

## СОДЕРЖАНИЕ

Неорганическая химия	2
Физическая химия	7
Органическая химия	13
Химия и жизнь	18

### Дорогие участники!

**Во второй теоретический тур включены четыре блока задач: «Неорганическая химия», «Органическая химия», «Физическая химия» и «Химия и жизнь». Каждая задача оценивается в 25 баллов. В Ваш актив будут зачтены *четыре (4) решённые Вами задачи с максимальным результатом*. Обязательное условие:**

**участники из 9 классов выбирают задачи не менее, чем из *двух (2)* различных блоков,**

**участники из 10 классов выбирают задачи не менее, чем из *трёх (3)* различных блоков,**

**участники из 11 классов выбирают задачи не менее, чем из *четырёх (4)* различных блоков.**

**Желаем удачи!**

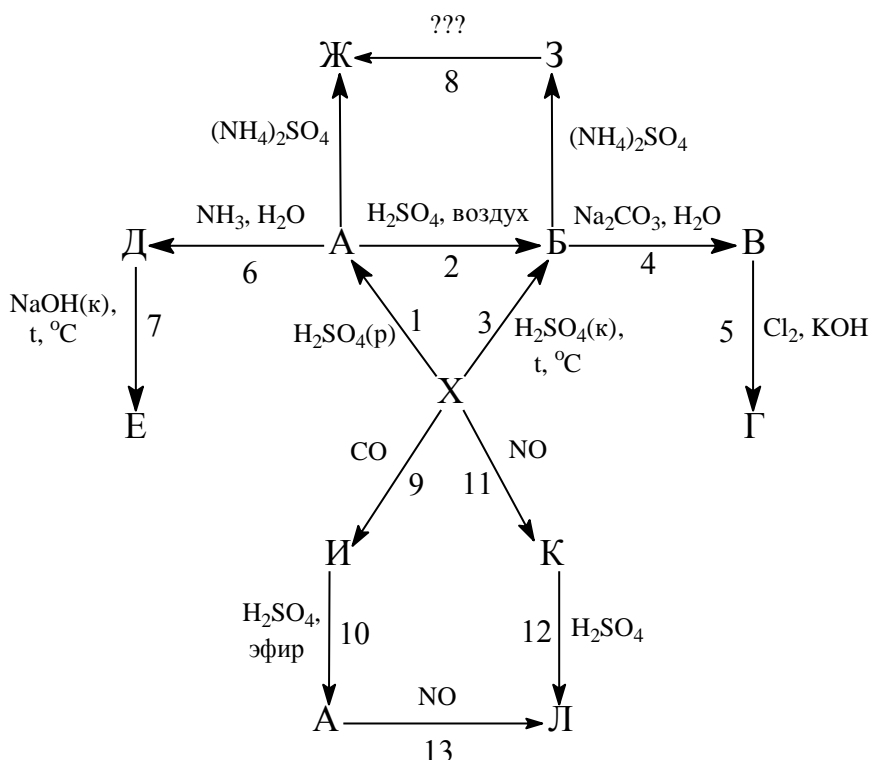
## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

## Задача Н-1

«При рати X дорожке золота».

Толковый словарь живого великорусского языка В. И. Даля.

Металл X используется человеком с глубокой древности. Многочисленные художественные изделия из этого металла, изготовленные еще в средние века, сохранились и до наших дней, не потеряв своей функциональной привлекательности. В современной технике значение металла X определяется не только его широким распространением в природе, но и сочетанием весьма ценных свойств. Он пластичен, легко куется как в холодном, так и нагретом состоянии, поддается прокатке, штамповке и волочению. В чистом виде X из-за его низкой прочности практически не используется, зато на долю его сплавов приходится существенно больше половины всей мировой металлической продукции.



Несмотря на то, что при комнатной температуре X не растворяется в концентрированных азотной и серной кислотах, химическую активность этого металла обычно характеризуют словом «умеренная» или «средняя». В самом деле, ведь в разбавленной серной кислоте X растворяется, образуя раствор вещества А (реакция [1] на схеме). Вещество А не отличается особой устойчивостью в полученном растворе; при его длительном хранении на воздухе получается раствор вещества Б [2], которое также можно было бы получить, растворяя X в горячей концентрированной серной кислоте [3].

При обработке раствора Б карбонатом натрия выпадает бурый осадок вещества В [4]. Пропуская хлор через его взвесь в крепком растворе калиевой щелочи, В можно превратить в красно-фиолетовое вещество Г [5], которое является таким сильным окислителем, что без труда окисляет аммиак при комнатной температуре. В сильнощелочном растворе Г сохраняется продолжительное время, но вот в кислой или даже нейтральной среде быстро восстанавливается, окисляя воду.

