как **X'** таких атомов не содержит. Нужно отметить, что **X** является продуктом термодинамического контроля, а **X'** – кинетического.



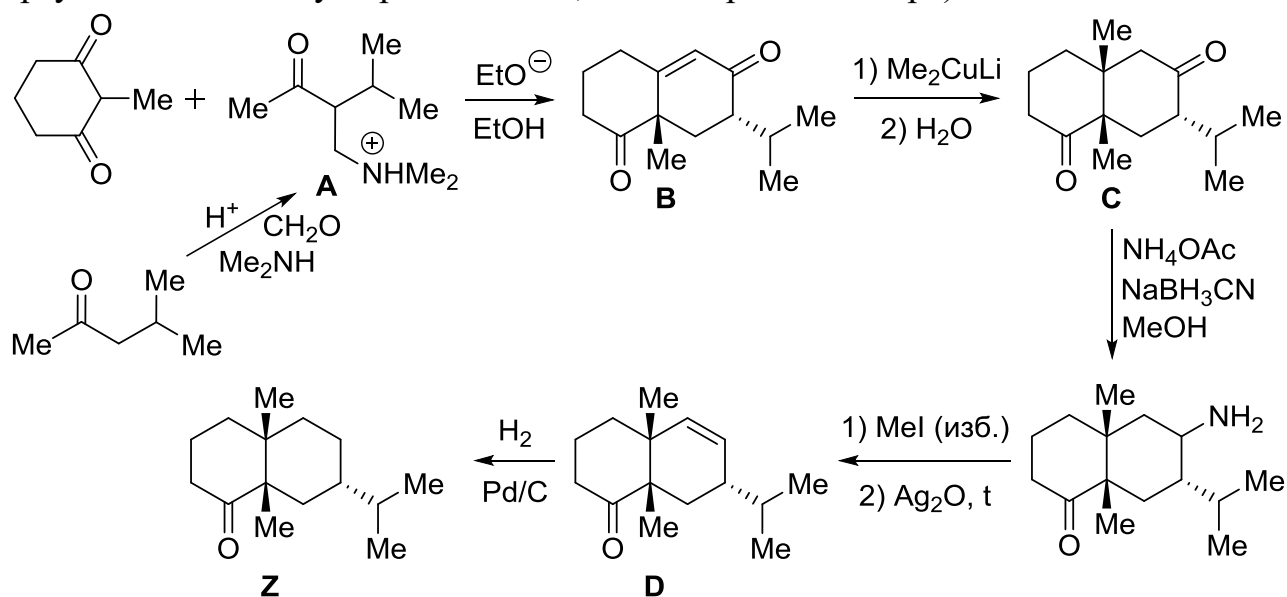
2. Нетрудно догадаться, что вторая стадия представляет собой аннелирование по Робинсону. В таком случае, на первой стадии по реакции Манниха происходит получение аммонийной соли **A**, из которой в свою очередь при действии основания генерируется α,β -ненасыщенный кетон. Соль **A** может образоваться в результате аминометилирования исходного кетона либо по метильной, либо по метиленовой группе. Чтобы определить направление метилирования, надо обратиться к структуре интермедиата, приведенного на схеме. Учитывая схему аннелирования по Робинсону, приведенную в условии задачи, можно определить структуру предшественника этого интермедиата, соединения **B**, а значит и структуру соли **A**.



Обработка **B** диметилкупратом лития приводит к присоединению метильной группы по β -атому углерода фрагмента ненасыщенного кетона (присоединение по Михаэлю) с образованием **C**. На положение метильной группы в **C** также указывает приведенная в задаче структурная формула соединения с аминогруппой. На следующей стадии происходит селективная функционализация одной из карбонильных групп. Взаимодействие кетогрупп с ацетатом аммония с образованием имина является обратимым. Цианоборгидрид натрия избирательно восстанавливает стерически менее затрудненную иминогруппу, а вторая подвергается гидролизу. Знание этой реакции необязательно для ответа, так как структура продукта приведена в условии. Эта

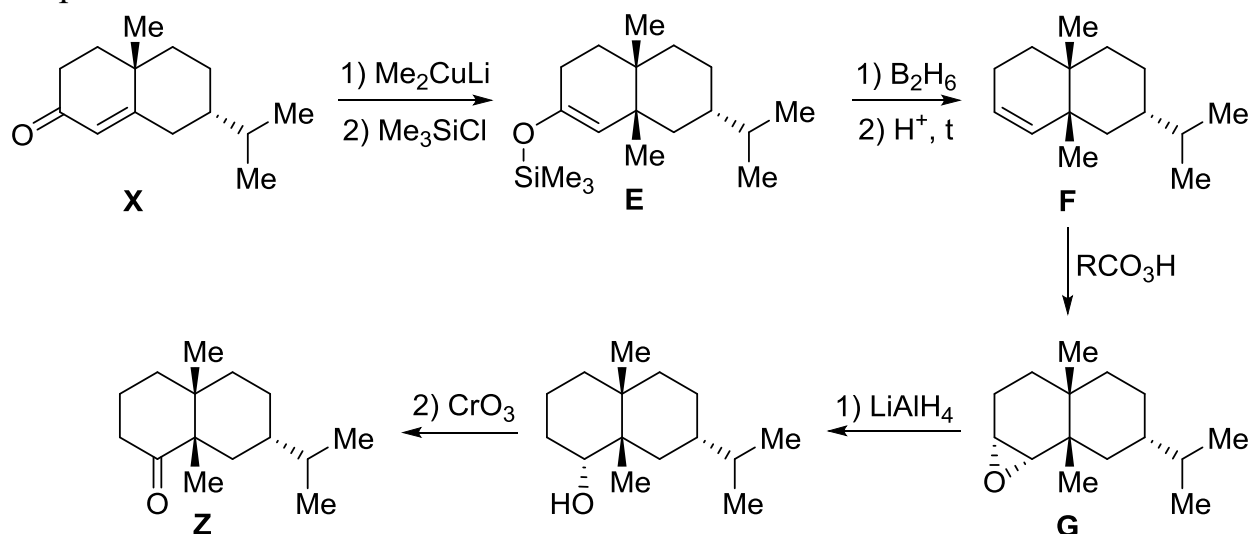
структура позволяет также однозначно указывать конфигурацию хиральных центров **B** и **C**.

При действии на открытый интермедиат избытка метилиодида образуется тетраалкиламмониевая соль, нагревание которой с оксидом серебра вызывает элиминирование по Гофману с образованием связи $C = C$. Направление реакции элиминирования подчиняется правилу Гофмана, согласно которому образуется менее замещенный при двойной связи алкен. Последующее гидрирование дает валеранон, содержащий три хиральных центра. Последняя информация показывает, что в условиях реакции связь $C = O$ не восстанавливается. Поскольку последние два превращения не затрагивают хиральные центры, их конфигурация сохраняется. (Образование **Z** из **X** подтверждает, что стереоцентр при изопропильной группе сохраняется, что может служить дополнительным аргументом в пользу образования **D**, а не его региоизомера).



Другая часть схемы стартует с соединения **X**, строение которого было установлено ранее. Поскольку стереохимия **Z** известна из другой ветви цепочки, основываясь на этой информации можно уточнить конфигурацию хирального центра при метильной группе в **X**. Первая стадия превращения из **X** в **E** аналогична превращению **B** в **C** (присоединение диметилкупрата лития к сопряженной системе по Михаэлю), вторая представляет собой *O*-силилирование образующегося енолята, что подтверждается молекулярной формулой **E**. Сравнение молекулярных формул **E** и **F** показывает, что на этой стадии фрагмент $(CH_3)_3SiO$ замещается на атом водорода. Это можно объяснить тем, что присоединение диборана по связи $C = C$ с последующим протолизом приводит к восстановлению связи $C = C$, но кроме того при действии кислоты происходит отщепление Me_3SiOH . Эпоксидирование **F** по Прилежаеву дает **G** (атака надкислотой происходит с менее затрудненной стороны; стереохимия образующихся центров, однако, не оценивается). При действии алюмогидрида лития эпоксид превращается в спирт, окисление которого дает **Z**. Положение спиртовой группы в интермедиате и, соответственно, положение $C = C$ связи в **F**

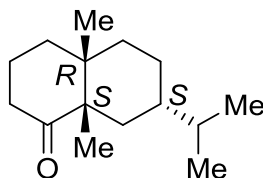
и эпоксидной функции в **G** однозначно выводится из структуры открытого интермедиата.



3. Найдем массу действующего вещества в настойке для 20 и 30 капель препарата.

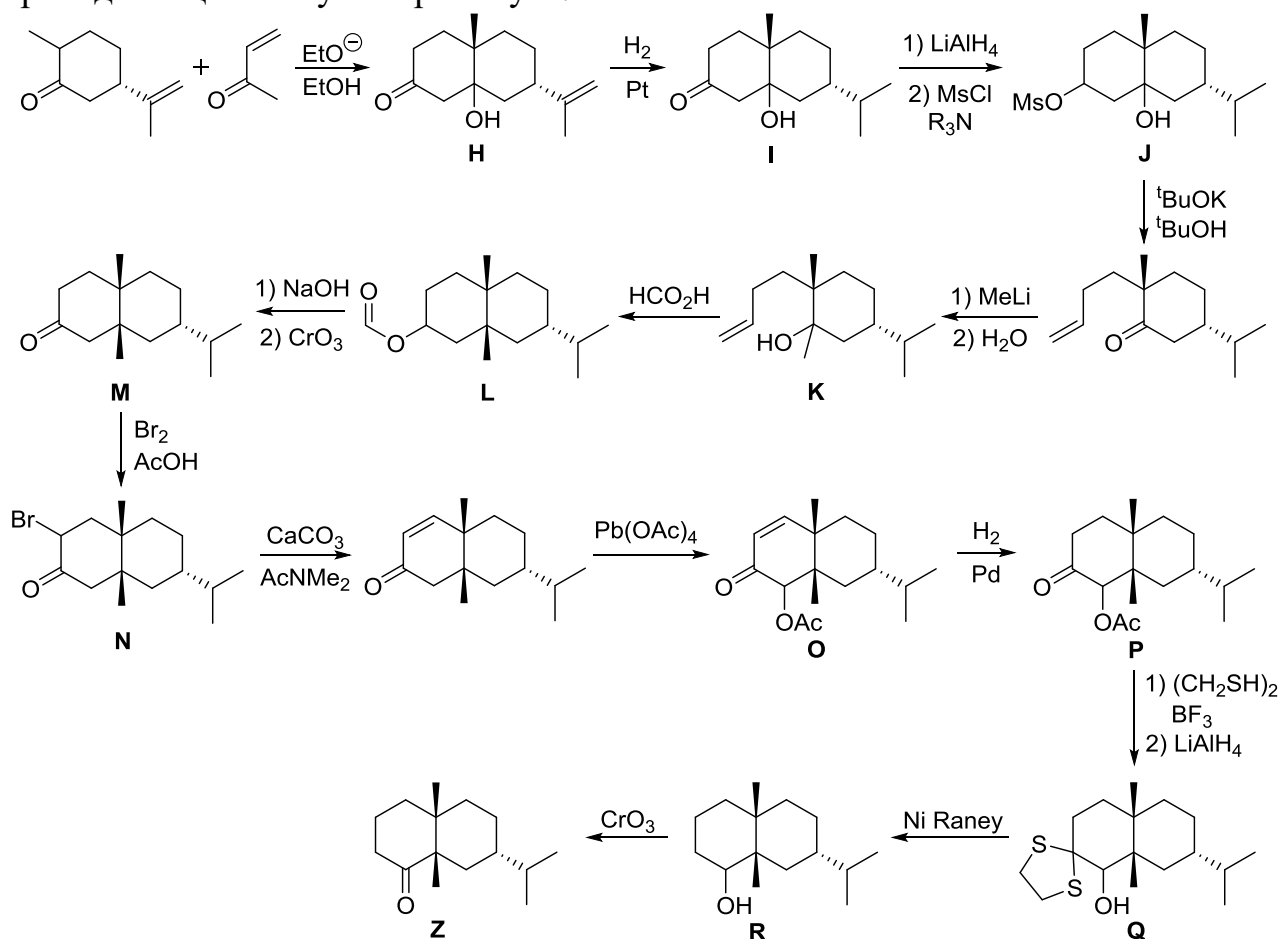
$m_{20} = 20V\rho\omega = 20 \cdot 0.02 \cdot 0.920 \cdot 0.0557 = 0.0205$ г, $m_{30} = 0.0307$ г. При приеме 20 капель 3 раза в сутки ежедневная доза равна 0.0615 г, а 4 раза в сутки – 0.082 г. При приеме 30 капель 3 раза в сутки ежедневная доза равна 0.0921 г, а 4 раза в сутки – 0.123 г. В таком случае, количество таблеток валерианы должно быть от 3 до 6 в сутки (принимается также ответ 1–2 таблетки 3–4 раза в день).

4. Конфигурация трех хиральных центров соединения **Z** показана ниже.



5. Первая стадия в схеме является аналогом аннелирования по Робинсону, но из молекулярной формулы для **I** видно, что альдольная конденсация не сопровождается отщеплением воды. При этом в **H** присутствует только одна двойная связь изопрпенильного фрагмента. Именно она гидрируется при образовании **I**. При действии LiAlH_4 восстанавливается карбонильная группа, продуктом является диол. Поскольку **J** содержит только один атом серы, из двух спиртовых групп в реакцию с MsCl вступает только одна. Вторичная спиртовая группа реагирует намного эффективнее, чем третичная. Структура следующего соединения позволяет подтвердить этот вывод. Присоединение метиллития к карбонильной группе этого соединения приводит к образованию третичного спирта **K**. Под действием кислоты происходит протонирование гидроксильной группы **K**; последующее отщепление молекулы воды приводит к третичному карбокатиону, который атакует по связи $\text{C}=\text{C}$, что приводит к образованию второго шестичленного цикла. Конечный продукт этой последовательности превращений представляет собой сложный эфир муравьиной кислоты **L**. Щелочной гидролиз **L** и окисление гидроксильной группы дают кетон **M**. Под действием раствора брома в уксусной кислоте происходит монобромирование

М в α -положение к карбонильной группе. Направление реакции однозначно следует из структуры второго открытого интермедиата в приведенной схеме. Судя по молекулярной формуле соединения **О**, далее в этот интермедиат происходит введение фрагмента $C_2H_2O_2$ (замена атома водорода на группу CH_3CO_2 , поскольку в условии сказано, что эта стадия является ацетоксилированием). Наиболее подвижным атомом водорода является атом в α -положении к карбонильной группе. Действительно, это направление ацетоксилирования подтверждается структурой продукта **З**. Сравнение молекулярных формул **О** и **Р** показывает, что происходит присоединение одной молекулы водорода, что соответствует гидрированию двойной связи. На первой стадии превращения **Р** в **Q** происходит образование тиокетала. Алюмогидрид лития восстанавливает сложноэфирную группу до гидроксильной. Десульфуризация тиокетала под действием никеля Ренея приводит к превращению исходной карбонильной группы кетона в CH_2 -группу в мягких условиях. На последней стадии окисление OH -группы до карбонильной приводит к целевому валеранону **З**.



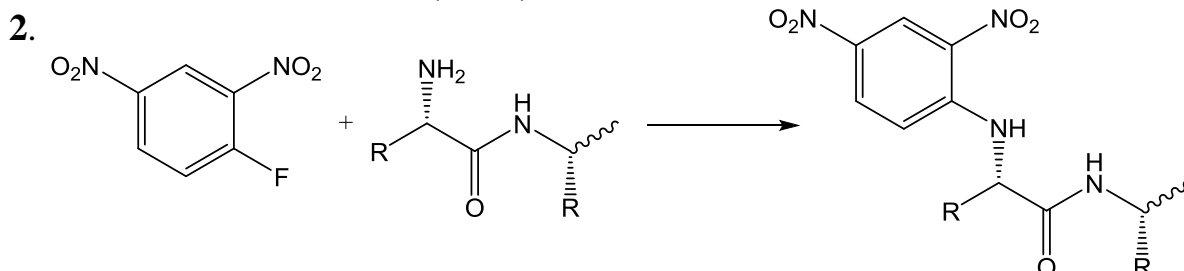
Система оценивания:

1. Структурная формула X – 2 балла	2 балла
2. Структурные формулы A–G – по 1 баллу, структурная формула Z – 2 балла.	9 баллов
3. Расчет рекомендуемой суточной дозы – 1 балл. Число таблеток, соответствующее этой норме – 0.5 балла.	1.5 балла
4. Три стереоцентра по 0.5 балла.	1.5 балла
5. Структурные формулы H–R – по 1 баллу.	11 баллов
ИТОГО: 25 баллов	

ХИМИЯ И ЖИЗНЬ

Решение задачи 1

автор: И. А. Седов



3. Уберем из таблицы те пептиды, которые могут быть частью известного фрагмента **Gly-Ile-Val-Glu-Glu** и рассмотрим остаток Val, который помимо этого фрагмента встречается только 1 раз.

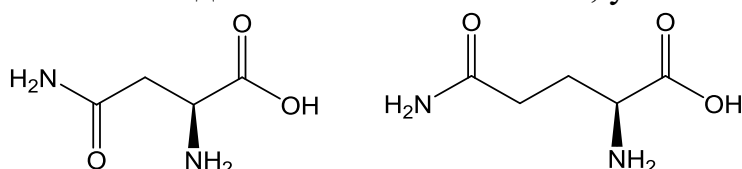
Опыт 1	Опыт 2
Glu [Cys, Asp, Tyr]	Glu [Cys, Ala]
Leu [Cys, Asp, Glu, Tyr]	Asp [Cys, Tyr]
Leu-Glu	Asp [Cys, Asp, Tyr]
Tyr [Glu, Leu]	Tyr-Cys
Ser-Leu	Gly [Cys, Glu, Val, Ile]
Cys-Cys	Asp-Tyr
Gly [Cys, Glu, Ser, Ala, Val, Leu, Ile]	Glu [Asp, Tyr]
Cys [Cys, Ala]	Tyr-Glu
Cys-Ala	Ser [Tyr, Leu]
Val-Cys	Cys-Asp
Ser-Val	Leu [Glu, Tyr]
Glu-Cys	Ser [Glu, Tyr, Leu]

Из наличия пептидов Ser-Val и Val-Cys следует, что в цепи **A** есть фрагмент **Ser-Val-Cys (2 балла)**. Второй Ser входит в состав Ser-Leu. Поскольку есть пептид Ser [Tyr, Leu], то это часть фрагмента Ser-Leu-Tyr. Далее, другой Leu входит в состав Tyr [Glu, Leu]. При этом Tyr может быть из того же фрагмента Ser-Leu-Tyr, либо из другой части цепи. Во втором случае он должен быть связан с Asp: Asp-Tyr [Glu, Leu], а другой Tyr с Cys: Ser-Leu-Tyr-Cys, но тогда не могло получиться пептида Leu [Glu, Tyr]. Значит, имеются фрагменты с тирозином **Ser-Leu-Tyr [Glu, Leu] (3 балла)** (со связью Tyr-Glu) и Asp-Tyr-Cys. По присутствию пептидов Glu [Asp, Tyr], Asp [Cys, Asp, Tyr] и Cys-Asp можно расширить второй фрагмент до **Glu-Asp-Tyr-Cys-Asp (4 балла)**. Мы нашли 4 фрагмента, части которых отмечены жирным шрифтом в таблице выше.

Поскольку один из Leu должен быть связан с Glu и есть пептид Leu [Cys, Asp, Glu, Tyr], то фрагменты Ser-Leu-Tyr [Glu, Leu] и Glu-Asp-Tyr-Cys-Asp могут быть связаны в один **Ser-Leu-Tyr-Glu-Leu-Glu-Asp-Tyr-Cys-Asp (2 балла)**. Остаются вне фрагментов остатки Cys, Ala и Glu, которые, очевидно,

соединяются с начальным фрагментом: **Gly-Ile-Val-Glu-Glu-Cys-Cys-Ala (3 балла)**. Наличие Gly [Cys, Glu, Ser, Ala, Val, Leu, Ile] говорит о том, что за ними идет фрагмент Ser-Val-Cys. Окончательная первичная структура **Gly-Ile-Val-Glu-Glu-Cys-Cys-Ala-Ser-Val-Cys-Ser-Leu-Tyr-Glu-Leu-Glu-Asp-Tyr-Cys-Asp (5 баллов)**.

4. Аспарагин (Asn) и глутамин (Gln) – амиды аспарагиновой и глутаминовой кислот, которые в условиях эксперимента гидролизуются до них, и определить, была ли в исходном белке сама кислота, уже невозможно.



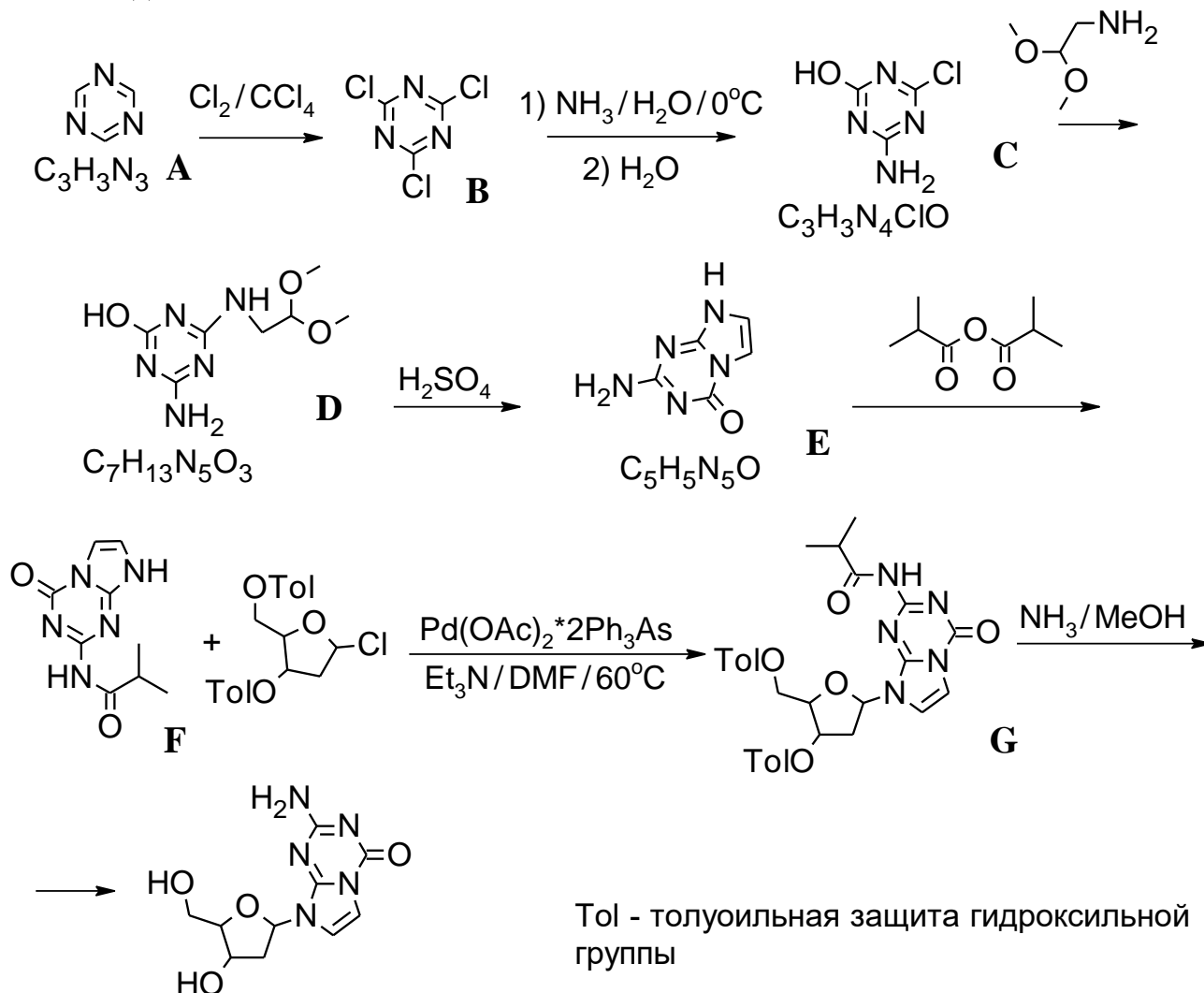
5. Определение последовательности нуклеотидов в ДНК (для каждого из 4 нуклеотидов свой флуоресцентный краситель).

Система оценивания:

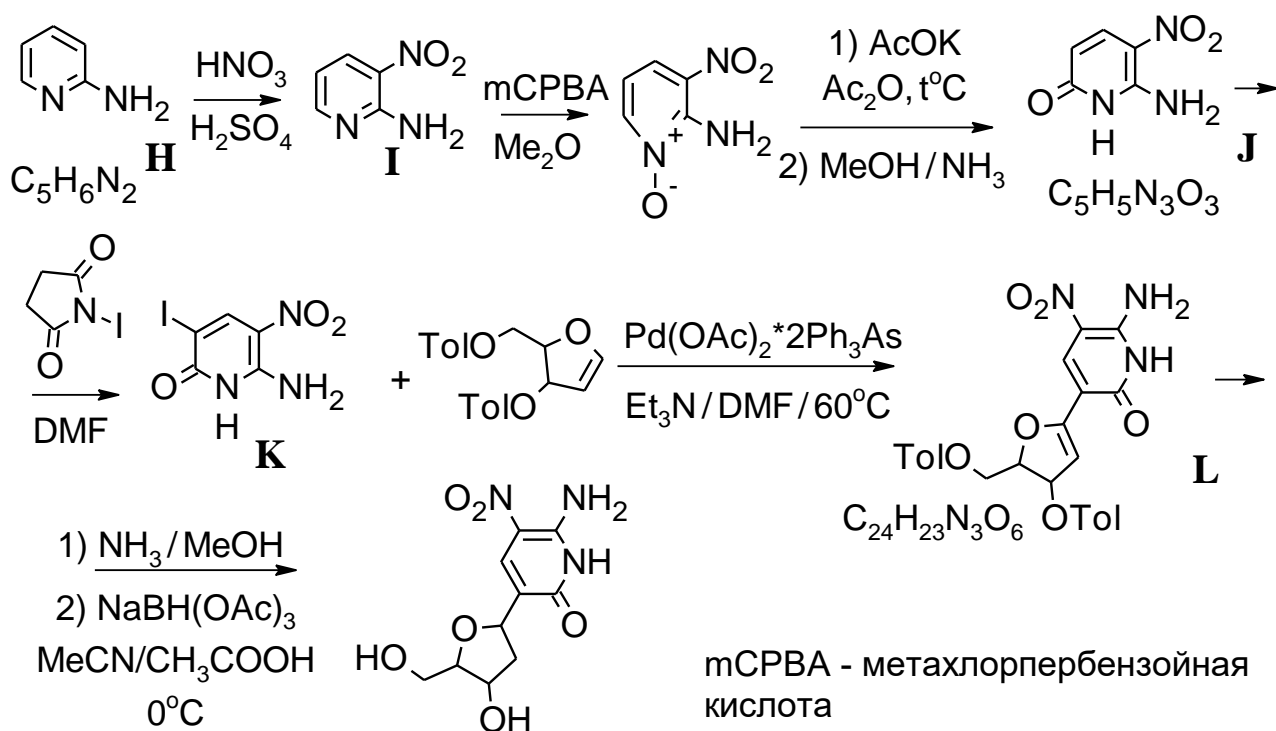
1	Формула боковой цепи цистеина после окисления	1 балл
2	Схема реакции пептида с реактивом Сэнгера	2 балла
3	Полная аминокислотная последовательность цепи А инсулина	19 баллов
4	Выбор двух остатков по 1 баллу	2 балла
5	Верный ответ (допускается РНК вместо ДНК)	1 балл
ИТОГО:		25 баллов

Решение задачи 2
автор: Ю. Ю. Дихтяр
Синтетическая генетика

Задание 1

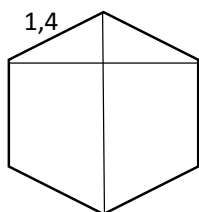


На данной схеме приведен полный синтез нуклеозида U. Единственно возможный вариант вещества **A**, имеющего ось симметрии 3-го порядка с такой брутто-формулой – 1,3,5-триазин. Первая реакция – ароматическое электрофильное хлорирование. Две последующие реакции – нуклеофильное замещение в ароматической системе. Сначала один хлор заменяется на аминогруппу, а потом второй – на гидроксильную. Затем – еще одно нуклеофильное замещение атома хлора. На следующей стадии происходит циклизация (что можно понять по брутто-формулам исходного вещества и продукта реакции). Далее – стандартная реакция защиты аминогруппы. Потом следует сочетание с защищенной по всем гидроксилам дезоксирибозой и снятие толуоильной защиты на последней стадии.