При обработке раствора А водным раствором аммиака образуется белый осадок соединения Д [6]. Если кипятить этот осадок в 50 %-м растворе  $\text{NaOH}$ , то Д частично

растворяется [7], а из полученного раствора можно выделить сине-зеленые кристаллы **Е**. Реакцию [7] обычно проводят в присутствии металлических опилок **Х**.

При добавлении к растворам **А** и **Б** сульфата аммония и охлаждении растворов до 0 °С выпадают устойчивые на воздухе кристаллы солей **Ж** и **З** соответственно.

1. Определите металл **Х**. Приведите два примера названий художественных изделий, о которых говорится в тексте задачи.

2. Напишите уравнения реакций [1] – [7]. Зачем нужно присутствие **Х** в реакции [7]?

3. Напишите уравнения реакций **Г** с аммиаком и водой. Почему вещество **Г** более устойчиво в щелочном растворе, чем в кислом или нейтральном?

4. Установите точные составы кристаллов **Е**, **Ж** и **З**. Известно, что **Е** содержит 27,12 % **Х**, а в состав **Ж** входит 27,55 % кристаллизационной воды. Навеска **З** массой 7,233 г выделяет 0,336 л газа (н.у.) в реакции с избытком щелочи, а из образующегося в этой реакции осадка может быть получено 0,838 г **Х**.

5. Вещества **Ж** и **З** известны с давних пор и имеют свои собственные, не номенклатурные названия. Приведите эти названия и предложите рациональную методику получения **Ж** из **З** (реакция [8]).

Мелко раздробленное вещество **Х** при комнатной температуре и высоком давлении реагирует с окисью углерода [9], образуя бледно-желтую жидкость **И** с высоким коэффициентом преломления (молекула **И** содержит один атом **Х** и подчиняется правилу 18 электронов). В эфирном растворе **И** вступает в реакцию с серной кислотой с образованием соединения **А** [10].

Вещество **К** (31,75 % **Х**) впервые было получено Маншо в 1929 году в виде черных кристаллических игл при нагревании до 45 °С соединения **И** в автоклавах в атмосфере окиси азота. В настоящее время известно, что **К** также можно получить обработкой металлической губки **Х** окисью азота при повышенном давлении [11]. Разбавленной серной кислотой **К** разлагается [12] с образованием раствора соединения **Л**. Раствор того же соединения получается при пропускании окиси азота через раствор вещества **А** [13]. Эта реакция известна как «проба бурого (коричневого) кольца» и используется в качественном анализе благодаря интенсивному бурому цвету **Л**, связанному с переносом заряда. **К** очень реакционноспособно и реагирует со многими веществами с образованием различных низковалентных и кластерных соединений **Х**. Например, в реакции **К** с гидросульфидом калия образуется черная соль Руссена (39,28 % **Х**, 16,91 % S, 17,24 % N, 6,88 % K), обладающая бактерицидными и вазолидацивными (снижение кровяного давления) свойствами.

6. Установите составы веществ **И**, **К** и черной соли Руссена.

7. Напишите уравнения реакций [9] – [13].

### Задача Н-2

Кислая соль **Х** содержит 37.10 % одновалентного металла **У**, информация о некоторых превращениях **Х**, происходящих при нагревании, в том числе с участием других веществ, представлена в таблице:

Реагенты	только <b>X</b>	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{X}$	$\text{SiO}_2 + \text{X}$	$\text{PCl}_5 + \text{X}$	$\text{SO}_3 + \text{X}$
Количество продуктов	2	2	3	3	2
Основной продукт	<b>P</b>	<b>Q</b>	<b>R</b>	<b>S</b>	<b>T</b>
$\omega(\text{Y})$ , в основном продукте, %	54.76	32.85	24.47	13.69	18.85
Количество элементов в основном продукте	2 элемента	3 элемента	3 элемента	3 элемента	4 элемента

1. Установите состав веществ **X** и **Y** и всех продуктов(**P-T**).
2. Составьте уравнения реакций, указанных в таблице.
3. Какое строение имеет анион соли **X**?

### Задача Н-3

Известно, что многие органические соединения имеют широко варьирующее соотношение  $C \div H, C \div Cl$  и т. п. В неорганической химии также известны примеры, когда два элемента (**X, Y**) или даже три (**X, Y, Z**) образуют достаточно широкий набор соединений с разным соотношением  $\frac{X}{Y}$  и (или)  $\frac{X}{Z}$ .

Например, при добавлении газообразного простого вещества **X<sub>2</sub>**, образованного элементом **X**, к раствору NaOH при 0 °С, образуется «раствор **B**» (реакция 1), который может реагировать с бинарным веществом **C**, образованным элементами **Y** и **Z**. В зависимости от условий в реакции между «раствором **B**» и **C** получают различные продукты, которые могут содержать один, два или все три элемента **X, Y, Z**.

**1.** «Раствор **B**» и раствор вещества **C** подкисляют (реакции 2а,б) и смешивают при небольшом охлаждении (реакция 2в). Экстракция смеси четыреххлористым углеродом позволяет получить раствор бинарного соединения **G**, состоящего из элементов **X** и **Y**. Содержание элемента **X** составляет 88,4 % по массе.

**2.** Смешивают охлажденные до 0 °С «раствор **B**» и раствор вещества **C**, после чего из колбы при пониженном давлении (15–20 мм. рт. ст.) отгоняют содержимое при 40–45 °С в приемник с диэтиловым эфиром, получая после отделения воды эфирный раствор соединения **D**, содержащего 68,9 % элемента **X** (реакция 3)

3. К раствору вещества **С** добавляют желатины, а затем «раствор **В**», быстро нагревают смесь до кипения, упаривают до трети первоначального объема, охлаждают. При недостатке «раствора **В**» образуется бинарное соединение **Е** (реакция 4), которое при действии избытка «раствора **В**» разлагается с выделением простого вещества **Y<sub>2</sub>** (реакция 5)

Вещество **Е** при взаимодействии с  $\text{CuCl}_2$  превращается сначала в малоустойчивое бинарное соединение **К** (реакция 6) и далее в **Y<sub>2</sub>** (реакция 7). Окисление **Е** в **К** и **К** в **Y<sub>2</sub>**, сопровождается образованием в качестве побочного продукта соединения **Н** образованного элементами **Z** и **X**. Получение **С** из **Y<sub>2</sub>** и **Z<sub>2</sub>** является важным промышленным процессом (реакция 8). Вещества **С**, **Е** и **К** образованы элементами **Y** и **Z**, но вещества **Е** и **К** нельзя получить прямой реакцией **Y<sub>2</sub>** с какими-либо реагентами.

Соединение **D** – бесцветная маслянистая жидкость, под действием влаги при низкой температуре (до 10 °С) разлагается с образованием вещества **С** (реакция 9).

1. Установите элементы **X**, **Y**, **Z**, вещества **С** – **К**. Приведите качественный состав «раствора **В**».

2. Напишите уравнения обсуждаемых реакций (11)

#### Задача Н-4

Белое кристаллическое вещество **X** массой 6,38 г прокалили в атмосфере азота при 360 °С (реакция 1). Образовалась смесь газов  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$ , имеющая плотность 2,902 г/л при н. у. Твёрдый остаток после прокаливания **X<sub>1</sub>** массой 2,4800 г перенесли в мерную колбу объёмом 500,00 мл и растворили в воде (реакция 2). На титрование аликвоты 10,00 мл этого раствора ушло 16,00 мл 0,1000 М раствора соляной кислоты (реакция 3). Газовую смесь  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$  разделили на две равные части. Одну пропустили над раскалёнными медными стружками (реакция 4), при этом на выходе из реакционной трубки получили газ  $\Gamma_1$  объёмом 0,224 л. Вторую часть газовой смеси подвергли действию тихого электрического разряда (реакция 5). Плотность смеси увеличилась до 3,109 г/л.

1. Установите формулу вещества **X**, дайте ему название.
2. Определите вещества **X<sub>1</sub>**,  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$ . Напишите уравнения реакций 1–5.
3. Напишите уравнение реакции (реакция 6), происходящей при пропускании газовой смеси, полученной в реакции 5 через раствор **KI**. Как изменится плотность и объём газовой смеси?
4. Вещество **X** разлагается раствором соляной кислоты с получением газа  $\Gamma_2$  (реакция 7) и концентрированной серной кислотой с получением газа  $\Gamma_3$  (реакция 8).
5. Рассчитайте константу равновесия процесса 5, происходившего под действием электрического тока.

### Задача Н-5

Распространенный минерал **X** (... обманка) используется для получения серебристого металла **A**. Обжиг ... обманки (**X**) (реакция 1) приводит к образованию газа **B**, в составе которого массовые доли элементов одинаковы ( $\pm 0.2\%$ ). Взаимодействие водной суспензии металла **A** с **B** при комнатной температуре приводит к образованию соли **B** (реакция 2), в состав которой входят три элемента в почти равных массовых долях ( $\pm 1\%$ ).