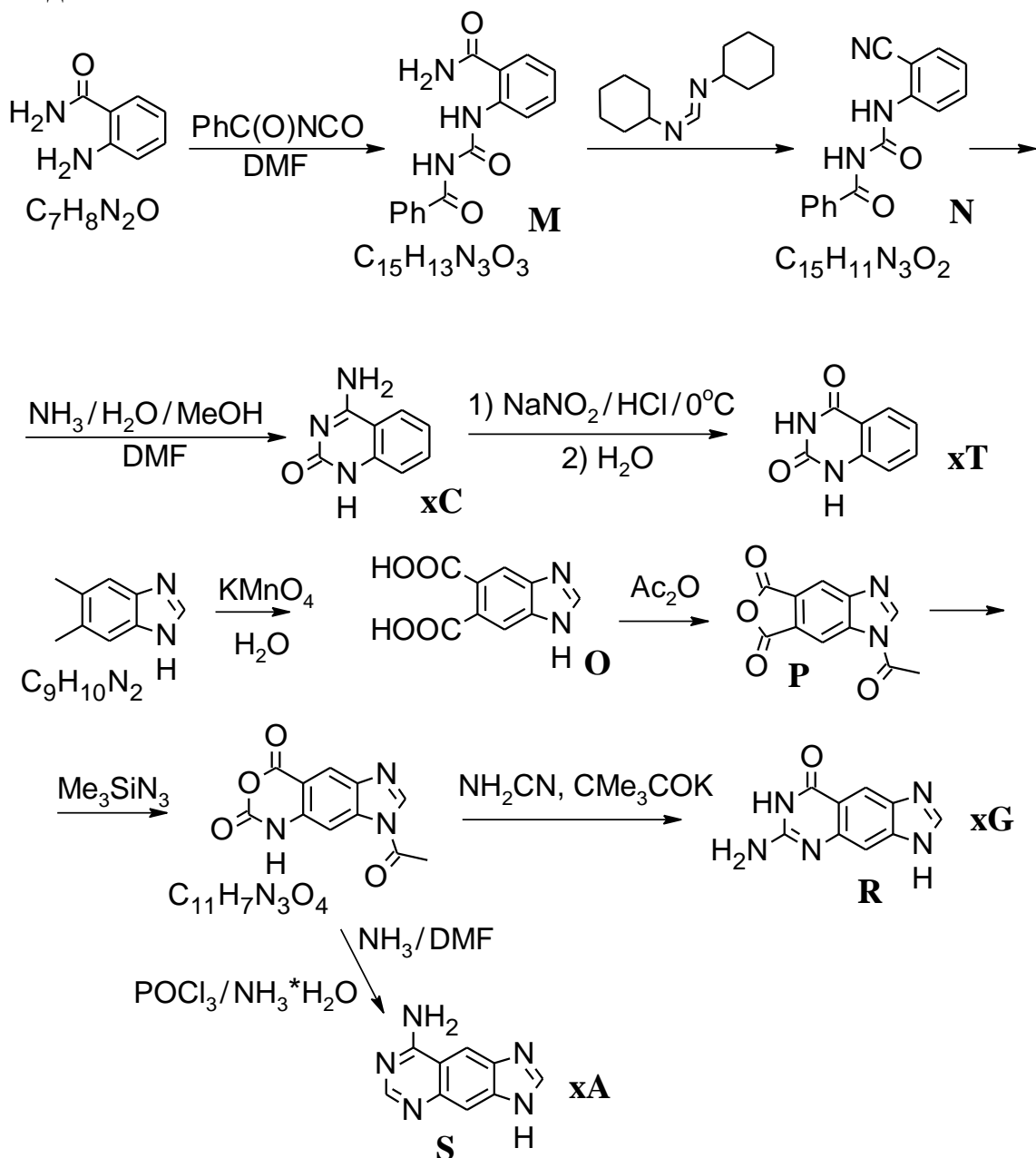


На данной схеме приведен полный синтез нуклеозида **Z**. Первая реакция – электрофильное ароматическое нитрование. Далее, при помощи активного кислорода метахлорпербензойной кислоты окисляют пиридиновый азот. Следующая реакция – перегруппировка. Потом следует иодирование при помощи N-иодсукцинимиды. Последующая реакция – сочетание на палладиевом комплексе с аналогом защищенной дезоксирибозы.

Задание 2



Для ответа на этот вопрос можно воспользоваться простыми геометрическими соображениями, рассмотрев прямоугольный треугольник, получаемый при разбиении правильного шестиугольника (которым и является бензол) так же, как и на рисунке. Откуда видно, что искомое расстояние будет равно $2 \cdot \cos(30^\circ) \cdot 1,4 = 2,43 \text{ \AA}$.



Выше приведена расшифрованная схема превращений. \mathbf{R} – это \mathbf{xG} , а \mathbf{S} – это \mathbf{xA}

Система оценивания:

- | | | |
|---|---|-----------|
| 1 | Определение структурных формул 12 соединений по 1.5 балла | 18 баллов |
| 2 | Верный расчет | 1 балл |
| 3 | Структурные формулы шести соединений из схемы синтеза х-аналогов азотистых оснований по 1 баллу | 6 баллов |

ИТОГО: 25 баллов

Решение задачи 3

автор: О.Г. Сальников

1. Внутренний диаметр везикулы $d_{in} = 106 - 40 \times 2 = 26$ нм. Тогда внутренний радиус везикулы $r_{in} = 26/2 = 13$ нм. Объём полости $V_{in} = 4/3 \times \pi \times (r_{in})^3 = 4/3 \times \pi \times (13 \times 10^{-9})^3 = 9,2 \times 10^{-24} \text{ м}^3 = 9,2 \times 10^{-21} \text{ л}$.

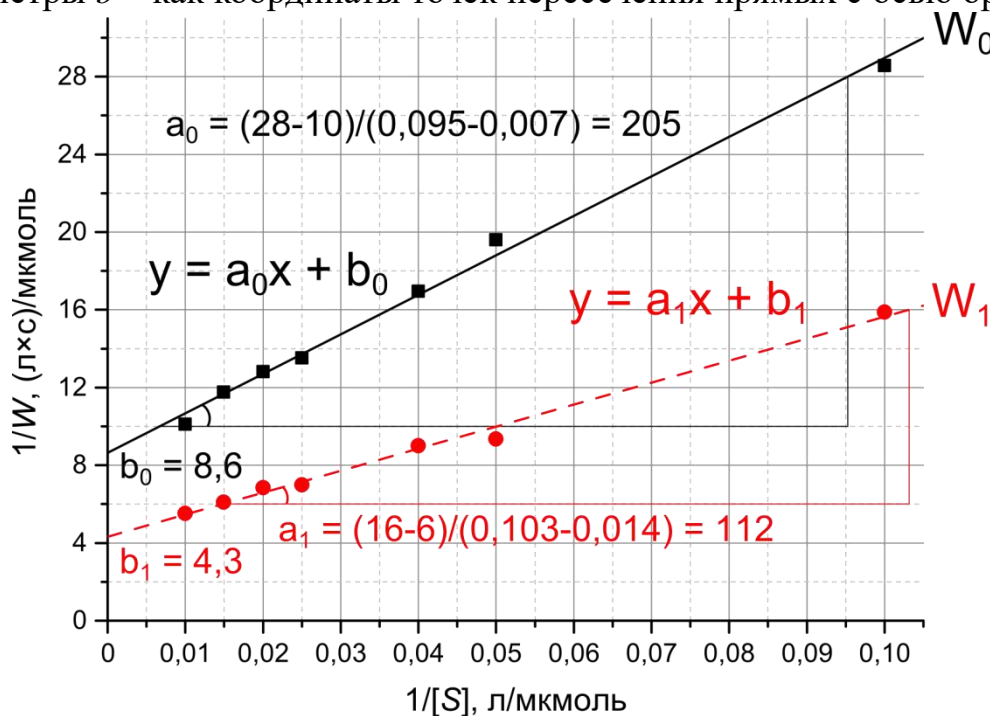
2. Чтобы перейти к двойным обратным координатам, достаточно возвести обе части уравнения Михаэлиса–Ментен в степень -1 :

$$W = \frac{k_{cat}[E][S]}{K_M + [S]} \Rightarrow \frac{1}{W} = \frac{K_M}{k_{cat}[E]} \times \frac{1}{[S]} + \frac{1}{k_{cat}[E]}$$

3. Вначале удобно пересчитать приведённые в условии данные в величины $1/[S]$ и $1/W$:

$1/[S], \text{ л/мкмоль}$	0,1	0,05	0,04	0,025	0,02	0,015	0,01
$1/W_0, (\text{л} \times \text{с})/\text{мкмоль}$	28,6	19,6	16,9	13,5	12,8	11,8	10,1
$1/W_1, (\text{л} \times \text{с})/\text{мкмоль}$	15,9	9,35	9,01	6,99	6,85	6,10	5,52

Отложим эти точки на графике и проведём через них прямые линии $y = ax + b$. Параметры a этих прямых определяются как тангенсы угла наклона, а параметры b – как координаты точек пересечения прямых с осью ординат.



Из графика находим, что в чистом растворе $k_{cat,0} = 1/([E] \times b_0) = 1/(0,02 \times 8,6) = 5,8 \text{ с}^{-1}$, $K_{M,0} = a_0 \times k_{cat,0} \times [E] = a_0/b_0 = 23,8 \text{ мкмоль/л}$. В растворе, содержащем полимерные везикулы, $k_{cat,1} = 1/([E] \times b_1) = 1/(0,02 \times 4,3) = 11,6 \text{ с}^{-1}$, $K_{M,1} = a_1/b_1 = 26 \text{ мкмоль/л}$.

4. На везикулы приходится 5,4 % растворённых молекул и 0,037 % объёма. Значит концентрации веществ в везикулах превышают соответствующие общие концентрации в растворах в $5,4/0,037 = 146$ раз. Тогда концентрация субстрата *внутри везикул* в первом растворе будет равна $146 \times 10 = 1460 \text{ мкмоль/л} = 1,46 \text{ ммоль/л}$, во втором растворе $146 \times 50 = 7300$

мкмоль/л = 7,3 ммоль/л; концентрация фермента внутри везикул $146 \times 0,02 = 2,92$ мкмоль/л.

В 1 мл раствора внутренний объём везикул составляет $0,037 \times 10^{-2}$ мл = $3,7 \times 10^{-4}$ мл = $3,7 \times 10^{-7}$ л. Тогда в растворе находится $3,7 \times 10^{-7} / (9,2 \times 10^{-21}) = 4,0 \times 10^{13}$ везикул.

В 1 мл раствора содержится $0,02 \times 10^{-6} \times 6,02 \times 10^{23} \times 0,001 = 1,2 \times 10^{13}$ молекул фермента, то есть их количество даже меньше, чем количество везикул!

5. а) При наличии везикул ферментативная реакция протекает как *внутри везикул*, так и в растворе (*вне везикул*). Это означает, что $W_I = W_{in} + W_{out}$, где W_{in} – скорость реакции *внутри везикул*, W_{out} – скорость реакции *вне везикул*. При этом следует понимать, что $W_{out} \neq W_0$, поскольку в растворе содержится только 94,6 % от общего количества молекул субстрата и фермента. W_{out} можно рассчитать по формуле:

$$W_{out} = \frac{k_{cat,0} \times (0,946[E]) \times (0,946[S])}{K_{M,0} + (0,946[S])}$$

Отсюда можно рассчитать значения $W_{in} = W_I - W_{out}$ для каждой концентрации субстрата $[S]$. Однако следует обратить внимание на то, что W_{in} , рассчитанная по этой формуле, – это количество актов реакции *внутри везикул* в единицу времени, отнесённое к *общему объёму раствора*. В действительности же реакция *внутри везикул* протекает только в 0,037 % от общего объёма раствора. То есть для нахождения истинных кинетических параметров реакции *внутри везикул* необходимо использовать величины $W_{in}' = W_{in} / 0,00037$.

Рассчитанные значения удобно представить в виде таблицы:

$[S]$, мкмоль/л	10	20	25	40	50	67	100
W_I , мкмоль/(л×с)	0,063	0,107	0,111	0,143	0,146	0,164	0,181
W_{out} , мкмоль/(л×с)	0,031	0,049	0,055	0,067	0,073	0,080	0,088
W_{in} , мкмоль/(л×с)	0,032	0,058	0,056	0,076	0,073	0,084	0,093
W_{in}' , мкмоль/(л×с)	86	158	152	204	197	228	252

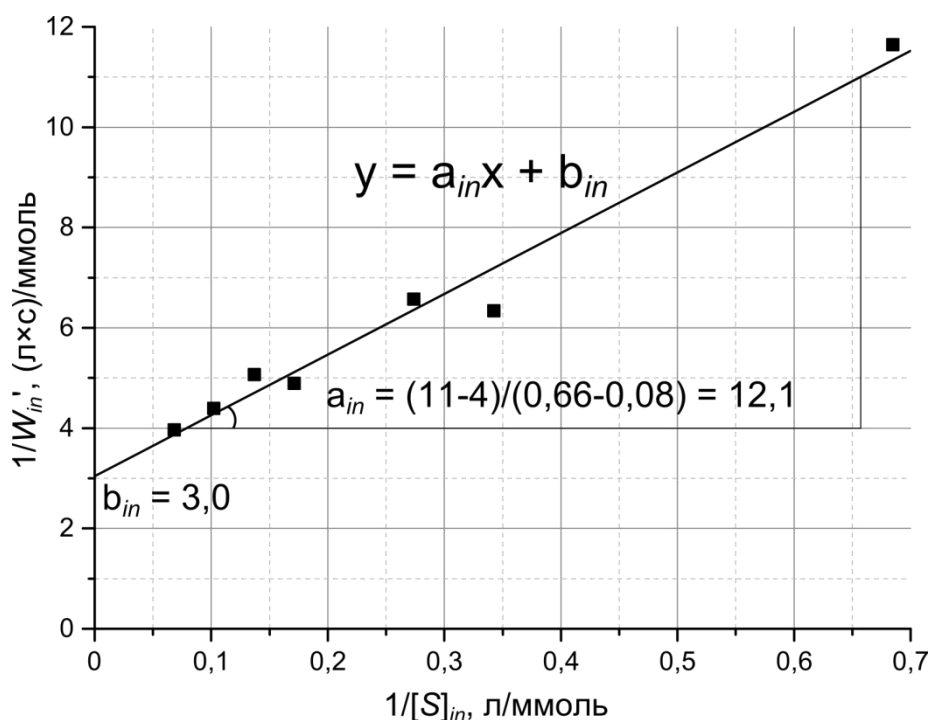
Параметры уравнения Михаэлиса–Ментен можно рассчитать, используя данные для двух концентраций субстрата (удобнее выбрать 10 и 50 мкмоль/л, так как для них уже рассчитаны концентрации внутри везикул).

$$\begin{cases} 86 = \frac{k_{cat,in} \times 2,92 \times 1460}{K_{M,in} + 1460} \\ 197 = \frac{k_{cat,in} \times 2,92 \times 7300}{K_{M,in} + 7300} \end{cases} \quad \begin{cases} \frac{197}{86} = \frac{7300}{1460} \times \frac{K_{M,in} + 1460}{K_{M,in} + 7300} \\ 197 = \frac{k_{cat,in} \times 2,92 \times 7300}{K_{M,in} + 7300} \end{cases}$$

$$\begin{cases} K_{M,in} + 1460 = 0,458 \times K_{M,in} + 3340 \\ 197 = \frac{k_{cat,in} \times 2,92 \times 7300}{K_{M,in} + 7300} \end{cases} \quad \begin{cases} K_{M,in} = 3480 \text{ мкмоль/л} \\ k_{cat,in} = \frac{197 \times (3480 + 7300)}{2,92 \times 7300} = 99,6 \text{ с}^{-1} \end{cases}$$

Более точным (но необязательным для данной задачи) методом решения является графический (аналогично п. 3).

$[S]_{in}$, ммоль/л	1,46	2,92	3,65	5,84	7,3	9,78	14,6
$1/[S]_{in}$, л/ммоль	0,685	0,342	0,274	0,171	0,137	0,102	0,068
$1/W_{in}'$, (л×с)/ммоль	11,64	6,34	6,57	4,89	5,07	4,39	3,96



Из графика находим, что $k_{cat,in} = 1/([E]_{in} \times b_{in}) = 1/(0,00292 \times 3,0) = 114 \text{ с}^{-1}$, $K_{M,in} = a_{in} \times k_{cat,in} \times [E]_{in} = a_{in}/b_{in} = 4,03 \text{ ммоль/л}$, что с учётом погрешности сходится с результатами, полученными при расчёте по двум точкам.

Система оценивания:

- 1 Расчёт внутреннего радиуса – 1 балл, 2 балла
расчёт объёма – 1 балл
- 2 Преобразование к двойным обратным координатам 1 балл
- 3 Расчёт координат точек для построения графика – 11 баллов
1 балл \times 3 = 3 балла
Построение графиков – 1 балл \times 2 = 2 балла
Определение параметров k_{cat} и K_M – 1,5 балла \times 4 = 6 баллов
если погрешность $> 7\%$ – 1 балл, $> 10\%$ – 0,5 балла, $> 15\%$ – 0 баллов
- 4 Расчёт концентраций – 0,5 балла \times 3 = 1,5 балла, 3,5 балла
расчёт количества везикул и молекул фермента
1 балл \times 2 = 2 балла,
- 5 а) Расчёт W_{out} – 1,5 балла, 7,5 баллов
б) расчёт W_{in}' – 2 балла,
определение параметров k_{cat} и K_M 2 балла \times 2 = 4 балла

ИТОГО: 25 баллов

Примечания:

- 1) Расчёт W_{out} и W_{in} достаточно проводить для двух значений $[S]$;
- 2) В п. 5 допускается погрешность в определении k_{cat} и K_M не более 30 %;
- 3) Правильный ход решения с использованием неверных чисел, приводящий к неверным, но разумным результатам, оценивается частичным баллом.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Решение задачи 1

авторы: В. А. Воробьев, В. А. Емельянов

1. В соответствии с принципом Ле Шателье, для экзотермических реакций повышение температуры должно приводить к смещению равновесия в сторону образования отдельных атомов из молекул.

2. В газовой фазе находятся атомы натрия и двухатомные молекулы натрия. Из уравнения Менделеева–Клапейрона выразим количество атомарного натрия

$$\nu(\text{Na}) = p(\text{Na}) \cdot \frac{V}{RT},$$

количество двухатомного натрия

$$\nu(\text{Na}_2) = p(\text{Na}_2) \cdot \frac{V}{RT},$$

и суммарное количество молей газа

$$\nu(\text{сумм. Na}) = (p(\text{Na}) + p(\text{Na}_2)) \cdot \frac{V}{RT}.$$

Мольная доля двухатомных молекул равна

$$x(\text{Na}_2) = \frac{\nu(\text{Na}_2)}{\nu(\text{сумм. Na})} = \frac{p(\text{Na}_2)}{p(\text{Na}) + p(\text{Na}_2)}.$$

Составим таблицу из рассчитанных по этой формуле мольных долей димера при разных температурах:

Температура, К	800	1000	1200
$x(\text{Na}_2)$	7,67 %	13,2 %	17,8 %

Видно, что мольная доля динатрия растет при увеличении температуры. Следовательно, в указанных условиях (в присутствии избытка жидкого натрия) равновесие в этой реакции с ростом температуры смещается в сторону образования молекулы Na_2 . Это является следствием добавления в систему дополнительного количества газообразного натрия при повышении температуры.

3. Выражение для константы равновесия:

$$K_p = \frac{p(\text{Na}_2)}{p^2(\text{Na})}.$$

Составим таблицу из рассчитанных по этой формуле констант равновесия:

Температура, К	800	1000	1200
$K_p, \text{атм}^{-1}$	10,1	0,91	0,179

Значение константы равновесия газовой реакции $\text{Na}_{(г)} + \text{Na}_{(г)} = \text{Na}_{2(г)}$ уменьшается при увеличении температуры, следовательно, с ростом температуры равновесие должно смещаться в сторону образования одноатомного газа.

4. Подставляя в уравнение значения констант при 800 К и при 1200 К,

получим:

$$\ln 10,1 = 2,31 = -\frac{\Delta_r H^\circ}{8,31 \cdot 800} + \frac{\Delta_r S^\circ}{8,31},$$

$$\ln 0,179 = -1,72 = -\frac{\Delta_r H^\circ}{8,31 \cdot 1200} + \frac{\Delta_r S^\circ}{8,31}.$$

Разность этих двух уравнений дает уравнение с одним неизвестным, $\Delta_r H^\circ$:

$$4,03 = -\frac{\Delta_r H^\circ}{8,31} \left(\frac{1}{800} - \frac{1}{1200} \right).$$

Решив его, получаем $\Delta_r H^\circ = -80,4$ кДж/моль. Рассчитанное изменение энтальпии отрицательно, поскольку в результате реакции образуется химическая связь.

Изменение энтропии вычисляется подстановкой значений вычисленной энтальпии и константы при выбранной температуре. Для примера возьмем температуру 1000 К:

$$\ln 0,91 = \frac{80400}{8,31 \cdot 1000} + \frac{\Delta_r S^\circ}{8,31}.$$

Решая это уравнение, получаем $\Delta_r S^\circ = -81,2$ Дж/(моль·К).

При температурах 800 К и 1200 К изменение энтропии составляет $-81,3$ Дж/(моль·К).

Изменение энтропии отрицательно, поскольку в результате реакции уменьшается количество частиц в газовой фазе.

5. При 1000 К в этом сосуде давление натрия составляет 0,167 атм, давление динатрия – 0,0254 атм. Найдём количество моль натрия и динатрия из уравнения Менделеева–Клапейрона:

$$v(\text{ат. Na}) = p(\text{Na}) \cdot V / (R \cdot T) = 0,167 \cdot 1 / (0,082 \cdot 1000) = 2,04 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

$$v(\text{Na}_2) = p(\text{Na}_2) \cdot V / (R \cdot T) = 0,0254 \cdot 1 / (0,082 \cdot 1000) = 3,10 \cdot 10^{-4} \text{ моль}.$$

Общее количество натрия в системе:

$$v(\text{сумм. Na}) = v(\text{ат. Na}) + 2 \cdot v(\text{Na}_2) = 2,66 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Масса кусочка составляет $2,66 \cdot 10^{-3} \cdot 23 = 0,061$ г.

6. При 1200 К константа равновесия составляет 0,179. Выразим парциальные давления через количества веществ в выражении для константы равновесия:

$$K_p = p(\text{Na}_2) / p^2(\text{Na}) = v(\text{Na}_2) \cdot (R \cdot T / V) / (v^2(\text{ат. Na}) \cdot (R \cdot T / V)^2) = \\ = v(\text{Na}_2) \cdot V / (v^2(\text{ат. Na}) \cdot R \cdot T).$$

Теперь подставим известные нам величины:

$$0,179 = 1 \cdot v(\text{Na}_2) / (v^2(\text{ат. Na}) \cdot 0,082 \cdot 1200) = v(\text{Na}_2) / (98,4 \cdot v^2(\text{ат. Na})).$$

Перенесем знаменатель в левую часть и получим, что

$$v(\text{Na}_2) = 17,6 \cdot v^2(\text{ат. Na}).$$

Общее количество натрия в системе нам известно: $2,66 \cdot 10^{-3}$ моль – составим уравнение с этим значением. Количество натрия и динатрия:

$$v(\text{сумм. Na}) = 2,66 \cdot 10^{-3} \text{ моль} = v(\text{ат. Na}) + 2 \cdot v(\text{Na}_2) = v(\text{ат. Na}) + 35,2 \cdot v^2(\text{ат. Na}) \\ 35,2 \cdot v^2(\text{ат. Na}) + v(\text{ат. Na}) - 2,66 \cdot 10^{-3} = 0.$$

Решив это квадратное уравнение находим, что $v(\text{ат. Na}) = 2,45 \cdot 10^{-3}$ моль.

Соответственно $v(\text{Na}_2) = 17,6 \cdot (2,45 \cdot 10^{-3})^2 = 1,06 \cdot 10^{-4}$ моль. Парциальные давления рассчитываются из уравнения Менделеева–Клапейрона:

$$p(\text{Na}) = v(\text{ат. Na}) \cdot R \cdot T / V = 2,45 \cdot 10^{-3} \cdot 0,082 \cdot 1200 / 1 = 0,241 \text{ атм},$$

$$p(\text{Na}_2) = v(\text{Na}_2) \cdot R \cdot T / V = 1,06 \cdot 10^{-4} \cdot 0,082 \cdot 1200 / 1 = 0,0104 \text{ атм}.$$

Парциальные давления натрия и динатрия в таком объеме намного меньше, чем в таблице: 0,241 против 1,21 и 0,0104 против 0,262 атм. Причина такого различия в том, что в отсутствие жидкого натрия увеличение давления происходит только за счет нагревания газа. Если же нагревать сосуд с избытком жидкого натрия, то давление растет не только за счет нагревания газа, но и за счет испарения жидкого натрия.

7. Вычислим мольную долю динатрия при 1200 К в этом сосуде:

$$x(\text{Na}_2) = \frac{v(\text{Na}_2)}{v(\text{сумм. Na})} = \frac{v(\text{Na}_2)}{v(\text{Na}) + v(\text{Na}_2)} = \frac{1,06 \cdot 10^{-4}}{1,06 \cdot 10^{-4} + 2,45 \cdot 10^{-3}} = 0,0413, \\ \text{или } 4,13 \text{ \%}.$$

Как видим, это значение заметно меньше, чем 17,8 % динатрия, что получилось у нас в п. 2. Причина, по сути, та же, что в п. 6 – отсутствие жидкого натрия, в результате чего общее давление паров натрия в газовой фазе в описанных условиях оказалось заметно ниже, чем в п. 2. По принципу Ле Шателье, снижение давления смещает равновесие газофазной реакции в сторону образования большего числа частиц.

Система оценивания:

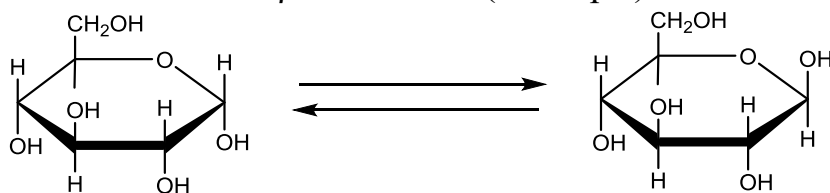
1	Ответ: в сторону отдельных атомов	1 балл
2	Расчет долей – 2 балла, в сторону продуктов – 1 балл	3 балла
3	Расчет констант – 2 балла; в сторону одноатомного газа – 1 балл	3 балла
4	Расчет энтропии и энтальпии – 4 балла, объяснение знаков – 2 балла	6 баллов
5	Расчет количества натрия	2 балла
6	Расчет давлений – 4 балла, причина отличия – 2 балла	6 баллов
7	Расчет мольной доли – 2 балла; снижение давления – 2 балла	4 балла
ИТОГО:		25 баллов

Решение задачи 2

автор: И. А. Седов

1. $\alpha = [\alpha]_{cl} = 66,5 \cdot 0,03 = 2,0^\circ$.

2. α -D-глюкоза и β -D-глюкоза (аномеры):



Поскольку по условию конфигурация всех хиральных центров сохраняется, из α,α -трегалозы сначала образуется только α -D-глюкоза, концентрация которой составляет $0,1 \cdot \frac{2M(C_6H_{12}O_6)}{M(C_{12}H_{22}O_{11})} = 0,105$ г/мл. По углу

вращения при $t = 0$ можно найти ее удельное вращение: $[\alpha]_A = \frac{11,8}{0,105} = 112^\circ$.

Из α,β -трегалозы сначала образуется только эквимольная смесь α -D-глюкозы и β -D-глюкозы, концентрация каждой из которых $0,105 / 2 = 0,0525$ г/мл. Отсюда $[\alpha]_B = \frac{\alpha - [\alpha]_A[A]}{[B]} = \frac{6,89 - 0,0525 \cdot 112}{0,0525} = 19^\circ$.

3. В результате мутаротации образуется равновесная смесь α -D-глюкозы и β -D-глюкозы. Долю каждой из них в этой смеси можно найти по величине угла вращения: $0,105 \cdot ([\alpha]_A x_{A\infty} + [\alpha]_B (1 - x_{A\infty})) = [\alpha]_\infty$, откуда $x_{A\infty} = 0,36$.

Константа равновесия $K = \frac{[B]_\infty}{[A]_\infty} = \frac{1 - x_{A\infty}}{x_{A\infty}} = \frac{0,64}{0,36} \approx 1,8$.

4. $\frac{x_\infty}{x_\infty - x} = \frac{[A]_0 - [A]_\infty}{[A] - [A]_\infty} = \frac{[B]_0 - [B]_\infty}{[B] - [B]_\infty} = \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha - \alpha_\infty}$, поскольку

$$\frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha - \alpha_\infty} = \frac{([\alpha]_A [A]_0 + [\alpha]_B [B]_0) - ([\alpha]_A [A]_\infty + [\alpha]_B [B]_\infty)}{([\alpha]_A [A] + [\alpha]_B [B]) - ([\alpha]_A [A]_\infty + [\alpha]_B [B]_\infty)} = \frac{[\alpha]_A ([A]_0 - [A]_\infty) + [\alpha]_B ([B]_0 - [B]_\infty)}{[\alpha]_A ([A] - [A]_\infty) + [\alpha]_B ([B] - [B]_\infty)}$$

Поэтому по данным об угле вращения через 30 мин после гидролиза α,α -трегалозы мы можем найти сумму констант скоростей прямой и обратной реакций:

$$k_1 + k_{-1} = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha - \alpha_\infty} = \frac{1}{30 \cdot 60} \cdot \ln \frac{11,8 - 5,55}{8,12 - 5,55} = 4,94 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}.$$

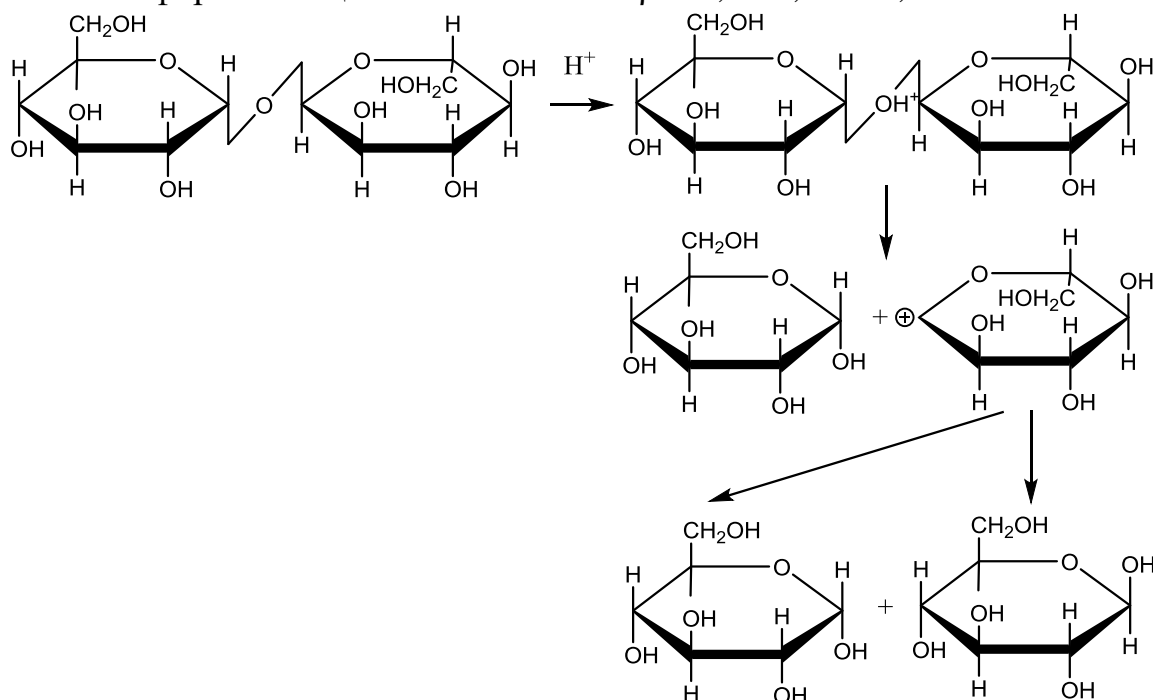
(То же самое получится и если взять данные по α,β -трегалозе.)