Соль **B** проявляет свойства сильнейшего восстановителя. Окисление твердой соли кислородом воздуха во влажной атмосфере приводит сначала к образованию средней соли **G** (массовая доля кислорода  $\omega(O)=38.3\%$ ) (реакция 3), которая легко отщепляет газ **B**, превращаясь в нерастворимую соль **D**. (реакция 4)

В отсутствие окислителей соль **B** легко диспропорционирует:

а) при нагревании или хранении в присутствии влаги соль **B** сначала образует вещество **B**, соль **D**; и среднюю соль **E** (реакция 5). Затем соль **E** постепенно превращается в вещество **X**, темнея за счет выделения простого вещества, входящего в состав **X**. (реакция 6)

б) при обработке **B** гидроксидом натрия, кроме **X** образуется соль **Ж**, образованная металлом **A**. (реакция 7)

1. Определите вещества **X**, **A–Ж**, о которых идет речь в условии задачи.

2. Напишите уравнения всех упомянутых реакций (всего 7)

3. В аналитической химии для обнаружения ионов тяжелых металлов используют соль **Y**, в состав которой входит катион натрия и такой же анион, как и в соли **B**. В результате реакции появляется черный осадок и выделяется газ **B**. Составьте уравнения реакций взаимодействия соли **Y** с  $Pb(NO_3)_2$  и  $Bi(NO_3)_3$ .

4. Дайте полное название минерала **X**.

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

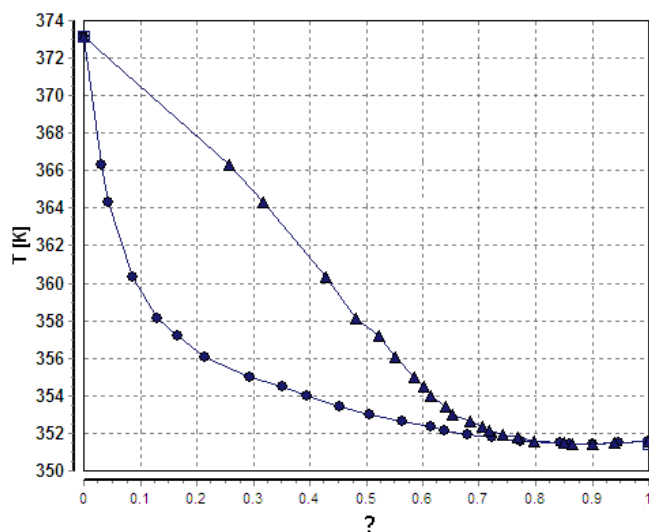
### Задача ФХ-1

#### Свойства широко известного раствора

Д. И. Менделеев подробно изучал свойства растворов этанола, в частности зависимость плотности от состава. Один из таких растворов имел плотность  $0.943 \text{ г/см}^3$  и содержал 34.5 % этанола по массе.

1. Рассчитайте объёмную и мольную долю этанола в этом растворе.
2. На сколько процентов уменьшается объём при приготовлении такого раствора из чистых компонентов?

На рисунке приведены графики зависимости температуры кипения растворов этанола в воде от состава жидкой и газовой фазы при давлении 1 атм. Указанный выше раствор закипает при  $84^\circ\text{C}$ .

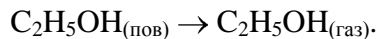


3. а) Какая величина и для какого вещества отложена по оси абсцисс на этом графике?

б) Какая кривая (верхняя или нижняя) соответствует составу жидкости, а какая — составу равновесного с ней газа? Объясните.

4. Как будет меняться температура раствора при продолжительном кипении? Кратко мотивируйте ответ.

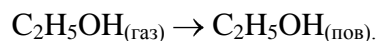
Приведённый выше график описывает равновесную систему. Однако, если раствор этанола в воде находится в открытом сосуде, он будет испаряться необратимо даже при комнатной температуре. Испарение происходит с поверхности раствора, и его можно рассматривать как гетерогенную химическую реакцию:



Скорость гетерогенной реакции пропорциональна доле поверхности, занятой молекулами вещества; коэффициент пропорциональности (константа скорости) при комнатной температуре (25 °С) равен  $1.7 \cdot 10^{-3}$  моль·м<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>. Молекула этанола занимает на поверхности раствора в два раза большую площадь, чем молекула воды.

5. Сколько молекул этанола испаряется с одного квадратного миллиметра поверхности описанного выше раствора за одну секунду?

6. При наличии паров этанола над раствором начинается обратный процесс – конденсация из объёма на поверхность раствора:



Константа скорости этого процесса при 25 °С равна  $6.2 \cdot 10^{-4}$  м·с<sup>-1</sup>. Если воздух насыщен этанолом, скорость испарения равна скорости конденсации. Рассчитайте равновесную концентрацию этанола в воздухе (моль/л) и давление насыщенных паров этанола (кПа) над раствором.

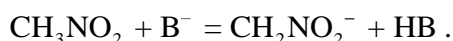
Дополнительная информация:

При 25 °С плотность этанола 0.789 г/см<sup>3</sup>, плотность воды 0.997 г/см<sup>3</sup>.

## Задача ФХ-2

### Свойства карбанионов

Под действием сильных оснований в неводных средах связи С–Н в органических молекулах могут разрываться с образованием карбанионов. Например, нитрометан  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  под действием основания образует анион  $\text{CH}_2\text{NO}_2^-$ :





Способность связи к образованию карбаниона можно охарактеризовать константой кислотности  $K_a$ , представляющей собой константу равновесия процесса диссоциации, например:



$$K_a = \frac{[\text{CH}_2\text{NO}_2^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{NO}_2]}.$$

1. Рассчитайте значение  $pK_a$  нитрометана, если в растворе, содержащем 0,1 М нитрометана и 0,1 М фенолята натрия в диметилсульфоксиде, 71,5 % нитрометана находится в виде аниона.  $pK_a$  фенола в диметилсульфоксиде 18,0 ( $pK_a = -\lg K_a$ ).

Значение константы кислотности связи С–Н тем выше, чем устойчивее образующийся при её диссоциации карбанион а, на устойчивость карбаниона влияют заместители при отрицательно заряженном атоме углерода.

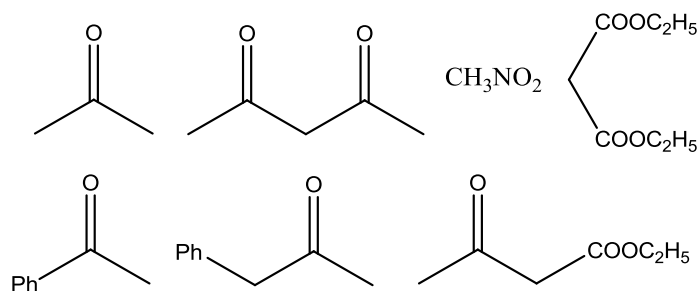
2. Какие два принципиально различных эффекта, связанных с влиянием заместителей, могут привести к повышению устойчивости карбаниона? Приведите по одному примеру влияния каждого из этих эффектов.

3. Структуру аниона  $\text{CH}_2\text{NO}_2^-$  можно представить тремя различными способами, отличающимися только распределением электронной плотности. Нарисуйте эти три структуры.

По способности повышать устойчивость карбанионов функциональные группы можно расположить в следующем порядке:  $\text{NO}_2 > \text{C}=\text{O} > \text{COOC}_2\text{H}_5 > \text{Ph}$ .

4. Установите, какой из следующих молекул соответствует каждое из нижеуказанных значений  $pK_a$ . В каждой структуре укажите атом углерода, от которого будет преимущественно отщепляться протон.

Молекулы:



Значения  $pK_a$ : 13,3; 14,2; 16,4; 17,2; 19,9; 24,7; 26,5.

(В решении приведите таблицу, в одном столбце которой указаны молекулы, в другом – соответствующие им значения  $pK_a$ ).

5. Изучение кислотно-основных равновесий в диметилсульфоксиде не позволяет определить величину  $pK_a$ , если она выше 33. Почему?

Большинство углеводородов имеет намного более высокие значения  $pK_a$ . Их можно определить, например, в растворах в диметилформамиде.

6. Установите, какой из следующих молекул соответствует каждое из нижеуказанных значений  $pK_a$  в диметилформамиде.

Молекулы: метан, этан, пропен, циклопентан, дифенилметан, трифенилметан.

Значения  $pK_a$ : 51; 49; 48; 38; 31; 29.

(В решении приведите таблицу, в одном столбце которой указаны молекулы, в другом – соответствующие им значения  $pK_a$ ).