С другой стороны, отношение этих констант равно константе равновесия:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = 1,8, \text{ откуда } k_1 \approx 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}; k_{-1} \approx 3,1 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}.$$

5. При гидролизе образуется карбокатион, в результате чего одна из двух глюкоз α,α -трегалозы быстро превращается в равновесную смесь аномеров,

которая содержит 36% α -D-глюкозы и 64% β -D-глюкозы, а другая полностью остается в α -форме. Общее соотношение $\alpha/\beta = 1,36/0,64 = 2,1$.



6. Если считать, что с равной вероятностью может образоваться карбокатион на обеих глюкозах, то соотношение $\alpha/\beta = (1+0,36+0,36)/(0,64+1+0,64) = 0,75$.

Система оценивания:

- | | | |
|-------------------------|--|----------|
| 1 | Расчет угла поворота плоскости поляризации света | 2 балла |
| 2 | формулы стереоизомеров по 1 баллу,
величины удельного вращения по 2 балла | 6 баллов |
| 3 | Расчет мольной доли одного из стереоизомеров – 2 балла
Определение значения константы равновесия – 2 балла | 4 балла |
| 4 | Верная формула для расчета по данным о вращениях – 3 балла,
сумму констант – 1 балл, значения констант по 1 баллу | 6 баллов |
| 5 | верный механизм – 2 балла, верное объяснение – 2 балла | 4 балла |
| 6 | Верный расчет соотношения стереоизомеров | 3 балла |
| ИТОГО: 25 баллов | | |

Решение задачи 3

автор: А. М. Зима

1. Для расчета плотности газов, применяющихся в детекторе, воспользуемся уравнением Менделеева–Клапейрона $pV = \nu RT$. Тогда, учитывая соотношение $V = \frac{m}{\rho}$, получим $p \frac{m}{\rho} = \nu RT = \frac{m}{M} RT$ или $\rho = \frac{M}{RT} p$.

Подставим значения в полученную формулу $\rho_{N_2} = \frac{28,0}{0,082 \cdot 273} \cdot 50 \cdot 10^{-3} = 6,25 \cdot 10^{-2} \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$, $\rho_{CO_2} = \frac{44,0}{0,082 \cdot 273} \cdot 10 \cdot 10^{-3} = 1,97 \cdot 10^{-2} \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$ и $\rho_{CF_4} = \frac{88,0}{0,082 \cdot 273} \cdot 1 \cdot 10^{-3} = 3,93 \cdot 10^{-3} \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$.

Плотность воды, как известно из школьного курса, равна $1,00 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$.

Заполненная таблица будет иметь вид:

	$\text{C}_{(\text{алмаз})}$	$\text{Al}_2\text{O}_3_{(\text{тв.})}$	$\text{SiO}_2_{(\text{тв.})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж.})}$	$\text{N}_2_{(\text{г.})}$	$\text{CO}_2_{(\text{г.})}$	$\text{CF}_4_{(\text{г.})}$
$n-1$	1,42	$7,69 \cdot 10^{-1}$	$5,25 \cdot 10^{-1}$	$3,33 \cdot 10^{-1}$	$1,49 \cdot 10^{-2}$	$4,50 \cdot 10^{-3}$	$4,88 \cdot 10^{-4}$
ρ	3,55	4,00	2,50	1,00	$6,25 \cdot 10^{-2}$	$1,97 \cdot 10^{-2}$	$3,93 \cdot 10^{-3}$

2. По условию плотность вещества **X** равна $\rho_X = \frac{m_X}{V_X}$, а плотность аэрогеля

– $\rho_{\text{аэрогеля}} = \frac{m_{\text{аэрогеля}}}{V_{\text{аэрогеля}}} = \frac{m_X}{V_{\text{пор}} + V_X}$, так как $m_{\text{пор}} = 0$. Выражая V_X из второго соотношения, получим $V_{\text{пор}} + V_X = \frac{m_X}{\rho_{\text{аэрогеля}}}$, откуда $V_X = \frac{m_X}{\rho_{\text{аэрогеля}}} - V_{\text{пор}}$.

Скомбинируем выражения и найдем формулу для вычисления плотности

вещества **X** $\frac{1}{\rho_X} = \frac{\frac{m_X}{\rho_{\text{аэрогеля}}} - V_{\text{пор}}}{m_X} = \frac{1}{\rho_{\text{аэрогеля}}} - \frac{V_{\text{пор}}}{m_X}$ или $\rho_X = \frac{\rho_{\text{аэрогеля}}}{1 - \frac{V_{\text{пор}}}{m_X} \cdot \rho_{\text{аэрогеля}}} =$

$\frac{0,191}{1 - 4,84 \cdot 0,191} = 2,53 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$, что с хорошей точностью соответствует плотности

твердого диоксида кремния (**X** = **SiO₂**), приведенной в начале условия задачи в таблице.

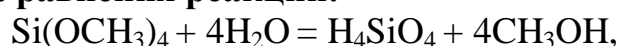
3. Из состава соединения **X**, определенного в предыдущем пункте задачи, можно сделать вывод, что в схеме зашифрованы превращения соединений кремния. Рассчитаем их состав. Для вещества **Y** $M_Y = \frac{M_O \cdot N_O}{\omega_O} = \frac{16,0 \cdot N_O}{0,666} =$

$24,0 \cdot N_O$, где N_O – число атомов кислорода в молекуле **Y**. Поскольку **Y** содержит как минимум один атом кремния, то $N_O > 3$. Разумное значение M_Y получаем при $N_O = 4$, $M_Y = 96,0 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$, что соответствует ортокремниевой

кислоте **Y** = **H₄SiO₄**. Аналогично определяем формулу вещества **Z**. $M_Z = \frac{M_C \cdot N_C}{\omega_C} = \frac{12,0 \cdot N_C}{0,316} = 38,0 \cdot N_C$, при $N_C = 4$ получаем $M_Z = 152 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$ и состав

Z = **Si(OCH₃)₄**.

Уравнения реакций:



Вывод о наличии в схеме превращений соединений кремния можно было сделать и не проводя расчетов в пункте 2. Поскольку первая стадия последовательности превращений представляет собой кислотно–катализируемый гидролиз, а состав вещества **X** предполагалось установить по его плотности, то достаточно рассмотреть три возможных варианта на роль **X** из приведенной в условии таблицы: $\text{C}_{(\text{алмаз})}$, Al_2O_3 и SiO_2 . Ни Al_2O_3 , ни тем более $\text{C}_{(\text{алмаз})}$ таким способом получены быть не могут.

4. Согласно условию, для нахождения показателей преломления двух образцов аэрогелей необходимо воспользоваться формулой $n_i = 1 + \frac{(n_X - 1) \cdot \rho_i}{\rho_X}$, где величины $n_X = 1,525$ и $\rho_X = 2,50 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$ относятся к веществу SiO_2 и приведены в таблице в начале условия задачи, а значение ρ_i требуется установить. Найти значения для плотностей аэрогелей можно, пользуясь

данными по отношению объема пор образца к его общему объему, которое называется пористостью (ε). Установим связь между пористостью образца и его плотностью. По условию $\varepsilon = \frac{V_{\text{пор}}}{V_{\text{аэрогеля}}} = \frac{V_{\text{пор}}}{V_{\text{пор}} + V_{\text{SiO}_2}}$. Найдем соотношение плотностей аэрогеля и SiO_2 и получим $\frac{\rho_{\text{аэрогеля}}}{\rho_{\text{SiO}_2}} = \frac{V_{\text{SiO}_2}}{V_{\text{пор}} + V_{\text{SiO}_2}} = \frac{V_{\text{SiO}_2} + V_{\text{пор}} - V_{\text{пор}}}{V_{\text{пор}} + V_{\text{SiO}_2}} = 1 - \frac{V_{\text{пор}}}{V_{\text{пор}} + V_{\text{SiO}_2}} = 1 - \varepsilon$. Таким образом, $\rho_{\text{аэрогеля}} = (1 - \varepsilon) \cdot \rho_{\text{SiO}_2}$. Подставим значения для образцов **A** и **B** $\rho_A = (1 - \varepsilon_A) \cdot \rho_{\text{SiO}_2} = (1 - 0,941) \cdot 2,50 = 0,148 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$, а $\rho_B = (1 - 0,943) \cdot 2,50 = 0,143 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$. Тогда показатели преломления аэрогелей будут равны $n_A = 1 + \frac{(1,525-1) \cdot 0,148}{2,50} = 1,0310$ и $n_B = 1 + \frac{(1,525-1) \cdot 0,143}{2,50} = 1,0299$.

Найдем геометрические параметры образцов **A** и **B**. Для нахождения объема воспользуемся данными о массе образцов $V_A = \frac{m_A}{\rho_A} = \frac{293}{0,148} = 1,98 \cdot 10^3 \text{ см}^3$, $V_B = \frac{17,3}{0,143} = 1,21 \cdot 10^2 \text{ см}^3$. Тогда $a = \sqrt{\frac{V_A}{5}} = \sqrt{\frac{1980}{5}} = 19,9 \approx 20 \text{ см}$, а $b = \sqrt{\frac{V_B}{1}} = \sqrt{\frac{121}{1}} = 11 \text{ см}$.

5. Для определения параметров A_i и C_i выберем по два значения длины волны для двух образцов аэрогелей. Для нахождения C_i получим следующее выражение $\frac{T_i(\lambda_1)}{T_i(\lambda_2)} = \exp(-\frac{C_i \cdot d_i}{\lambda_1^4} + \frac{C_i \cdot d_i}{\lambda_2^4})$ или $C_i = \frac{\ln \frac{T_i(\lambda_1)}{T_i(\lambda_2)}}{d_i \cdot (\frac{1}{\lambda_2^4} - \frac{1}{\lambda_1^4})}$. Коэффициент A_i будет равен $A_i = \frac{T_i(\lambda_2)}{\exp(-\frac{C_i \cdot d_i}{\lambda_2^4})}$. Для получения меньшей погрешности определения параметров A_i и C_i длины волн желательно выбрать таким образом, чтобы они соответствовали целым значениям пропускания, то есть кривая графика проходила через пересечение вспомогательных осей. Тогда, для аэрогеля **A** получим $C_A = \frac{\ln \frac{40}{80}}{5 \cdot (\frac{1}{0,64^4} - \frac{1}{0,43^4})} = 0,006 \frac{\text{мкм}^4}{\text{см}}$, $A_A = \frac{0,8}{\exp(-\frac{0,006 \cdot 5}{0,64^4})} = 0,96$, а для **B** – $C_B = \frac{\ln \frac{80}{90}}{1 \cdot (\frac{1}{0,61^4} - \frac{1}{0,47^4})} = 0,009 \frac{\text{мкм}^4}{\text{см}}$, $A_B = \frac{0,9}{\exp(-\frac{0,009 \cdot 1}{0,61^4})} = 0,96$.

6. Действительно, аэрогель наряду с C_4F_{10} в одном детекторе и CF_4 в другом используется в качестве оптической среды для идентификации частиц в эксперименте Большого адронного коллайдера LHCb (Large Hadron Collider beauty experiment). Как сказано в начале условия задачи, качество работы детектора в основном зависит от его прозрачности. Поэтому основным критерием выбора аэрогеля для эксперимента является минимальное из возможных значение параметра прозрачности C , обратно пропорционального длине рассеяния света образцом. Из двух предложенных образцов наименьшим значением

$C = 0,006 \frac{\text{мкм}^4}{\text{см}}$ обладает аэрогель **A**, который и применяется в детекторе. Также этот образец предпочтительнее из-за его рекордно большого геометрического размера. Однако, при ответе на этот вопрос не будет корректным сравнивать значения пропускания образцов **A** и **B** на графике, так как кривые относятся к образцам разной толщины.

Система оценивания

- | | |
|--|-----------------|
| 1. Каждое значение плотности по 1 баллу | 4 балла |
| 2. Формула для определения плотности X – 2 балла, численное значение – 1 балл, состав X – 1 балл | 4 балла |
| 3. Состав Y и Z по 1 баллу, уравнения реакций по 1 баллу | 4 балла |
| 4. Формула для вычисления показателей преломления – 2 балла, численные значения n_A , n_B и геометрических параметров аэрогелей по 1 баллу | 6 баллов |
| 5. Формулы для вычисления параметров – 1 балл, значения A_i и C_i для каждого из образцов по 1 баллу | 5 баллов |
| 6. Выбор образца A – 1 балл, обоснование – 1 балл. | 2 балла |
| ИТОГО: 25 баллов | |

Решение задачи 4

автор: В. В. Аяри

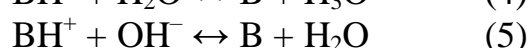
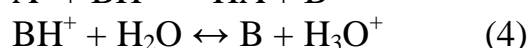
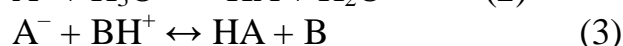
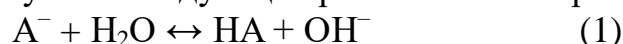
1. Исходя из уравнения реакции (1), можно заключить что элемент **X** образует простое вещество X_2 , а судя по уравнениям (2) и (3), в которых фигурирует вещество H_3X , элемент **X** проявляет валентность III. Такие признаки характерны для азота. Поэтому делаем вывод, что **X** – это азот **N**.

Тогда H_3X – это аммиак: NH_3 (он же основание **B**); HX_3 – азотистоводородная кислота (азидоводород, азоимид): HN_3 (она же кислота **HA**); $(HX)_4$ – соль, образованная этими двумя соединениями: $NH_4^+N_3^-$ (азид аммония); $(H_2X)_2$ – гидразин: NH_2-NH_2 ; исходя из уравнения (3) соединение $(HX)_5$ может быть получено замещением иона аммония в азиде аммония гидразином, поэтому $(HX)_5$ – это азид гидразония: $NH_2-NH_3^+N_3^-$.