### Задача ФХ-3

#### Колебания молекул

Молекулы поглощают инфракрасное излучение с частотой, равной частоте колебаний атомов относительно их равновесного положения. Основная частота колебаний  $\nu$  двухатомной молекулы, состоящей из атомов с массами  $m_1$  и  $m_2$ , описывается формулой:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}},$$

где  $\mu$  – приведённая масса, равная

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}.$$

Величина  $k$  представляет собой силовую константу связи и индивидуальна для каждой пары атомов. На практике частота колебаний обычно выражается не в герцах, а в обратных сантиметрах. Пересчёт между этими единицами осуществляется согласно формуле

$$\nu/\text{см}^{-1} = \frac{\nu/\text{Гц}}{c/(\text{см} \cdot \text{с}^{-1})}, \text{ где } c \text{ – скорость света.}$$

**1.** Определите основную частоту колебаний молекулы CO в Гц и  $\text{см}^{-1}$ , если её силовая константа связи составляет  $1900 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$ .

**2.** Две двухатомные молекулы **X** и **Y**, составленные из атомов стабильных изотопов одного и того же элемента, имеют основные частоты колебаний  $3817 \text{ см}^{-1}$  (**X**) и  $3119 \text{ см}^{-1}$  (**Y**). Определите, какие изотопы входят в состав каждой из этих молекул, считая, что силовые константы связей в них одинаковы.

В таблице приведены частоты колебаний и силовые константы различных двухатомных молекул, составленных из атомов элементов **A**, **B** и **C**. В состав молекул входит только один из природных изотопов каждого элемента.

Молекула	$\nu, \text{см}^{-1}$	$k, \text{Н} \cdot \text{м}^{-1}$
<b>AB</b>	417.0	230.6
<b>BC</b>	793.2	456.7
<b>AC</b>	619.5	330.2

**3.** Определите, какие элементы обозначены буквами **A**, **B**, **C** и какие изотопы этих элементов были взяты.

Инфракрасным (ИК-) излучением называется электромагнитное излучение с длиной волны от 700 нм до 1 мм.

4. В каком диапазоне (в Дж) могут находиться энергии кванта ИК-излучения?

При определённых условиях поглощение инфракрасного излучения может наблюдаться не только при частоте излучения, равной основной частоте колебаний молекулы  $\nu$ , но и при всех кратных частотах  $2\nu$ ,  $3\nu$ ,  $4\nu$ , ... (эти частоты называются обертонами).

5. Какое максимальное число обертонов может наблюдаться в пределах ИК-диапазона для молекулы водорода  $H_2$ ?

Справочная информация:

энергия кванта света  $E = h\nu$ .

Фундаментальные постоянные:

постоянная Планка  $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$  Дж·с,

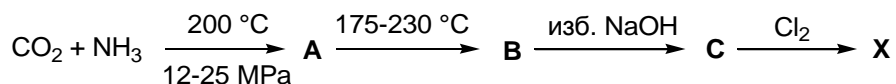
скорость света  $c = 2.998 \cdot 10^8$  м·с<sup>-1</sup>,

постоянная Авогадро  $N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>.

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

## Задача О-1

Активным компонентом чистящего средства «Комет с хлоринолом» является вещество **X**, содержащее 32,2 % хлора. Его получают следующим образом:



Соединение **B** проявляет слабые кислотные свойства; константы ионизации  $K_1 = 6,3 \times 10^{-7}$ ;  $K_2 = 7,8 \times 10^{-11}$ ;  $K_3 = 3,2 \times 10^{-14}$ . Оно может быть очищено перекристаллизацией из водного раствора; при этом выделяется кристаллогидрат **D**, содержащий 21,8 % углерода, 25,5 % азота, 4,2 % водорода и кислород. При действии избытка хлора на вещество **C** образуется вещество **Y**, которое содержит 45,8 % хлора и используется как дезинфицирующее средство в бассейнах.

1. Напишите структурные формулы веществ **A-C**, **X**, **Y**. Укажите состав кристаллогидрата **D**. Ответ подтвердите расчетами.

Превращение **A** в **B** было осуществлено в разных условиях тремя великими учеными 19 века. Вёлер получил **B** нагреванием **A**, Вюрц – взаимодействием **A** с хлором, а Шифф – с фосгеном ( $\text{COCl}_2$ ).

2. Напишите уравнения этих реакций.

Вещество **Y** также нашло применение в органическом синтезе как мягкий хлорирующий агент. Например, под действием **Y** при комнатной температуре циклогексиламин превращается в соединение **E**, содержащее 42,2 % хлора, хотя три(циклогексил)амин в этих условиях не реагирует. Когда **Y** взаимодействует с циклогексиламином при нагревании, вместо вещества **E** выделяется соединение **F**, содержащее 27,0 % хлора.

3. Напишите структурные формулы **E** и **F**.

При реакции **Y** с фенилаланином (2-амино-3-фенилпропановой кислотой) в щелочной среде с количественным выходом образуется вещество **G**, не содержащее хлора.

4. Напишите структурную формулу **G**.

Веществу **Y** некоторое время по ошибке приписывали формулу вещества **Z**, содержащего 57,7 % хлора. Было показано, что при обработке **Z** избытком метилата натрия образуется соединение **H**, которое можно получить также реакцией метилиодида с серебряной солью соединения **B**.

5. Напишите структурные формулы **Z** и **H**.

### Задача О-2

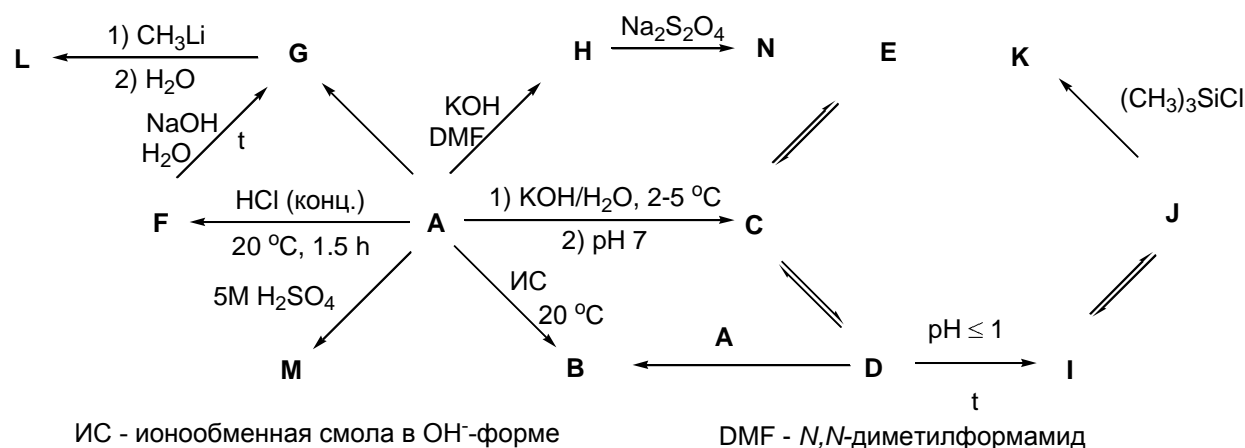
*Что хитро, то и просто*

#### **Народная поговорка**

*Альдольная конденсация* — одна из старейших реакций в органическом синтезе, которая и сейчас широко используется в лаборатории и промышленности. Ее открыл немецкий химик Шарль-Адольф Вюрц, который в 1872 году при обработке уксусного альдегида разбавленным раствором щелочи получил β-оксимасляный альдегид (альдоль, 3-гидроксипропаналь). При нагревании этого альдегида, а также при действии на уксусный альдегид кислоты или концентрированной щелочи образуется кротоновый альдегид, а процесс называют альдольно-кротоновой конденсацией.

1. Запишите уравнения реакций образования β-оксимасляного и кротонового альдегидов из уксусного альдегида.

Альдольная и альдольно-кротоновая конденсации – удобные и эффективные реакции, но иногда при попытке их проведения даже простые карбонильные соединения превращаются в удивительно сложные продукты. Ярким примером этого являются реакции карбонильного соединения **A**:



На этой схеме два превращения представляют собой альдольную конденсацию. Соединения **A-G** имеют одинаковый состав ( $\omega_{\text{C}} = 55.8\%$ ,  $\omega_{\text{H}} = 7.0\%$ ). Вещество **A** имеет запах

подгоревшего масла. Соединение **B** легко диссоциирует на соединения **A** и **C**, которое существует преимущественно в виде таутомерных форм **D** и **E**. Соединения **A-C** реагируют с  $\text{NaIO}_4$ , в то время как **F-K** нет. Из соединений, приведенных на схеме, только **K**, **L** и **N** не взаимодействуют с 2,4-динитрофенилгидразином и родственными соединениями. Соединение **C** ациклическое, **D**, **E**, **H-K** содержат один цикл, **B**, **F**, **G**, **L**, **M** – более одного цикла. Для соединения **L** имеется плоскость симметрии. Некоторые данные  $^1\text{H}$  ЯМР полученных соединений приведены в таблице; с обозначает синглет, д – дублет, т – триплет, кв – квадруплет, уш – уширенный. В спектрах  $^{13}\text{C}$  соединений **A**, **H** и **M** присутствуют 2, 4 и 6 сигналов соответственно. При смешении эквимольных количеств бесцветных **H** и **N** наблюдается темно-зеленое, почти черное окрашивание, которое пропадает при добавлении уксусной кислоты.