Перепишем уравнения реакций в задании 6 в явном виде:

- $(HN)_4 \xrightarrow{t^\circ} 2H_2 + 2N_2$ или $NH_4N_3 \xrightarrow{t^\circ} 2H_2 + 2N_2$
- $HN_3 + H_3N \rightarrow (HN)_4$ или $HN_3 + NH_3 \rightarrow NH_4N_3$
- $(HN)_5 + H_3N \rightarrow (HN)_4 + (H_2N)_2$ или $N_2H_5N_3 + NH_3 \rightarrow NH_4N_3 + N_2H_4$

2. В водном растворе соли $(BH)^+A^-$, помимо катиона $(BH)^+$ и аниона A^- , будут присутствовать следующие протолиты: H_2O , H_3O^+ и OH^- . При этом реализуются следующие равновесия с переносом протона:



3. Учтем, что константа основности основания В может быть записана как:

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}, \text{ константа кислотности кислоты НА – как:}$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}, \text{ а константа автопротолиза воды – как: } K_w = [H_3O^+][OH^-].$$

Получить формулы для расчета констант вышеуказанных равновесий и рассчитать их можно, исходя из следующих математических выкладок:

$$K_1 = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = \frac{[HA][OH^-][H_3O^+]}{[A^-][H_3O^+]} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1,9 \cdot 10^{-5}} = 5,3 \cdot 10^{-10}$$

$$K_2 = \frac{[HA]}{[A^-][H_3O^+]} = \frac{1}{K_a} = \frac{1}{1,9 \cdot 10^{-5}} = 5,3 \cdot 10^4$$

$$K_3 = \frac{[HA][B]}{[A^-][BH^+]} = \frac{[HA][B][OH^-][H_3O^+]}{[A^-][BH^+][OH^-][H_3O^+]} = \frac{K_w}{K_a K_b} = \frac{10^{-14}}{1,9 \cdot 10^{-5} \times 1,7 \cdot 10^{-5}} = 3,1 \cdot 10^{-5}$$

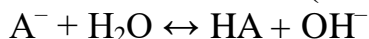
$$K_4 = \frac{[B][H_3O^+]}{[BH^+]} = \frac{[B][H_3O^+][OH^-]}{[BH^+][OH^-]} = \frac{K_w}{K_b} = \frac{10^{-14}}{1,7 \cdot 10^{-5}} = 5,9 \cdot 10^{-10}$$

$$K_5 = \frac{[B]}{[BH^+][OH^-]} = \frac{1}{K_b} = \frac{1}{1,9 \cdot 10^{-5}} = 5,9 \cdot 10^4$$

Упорядочим константы по их значению:

$$K_1 < K_4 < K_3 < K_2 < K_5$$

4. Степени протекания соответствующих реакций рассчитаем исходя из следующих заключений (на примере равновесия 1):



Обозначим степень протекания реакции α , тогда после установления химического равновесия равновесные концентрации соединений можно задать как: $[HA] = [OH^-] = \alpha \cdot c$, $[A^-] = c - \alpha \cdot c = (1 - \alpha) \cdot c$, где c – исходная концентрация иона A^- .

$$\text{Тогда } K_1 = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = \frac{\alpha \cdot c \times \alpha \cdot c}{(1 - \alpha) \cdot c} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot c$$

С учетом того, что $c = 1$ М, а $K_1 \ll 1$, делаем вывод, что $\alpha^2 \ll 1 - \alpha$, что возможно, когда $\alpha \ll 1$. Пренебрегая величиной α в знаменателе, запишем $K_1 \approx \alpha^2$, откуда $\alpha \approx \sqrt{K_1} = 2,3 \cdot 10^{-5}$.

$$\text{Аналогично } K_2 = \frac{\alpha}{(1 - \alpha)^2} \cdot \frac{1}{c} \gg 1, \text{ что возможно, когда } \alpha \approx 1, \text{ поэтому в}$$

числителе дроби мы можем записать вместо α единицу. Тогда

$$\alpha \approx 1 - \sqrt{\frac{1}{K_2}} = 0,9957.$$

В случае равновесия 3 $K_3 = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)^2} \approx \alpha^2$, откуда $\alpha \approx \sqrt{K_3} = 5,6 \cdot 10^{-3}$.

Для равновесия 4 $\alpha \approx \sqrt{K_4} = 2,4 \cdot 10^{-5}$.

Для равновесия 5 $\alpha \approx 1 - \sqrt{\frac{1}{K_5}} = 0,9959 \approx 1,0$.

5. Качественный вывод о влиянии концентрации исходных ионов на степень протекания той или иной реакции можно сделать на основании анализа вышеуказанных уравнений, связывающих K , α и c . Так, для равновесия 1 $\alpha^2 \sim \frac{1}{c}$, поэтому с ростом c α уменьшается. Для равновесия 2 $(1-\alpha)^2 \sim \frac{1}{c}$, поэтому с ростом c α увеличивается. В случае равновесия 3 α практически не зависит от c .

Итого, имеем следующие ряды:

K	K_1	K_4	K_3	K_2	K_5
	$5,3 \cdot 10^{-10}$	$5,9 \cdot 10^{-10}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^4$	$5,9 \cdot 10^4$
α	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$	0,9957	0,9959
при $\uparrow c$:	\downarrow	\downarrow	—	\uparrow	\uparrow

6. Сопоставим ряды K и α :

При рассмотрении этих рядов складывается впечатление, что последовательность изменения степеней протекания при прочих равных условиях определяется последовательностью изменения констант. Однако ЭТО НЕВЕРНО!

К этому выводу можно прийти, исходя из математической записи связи констант с α , в которой фигурирует исходная концентрация c , по разному влияющая на степень протекания реакции. Так, например, в случае равновесия 1 увеличение c приводит к уменьшению степени протекания реакции, в случае равновесия 2 — к ее увеличению, а в случае равновесия 3 изменение c не изменяет α . Таким образом, никакой прямой связи между соотношением констант равновесий и соответствующих значений α НЕ СУЩЕСТВУЕТ.

Однако такая связь существует, когда речь идет об «однотипных» равновесиях, то есть таких, для которых выражения констант имеют одинаковую форму, например, в нашем случае это равновесия 1 и 4, а также 2 и 5. В случае подобных равновесий бóльшим константам соответствуют при прочих равных условиях бóльшие α .

7. Поскольку степени протекания равновесий 1 и 4, определяющих pH раствора данной соли, практически равны (то есть ионы водорода и гидроксид-ионы, поступают за счет этих равновесий в практически равных количествах), pH будет равен 7.

Можно произвести и более точный расчет на основании формулы:

$$pH = -\frac{1}{2} \lg \left(K_w \frac{K_a}{K_b} \right) = 6,98 \approx 7$$

Система оценивания

1	установление элемента X	3 балла
	установление формул НА и В по 0,5 балла	1 балл
	названия продуктов: 5 соединений по 0,5 балла	2,5 балла
2	5 равновесий по 0,5 балла	2,5 балла
3	5 констант по 0,5 балла	2,5 балла
4	5 степеней протекания по 1 баллу	5 баллов
5	влияние концентрации по 0,5 балла	2,5 баллов
6	аргументированный ответ	3 балла
7	расчет рН любым способом	3 балла
ИТОГО:		25 баллов

ЗАДАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ТУРА

ДЕВЯТЫЙ КЛАСС



Задание: в природе йод содержится в подземных буровых водах (10–50 мг/л), встречается в виде KIO_3 и KIO_4 , сопутствующих залежам селитры в Чили и Бразилии, большое количество йода содержится в морских водорослях. Йод входит в состав многих органических соединений (гетероциклических, йодсодержащих производных аминокислот и других), лекарственных препаратов, применяемых при лечении грибковых заболеваний, в качестве антисептических средств, гормональных препаратов при болезнях щитовидной железы. Определение йода является одной из важных задач в фармакологии.

Для определения галогенид-ионов используют титриметрический метод анализа, основанный на реакциях осаждения этих ионов раствором нитрата серебра, который является титрантом. Такой метод анализа называется аргентометрией. Существует несколько вариантов этого метода. В данной работе Вам предлагается ознакомиться с двумя методами: Мора и Фаянса. В методе Мора (определяют хлорид-ионы) в качестве индикатора используют хромат калия, который с избытком ионов серебра образует осадок красного цвета Ag_2CrO_4 , имеющий меньшую растворимость чем $AgCl$. В методе Фаянса (можно определить все галогениды) в качестве индикатора используют эозин или флуоресцеин, обладающие адсорбционными свойствами. Суть действия таких индикаторов (их называют адсорбционными) сводится к следующему: до точки эквивалентности на поверхности частиц осадка $AgHal$ концентрируются (адсорбируются) ионы Hal^- , что придает поверхности избыточный отрицательный заряд и препятствует адсорбции индикатора, который существует в растворе в виде анионов; после оттитровывания ионов Hal^- и

появления избытка катионов Ag^+ заряд поверхности меняется с «-» на «+», в результате чего происходит адсорбция индикатора и осадок приобретает окраску.

Используя находящиеся на столе реактивы и оборудование, определите содержание йодид-ионов в выданном растворе. Ответьте на теоретические вопросы:

1. Какие химические соединения называются селитрами? В какой области народного хозяйства они находят широкое применение? Приведите три примера химических формул селитр и назовите их.

2. Учитывая расположение хлора, брома и йода в периодической системе, укажите какой из галогенидов серебра будет наименее растворим в воде.

3. Почему нельзя титровать раствором AgNO_3 , используя в качестве индикатора K_2CrO_4 , в кислой и сильнощелочной средах? Ответ подтвердите уравнениями реакций.

4. Что называется холостым опытом в титровании и для чего он проводится?

Реактивы: 0,02М NaCl , ~0,02М AgNO_3 , K_2CrO_4 (насыщенный раствор), флуоресцеин (индикатор).

Оборудование: мерная колба на 100 мл с выданной задачей, бюретка на 25 мл, пипетка Мора на 10 мл, воронка для заполнения бюретки, колбы для титрования (1–2 шт.), глазная пипетка, склянки для индикаторов, груша для отбора растворов.

Методика определения концентрации раствора AgNO_3 по методу Мора

10 мл 0,05 М раствора NaCl переносят в колбу для титрования, добавляют 4 капли насыщенного раствора K_2CrO_4 и осторожно по каплям титруют раствором AgNO_3 при постоянном перемешивании раствора. Переход от чисто желтой окраски раствора в красноватую должен произойти от одной избыточной капли раствора. Титрование повторяют не менее трех раз.

Расчет концентрации AgNO_3 проводят по формуле:

$$c(\text{AgNO}_3) = \frac{V(\text{NaCl}) \cdot c(\text{NaCl})}{V(\text{AgNO}_3)} \text{ (моль/л)}$$

Для повышения точности титрования проводят холостой опыт. Для этого в колбу для титрования переносят 10 мл дистиллированной воды, добавляют 4 капли насыщенного раствора K_2CrO_4 и осторожно по каплям титруют раствором AgNO_3 при постоянном перемешивании раствора до тех пор, пока не появится такая же окраска, как и при титровании раствора NaCl . Найденную поправку на раствор хромата калия ($V^*(\text{AgNO}_3)$) вычитают из объема стандартного раствора AgNO_3 , израсходованного на титрование хлорид-ионов $V(\text{AgNO}_3)$.

Расчет концентрации AgNO_3 проводят по формуле:

$$c(\text{AgNO}_3) = \frac{V(\text{NaCl}) \cdot c(\text{NaCl})}{V(\text{AgNO}_3) - V^*(\text{AgNO}_3)} \text{ (моль/л)},$$

где:

$c(\text{AgNO}_3)$ – концентрация AgNO_3 , моль/л

$V(\text{NaCl})$ – объем NaCl , взятый для титрования, 10 мл

$c(\text{NaCl})$ – концентрация NaCl , моль/л

$V(\text{AgNO}_3)$ – объем AgNO_3 , израсходованный на титрование хлорид-ионов, мл

$V^*(\text{AgNO}_3)$ – объем AgNO_3 , израсходованный на титрование воды в холостом опыте, мл

Методика определения содержания йодид-ионов по методу Фаянса.

Раствор задачи в мерной колбе доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. В колбу для титрования переносят 10 мл раствора, добавляют 4–5 капель индикатора флуоресцеина и титруют раствором AgNO_3 , постоянно перемешивая раствор в колбе. По мере прибавления титранта смесь в колбе мутнеет. Вблизи точки эквивалентности наблюдается коагуляция осадка. Титрование заканчивают, когда осадок окрасится в оранжево-красный цвет. Титрование повторяют не менее трех раз.

Расчет содержания йодид-ионов в объеме колбы проводят по формуле:

$$m(I^-) = \frac{c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) \cdot 127 \cdot V(\kappa)}{1000 \cdot V(\Pi)},$$

где:

$m(I^-)$ – содержание йодид-ионов, г

$c(\text{AgNO}_3)$ – концентрация раствора AgNO_3 , моль/л

$V(\text{AgNO}_3)$ – объем раствора AgNO_3 , израсходованный на титрование, мл

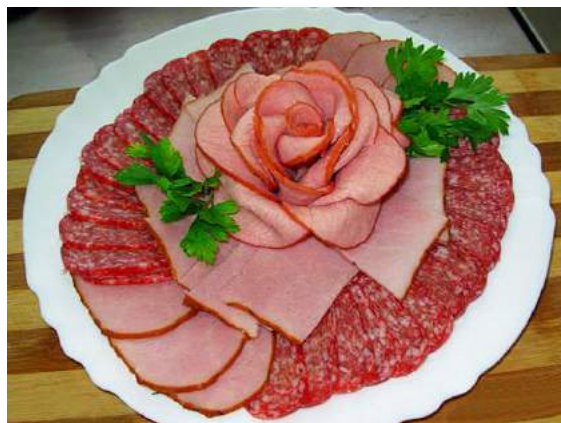
127 – молярная масса йода, г/моль

$V(\kappa)$ – объем колбы, 100 мл

$V(\Pi)$ – объем пипетки, 10 мл

ДЕСЯТЫЙ КЛАСС

Широко известными пищевыми добавками являются нитрит натрия и калия. Их используют, в частности, в роли антиокислителей и антибактериальных агентов для обработки мясных продуктов, что придает им характерный розоватый цвет. В то же время, злоупотребление этими веществами приводит к негативным последствиям для здоровья людей. Поэтому важно уметь контролировать содержание нитритов в различных объектах.



Один из способов определения относительно высоких количеств нитритов основан на их способности окисляться перманганатом калия, что позволяет применять для установления их содержания метод окислительно-восстановительного титрования.

Внимательно ознакомьтесь с приведенными ниже методиками и определите содержание (моль/л) нитрита в выданном Вам растворе.

Выполните следующие задания:

1. Напишите уравнения реакций взаимодействия KMnO_4 с $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и KMnO_4 с NaNO_2 в растворе H_2SO_4 .

2. а) Обозначив за $V(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ – объем стандартного раствора оксалата натрия, взятый для титрования, мл; $c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ – его концентрацию, моль/л; и за $V_1(\text{KMnO}_4)$ – объем раствора перманганата калия, пошедший на титрование оксалата, мл, выведите формулу для расчета через эти 3 величины точной концентрации перманганата калия $c(\text{KMnO}_4)$, моль/л.

б) Обозначив за $V_2(\text{KMnO}_4)$ – объем раствора перманганата калия, взятый для титрования нитритом, мл; $c(\text{KMnO}_4)$ – его точную концентрацию; и за $V(\text{NaNO}_2)$ – объем анализируемого раствора нитрита, пошедший на титрование, мл, выведите формулу для расчета через эти 3 величины концентрации нитрита натрия в пробе $c(\text{NaNO}_2)$, моль/л.

3. Реакция KMnO_4 с $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ является автокаталитической, когда один из продуктов реакции является ее катализатором (именно поэтому вначале титрование проводят медленно, а затем скорость может быть увеличена). Как Вы думаете, какой из продуктов реакции KMnO_4 с $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ катализирует ее протекание? Напишите формулу. Приведите уравнения реакций этого продукта в нейтральной среде: с KMnO_4 ; с $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, взятом в недостатке и в избытке.

4. Почему по методике перманганат титруют нитритом, а не наоборот? Ответ обоснуйте соответствующим уравнением реакции.

Стандартизация раствора перманганата калия

С помощью воронки в бюретку заливают раствор KMnO_4 . В колбу для титрования вносят мерным цилиндром – 20 мл H_2SO_4 , аликвотную часть

10,00 мл стандартного раствора $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, переносят на электроплитку или песчаную баню и нагревают до 80 – 90 °С. Раствор снимают с помощью напальчников (*будьте аккуратны!*) и титруют раствором KMnO_4 , вначале медленно, дожидаясь исчезновения окраски, затем увеличивают скорость и титруют до появления бледно-розовой окраски, устойчивой не менее 30 секунд. Титрование повторяют до получения трех результатов, отличающихся не более чем на 0,1 мл. Эти результаты усредняют.

Бюретку, воронку и колбу для титрования тщательно моют водопроводной и ополаскивают дистиллированной водой.

Методика титрования

Воронку и бюретку ополаскивают небольшим (не более 25 – 30 мл) количеством выданного раствора нитрита. С помощью воронки в бюретку заливают анализируемый раствор нитрита. В колбу для титрования вносят аликвотную часть 10,00 мл KMnO_4 , мерным цилиндром 20 мл H_2SO_4 и 20 мл дистиллированной воды, переносят на электроплитку или песчаную баню и слегка нагревают до ~40 °С. Смесь титруют раствором нитрита до обесцвечивания от одной капли. Титрование повторяют до получения трех результатов, отличающихся не более чем на 0,1 мл, результаты усредняют.

ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС

В одиннадцати пронумерованных склянках находятся следующие твердые вещества: ацетамид, ацетат натрия, янтарная кислота (бутандиовая кислота), винная кислота (2,3-дигидроксипутандиовая кислота), фумаровая кислота (транс-2-бутендиовая кислота), салициловая кислота (2-гидроксипензойная кислота), хлоральгидрат (гидрат трихлоруксусного альдегида), глюкоза, ксилит, формиат аммония и формиат натрия.

Задание:

1. Ответьте на следующие вопросы:

- а) Изобразите структурные формулы всех определяемых веществ.
- б) Выберите из определяемых веществ те, которые содержат хиральные центры (асимметрические атомы углерода). Укажите эти атомы.
- в) Какие из веществ, содержащих хиральные центры, являются оптически активными, какие оптически не активны? Ответ поясните.

2. Предложите план определения указанных веществ с использованием только тех реактивов, которые имеются на рабочем столе.

3. Используя находящиеся на столе реактивы и оборудование, определите вещества в пробирках. Опишите ход определения. Напишите уравнения реакций, на основании которых произведено определение каждого вещества.

Реактивы: дистиллированная вода, 10% водные растворы NaOH, NaHCO₃, CuSO₄, 2% раствор брома в воде.

Оборудование: штатив с пробирками (15 шт.), капельницы с растворами реактивов (4 шт.), шпатель, водяная баня.

РЕШЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ТУРА

ДЕВЯТЫЙ КЛАСС

автор: О. Л. Саморукова

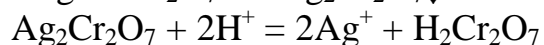
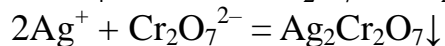
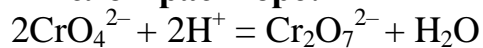
Ответы на теоретические вопросы

1. Селитра – тривиальное название минералов, содержащих нитраты щелочных и щелочно-земельных металлов, в том числе и их кристаллогидраты. Наиболее широкое применение селитры находят в сельском хозяйстве в качестве удобрений. Примеры: NaNO_3 (нитрат натрия) – чилийская селитра. KNO_3 (нитрат калия) – индийская селитра. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (тетрагидрат нитрата кальция) – известковая селитра. NH_4NO_3 (нитрат аммония) – аммиачная селитра.

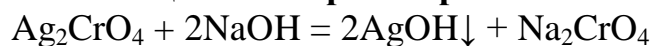
2. Наименьшей растворимостью обладает AgI ($\text{ПР} = 8,5 \cdot 10^{-17}$); другие галогениды характеризуются большей растворимостью: AgBr ($\text{ПР} = 5,3 \cdot 10^{-13}$), AgCl ($\text{ПР} = 1,78 \cdot 10^{-10}$). Это может быть объяснено с позиций электроотрицательности элементов: чем больше разница электроотрицательностей, тем больше ионность связи и, следовательно, при прочих равных условиях, больше растворимость соединения в полярном растворителе, которым является вода; напротив, чем меньше разница электроотрицательностей, тем больше ковалентность связи, и тем меньше растворимость соединения. Поскольку при движении вниз по подгруппе периодической системы электроотрицательность уменьшается, то наименьшей растворимостью должен обладать AgI . К такому же выводу можно прийти в рамках теории жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО) Пирсона (*здесь подробно не излагаем, см. специализированную литературу*): ион серебра относят к мягким кислотам Льюиса, а йодид-ион – к мягким основаниям Льюиса, поэтому в соответствии с принципом ЖМКО связь Ag-I обладает наибольшей ковалентностью и прочностью, следовательно, растворимость AgI будет наименьшей.

3. Титрование раствором AgNO_3 проводят в диапазоне pH 7–10. В кислых средах хромат переходит в бихромат, который с ионами Ag^+ образует красный осадок, растворимый в кислотах. В сильнощелочном растворе образуется Ag_2O .

В кислом растворе:



В сильнощелочном растворе:



или



4. Холостым называется опыт, проводимый со всеми участниками реакции за исключением определяемого компонента. Холостой опыт повышает

точность определения.

Система оценивания:

Ответы на теоретические вопросы:

20 баллов

1 вопрос – 4 балла

2 вопрос – 4 балла

3 вопрос – 10 баллов

Из них уравнения реакций – 4 балла, остальное – 6 баллов

4 вопрос – 2 балла

Оценка экспериментальной работы, исходя из достигнутой участником точности определения: **30 баллов**

5 % отн. и меньше – 30 баллов

от 5 до 10 % отн. – 25 баллов

от 10 до 15 % отн. – 20 баллов

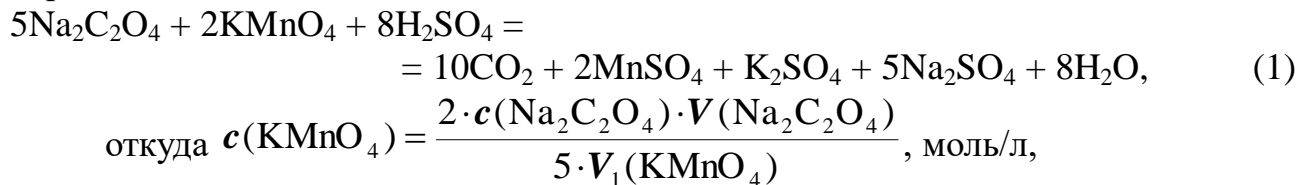
и т.д.

ИТОГО: 50 баллов

ДЕСЯТЫЙ КЛАСС

автор: В. В. Апяри

По результатам титрования оксалата натрия рассчитаем концентрацию раствора KMnO_4 . Для этого запишем уравнение реакции оксалата натрия с перманганатом калия:



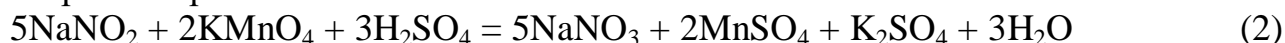
где:

$c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ – концентрация стандартного раствора оксалата натрия, моль/л;

$V(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ – объем стандартного раствора оксалата натрия, взятый для титрования, 10 мл;

$V_1(\text{KMnO}_4)$ – объем раствора перманганата калия, пошедший на титрование, мл.

Для расчета концентрации нитрита запишем уравнение реакции нитрита натрия с перманганатом калия:



Отсюда найдем выражение для расчета концентрации нитрита:

$$c(\text{NaNO}_2) = \frac{5 \cdot c(\text{KMnO}_4) \cdot V_2(\text{KMnO}_4)}{2 \cdot V(\text{NaNO}_2)}, \text{ моль/л,}$$

где:

$c(\text{KMnO}_4)$ – точная концентрация раствора перманганата калия, моль/л;

$V_2(\text{KMnO}_4)$ – объем раствора перманганата калия, взятый для титрования, 10 мл;

$V(\text{NaNO}_2)$ – объем анализируемого раствора нитрита, пошедший на титрование, мл.

Решение заданий:

1. См. уравнение (1) и уравнение (2) выше.

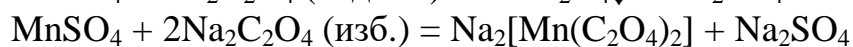
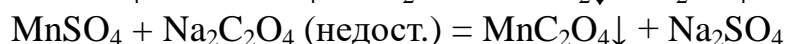
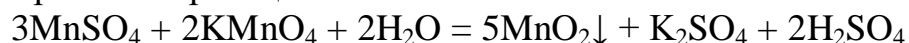
2. См. формулы выше. Формулы выводятся на основании значений стехиометрических коэффициентов в уравнениях соответствующих реакций.

3. В реакции KMnO_4 с $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ фигурируют пять продуктов: CO_2 , MnSO_4 , K_2SO_4 , Na_2SO_4 и H_2O . В роли катализатора может выступать соединение, относительно легко вступающее в реакцию с исходными веществами. Как правило, каталитической активностью обладают соединения переходных элементов. Сульфаты щелочных металлов в роли катализаторов выступать не могут, поскольку химически они весьма инертны. Таким образом, продуктом-катализатором является MnSO_4 (точнее ион Mn^{2+}).

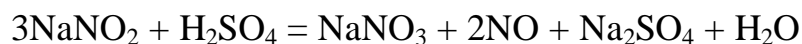
Предположение о том, что продуктом-катализатором является CO_2 , понижающий pH раствора и таким образом способствующий протеканию

взаимодействия, является неоправданным, поскольку реакцию проводят в среде серной кислоты.

Уравнения реакций:



4. Титрование нитрита перманганатом не проводят, поскольку нитриты неустойчивы в кислой среде и медленно разлагаются в соответствии с уравнением:



В случае, когда титрантом является сам нитрит, попадая в избыток перманганата, он разложиться не успевает.

Система оценивания

Правильность определения концентрации нитрита (оценивается, исходя из абсолютной погрешности определения концентрации нитрита Δc , моль/л):

Δc , моль/л	Баллы
$\leq 0,0005$	30
0,0005–0,001	28
0,001–0,002	24
0,002–0,003	20
0,003–0,004	16
0,004–0,006	12
0,006–0,008	8
0,008–0,01	4
$> 0,01$	0

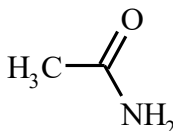
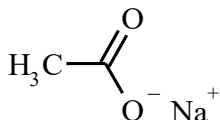
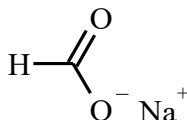
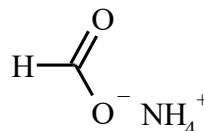
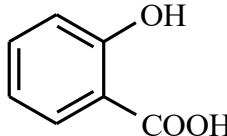
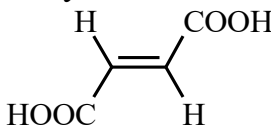
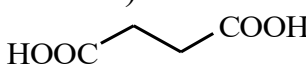
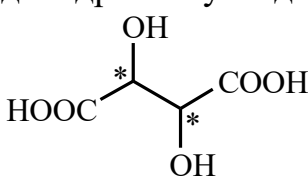
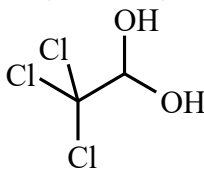
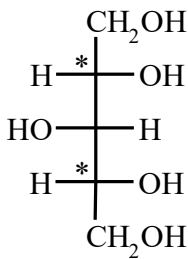
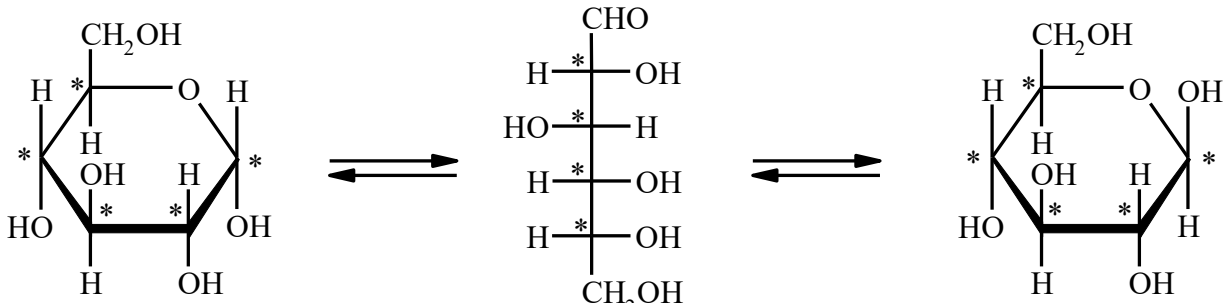
1	Два уравнения по 2 балла	4 балла
2	Две формулы по 2 балла	4 балла
3	Выбор продукта–катализатора – 2 балла	8 баллов
	Три уравнения реакций по 2 балла	
4	Обоснование и уравнение реакции – по 2 балла	4 балла
	Результат определения концентрации нитрита в соответствии с вышеприведенной таблицей	30 баллов
ИТОГО:		50 баллов

ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС

автор: В. И. Теренин

1.

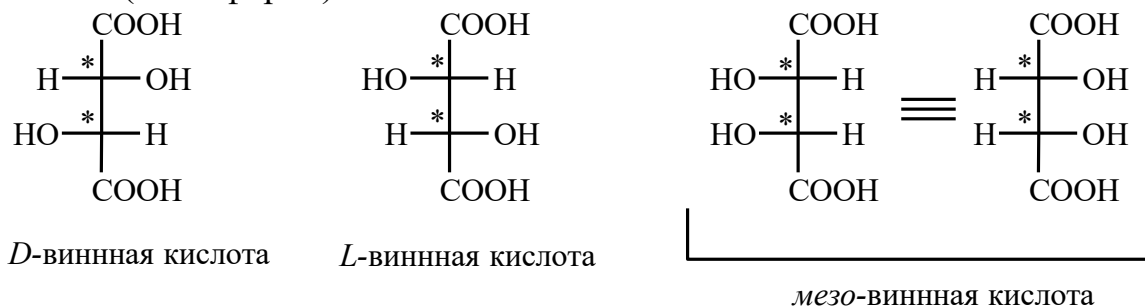
а) структурные формулы всех определяемых веществ

ацетамид 	ацетат натрия 	формиат натрия 	формиат аммония 
салициловая кислота (2-гидроксibenзойная кислота) 		фумаровая кислота (<i>транс</i> -2-бутендиовая кислота) 	
янтарная кислота (бутандиовая кислота) 	винная кислота (2,3-дигидроксibутандиовая кислота) 		
хлоральгидрат (гидрат трихлоруксусного альдегида) CCl ₃ CHO·H ₂ O существует в виде диола 			ксилит 
глюкоза  α -D-глюкопираноза β -D-глюкопираноза			

б) Винная кислота, ксилит и глюкоза содержат асимметрические атомы углерода (отмечены звездочками на рисунках).

в) Винная кислота существует в виде трех пространственных изомеров. D-винная кислота, L-винная кислота проявляют оптическую активность (молекулы хиральны). Третий изомер имеет плоскость симметрии и оптически

не активен (мезо-форма).



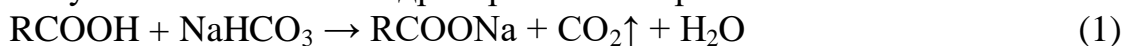
Ксилит не проявляет оптической активности, так как содержит плоскость симметрии, проходящую через центральный атом углерода.

D-Глюкоза в кристаллическом состоянии существует в циклической форме α- или β-глюкопиранозы. При растворении глюкозы в воде одна циклическая форма переходит в другую через открытую форму, содержащую альдегидную группу. При этом устанавливается равновесие, при котором в растворе содержится 36 % α-формы, 64 % β-формы. Концентрация открытой формы менее 0,03%.

Предложенный для определения набор веществ включает органические соединения различных классов: карбоновые кислоты, их производные (амид, соли), многоатомный спирт, альдегид. Некоторые соединения содержат несколько различных функциональных групп (глюкоза, фумаровая кислота, винная кислота, салициловая кислота). Поэтому начать анализ следует с определения групп веществ, содержащих какую-либо функциональную группу, например, карбоксильную группу. Рассмотрим следующий вариант:

2. Определим вещества, содержащие карбоксильную группу.

а) Для того, чтобы обнаружить карбоновые кислоты, нужно провести качественную реакцию на карбоксильную группу с гидрокарбонатом натрия. Карбоновые кислоты, будучи более сильными кислотами чем угольная, вытесняют углекислый газ из гидрокарбоната натрия.



В пробирку внести шпателем анализируемое вещество и добавить ~ 1 мл раствора гидрокарбоната натрия.

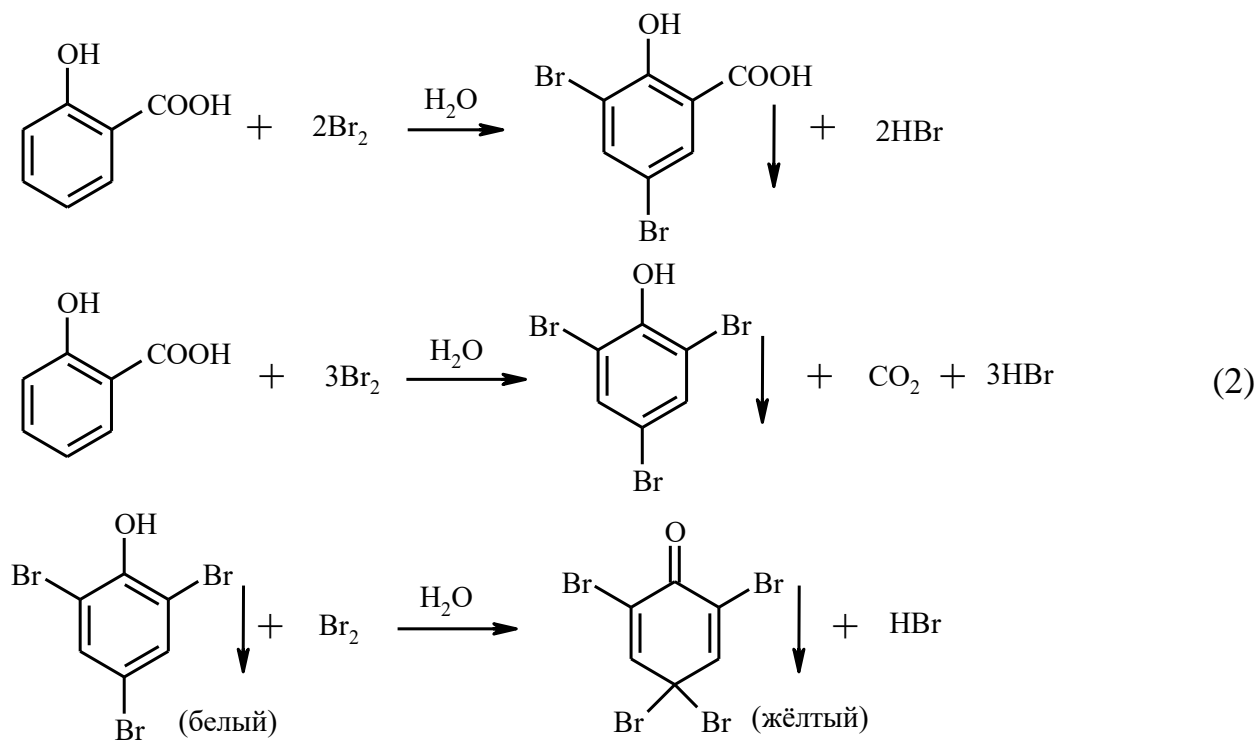
Проделаем этот опыт со всеми веществами. В четырех пробирках наблюдается выделение углекислого газа и растворение вещества. Это янтарная, винная, фумаровая и салициловая кислоты. В других пробирках не наблюдается выделение газа.

б) Для того, чтобы различить четыре карбоновые кислоты, можно провести реакцию с бромной водой.

В пробирку насыпать шпателем небольшое количество определяемого вещества, прилить ~ 1 мл воды (можно подогреть пробирку на водяной бане для лучшего растворения кислоты) и добавить несколько капель бромной воды.

Проделаем этот эксперимент с четырьмя кислотами. В одной пробирке

наблюдается обесцвечивание брома и выпадение белого осадка. Это салициловая кислота. При взаимодействии салициловой кислоты с бромной водой вначале выпадает белый осадок, который в избытке брома становится желтым. Первоначально образуется 3,5-дибромсалициловая кислота. При действии избытка брома идет декарбоксилирование с последующим образованием 2,4,6-трибромфенола, а затем 2,4,4,6-тетрабромциклогекса-2,5-диенона.



В одной из пробирок наблюдается только обесцвечивание, осадок не выпадает. Это фумаровая кислота, которая присоединяет бром по двойной связи. Известно, что электроноакцепторные заместители при $\text{C}=\text{C}$ связи замедляют реакции электрофильного присоединения. Нагревание значительно ускоряет реакцию.



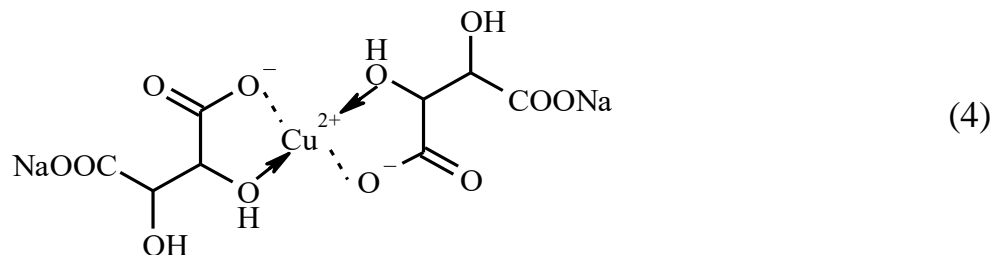
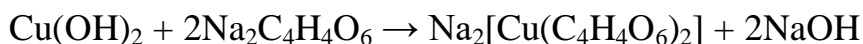
В остальных пробирках не происходит обесцвечивание бромной воды. Это янтарная и винная кислоты.

в) Обнаружить винную кислоту можно, получив «Фелингову жидкость». При добавлении к свежеприготовленному студнеобразному осадку гидроксида меди(II) раствора виннокислого натрия осадок растворяется и образуется тёмно-синий раствор дитартратокупрата натрия.

Внести в пробирку шпателем небольшое количество определяемого вещества, прилить ~ 1 мл гидроксида натрия. В другую пробирку налить ~ 1 мл сульфата меди и добавить ~ 2 мл щелочи. К образовавшемуся осадку прилить из первой пробирки раствор натриевой соли кислоты.

Проведем этот эксперимент с янтарной и винной кислотами. В одной из

пробирок наблюдается образование тёмно-синего раствора. В этой пробирке была винная кислота.

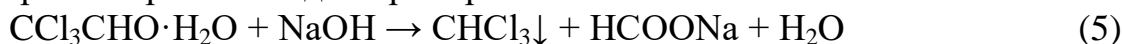


В другой пробирке находится янтарная кислота.

2. У нас осталось семь пробирок с неопределенными веществами. Используя реакцию со щелочью, можно обнаружить хлоральгидрат (образование хлороформа), ацетамид и формиат аммония (выделение аммиака).

В пробирку внести шпательное небольшое количество вещества и добавить ~ 1 мл раствора щелочи. Если не наблюдаются изменения, нагреть пробирку на водяной бане.

Только в пробирке с хлоральгидратом наблюдается видимое изменение при добавлении щелочи. Сначала раствор мутнеет, затем расслаивается и хлороформ собирается на дне пробирки.



В пробирке с формиатом аммония ощущается запах аммиака, который усиливается при нагревании.



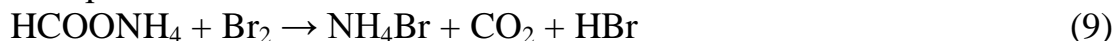
При нагревании остальных пробирок только в одной появляется запах аммиака. При нагревании ацетамида с водным раствором щелочи идет гидролиз амидной группы, образуется соль карбоновой кислоты и выделяется аммиак.



3. У нас осталось четыре пробирки с неопределенными веществами (глюкоза, ксилит, формиат натрия и ацетат натрия). Используя реакцию с бромной водой, можно обнаружить формиат натрия и глюкозу (методика в пункте 1б). Бромная вода обесцвечивается в пробирке с формиатом натрия.



Уже определенный по реакции со щелочью формиат аммония также легко окисляется бромной водой.



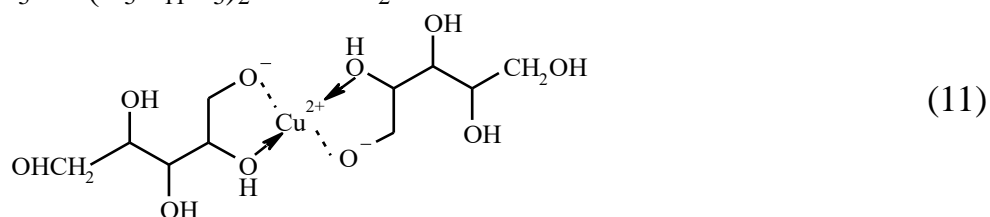
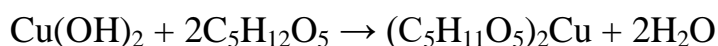
Нагреем оставшиеся три пробирки. В одной из пробирок раствор становится бесцветным. В этой пробирке находится глюкоза. Поскольку глюкоза в растворе находится в основном в циклической форме, а содержание открытой формы составляет менее 0,03%, окисление альдегидной группы протекает при нагревании.



4. Осталось две пробирки с неопределенными веществами (ксилит и ацетат натрия). Для того, чтобы обнаружить ксилит, можно провести качественную реакцию многоатомных спиртов с свежеприготовленным осадком гидроксида меди(II).

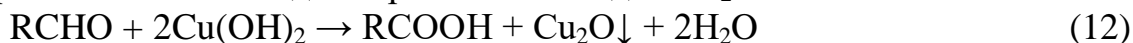
Внести в пробирку шпателем небольшое количество определяемого вещества, прилить ~ 1 мл воды. В другую пробирку налить ~ 1 мл сульфата меди и добавить ~ 2 мл щелочи. К образовавшемуся осадку прилить раствор из первой пробирки.

При проведении этого эксперимента в одной из пробирок наблюдается растворение студенистого осадка и образование тёмно-синего раствора. В этой пробирке находится ксилит.



Следовательно, во второй пробирке находится ацетат натрия.

Глюкоза также реагирует с гидроксидом меди, образуя тёмно-синий раствор (свойство многоатомных спиртов). При нагревании пробирки окраска раствора исчезает и выпадает оранжевый осадок Cu_2O .



	NaHCO_3	NaOH	$\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}(\text{OH})_2$
Янтарная кислота	растворение $\text{CO}_2 \uparrow$ реакция 1		—	—
Винная кислота	растворение $\text{CO}_2 \uparrow$ реакция 1			растворение осадка, тёмно-синий раствор реакция 4
Фумаровая кислота	растворение $\text{CO}_2 \uparrow$ реакция 1		обесцвечивание реакция 3	
Салициловая кислота	растворение $\text{CO}_2 \uparrow$ реакция 1		Белый осадок реакция 2	
Хлоральгидрат	—	Выделение хлороформа реакция 5		
Ксилит	—			тёмно-синий раствор, при нагревании не меняет цвет реакция 11

	NaHCO_3	NaOH	$\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}(\text{OH})_2$
Глюкоза	—		обесцвечивание при нагревании реакция 10	тёмно-синий раствор реакция 11 , при нагревании выпадает оранжевый осадок реакция 12
Ацетамид	—	при нагревании запах аммиака реакция 7		
Ацетат натрия	—	—		
Формиат натрия	—	—	обесцвечивание реакция 8	
Формиат аммония	—	запах аммиака, при нагревании усиливается реакция 6	обесцвечивание реакция 9	

Система оценивания:

1	структурные формулы $7 \times 0,1 + 2 \times 0,4 + 2 \times 0,5$	2,5 балла
2	определение веществ с хиральными центрами по 1 баллу	3 балла
3	определение хиральных и ахиральных молекул по 1 баллу	3 балла
4	план определения	4 балла
5	определение веществ по 2,5 балла	27,5 баллов
6	уравнения реакций, подтверждающие определение вещества по 1 баллу	10 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.