В-во	$^1\text{H}$
<b>A</b>	2.29 (с)
<b>B</b>	1.34 (с, 3H), 1.41 (с, 3H), 1.44 (с, 3H), 2.24 (с, 3H), 2.34 (с, 3H), 4.78 (уш. с., 1H) и два сигнала протонов группы $\text{CH}_2$ при 1.91 и 3.22
<b>D</b>	1.35 (с, 3H), 1.38 (с, 3H), 2.27 (с, 3H), 6.83 (уш. с., 1H) и два сигнала протонов группы $\text{CH}_2$ при 2.25 и 3.23 м. д.
<b>F</b>	1.38 (с), 1.64 (с), 2.23 (с) Интенсивность 1 : 1 : 1
<b>G</b>	1.28 (с, 3H), 1.39 (с, 3H), 1.43 (с, 3H), 1.55 (с, 3H), 1.58 (с, 3H), 2.49 (уш. с., 1H), и два сигнала группы $\text{CH}_2$ при 2.45 и 3.33 м. д
<b>H</b>	2.05 (с), 6.53 (с) Интенсивность 3 : 1
<b>K</b>	0.21 (с), 2.27 (с), 2.31 (с), 6.15 (с) Интенсивность 9 : 3 : 3 : 1
<b>M</b>	1.33 (с), 1.41 (с), 1.44 (с), 3.62 (уш. с.), 3.76 (уш. с.) Интенсивность 3 : 3 : 3 : 1 : 1

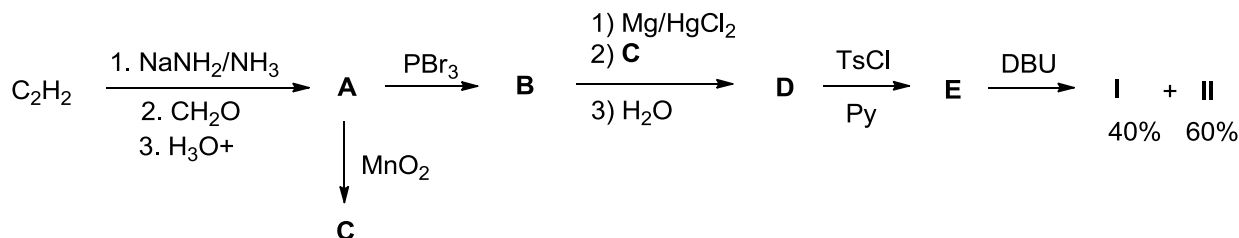
2. Напишите структурные формулы веществ **A-L**.
3. Структура соединения **M** однозначно так и не была определена. Предложите один из возможных вариантов, удовлетворяющий приведенным спектральным данным.

### Задача О-3

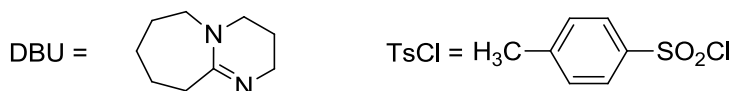
В начале 1970-х годов были обнаружены необычные реакции соединения **I** и его производных. Так, при нагревании до  $200\text{ }^\circ\text{C}$  в отсутствие растворителя  $a$  моль **I** с  $a$  моль вещества **X** образуется только  $2a$  моль углеводорода **Y**. При проведении этой реакции в растворе  $\text{CCl}_4$  наряду с **Y** образуется соединение **Z**, содержащее 48,3 % хлора, а при

нагревании **I** в присутствии метанола – соединение **Q**. Известно, что все эти реакции протекают через изомеризацию **I** в неустойчивый интермедиат **I\*** ( $E_A = 32$  ккал/моль,  $A = 1.45 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$ ).

Ниже приведена схема синтеза соединения **I** и его геометрического изомера **II**:



(DBU – сильное ненуклеофильное основание, Py – пиридин, Ts – 4-толуолсульфонил)



1. Напишите структурные формулы соединений **A–E**, **Q**, **X–Z**, **I**, **II** и интермедиата **I\***. Учтите, что **X** можно получить в одну стадию из **Y**.

Токсикологи из Стэнфордского университета недавно выступили с заявлением, что Александр Македонский был отравлен калихеамицином – продуктом жизнедеятельности бактерий *Micromonospora echinospora*, распространенных в водах Греции. В небольших дозах это соединение и его аналоги (например, неокарциноостатин) могут использоваться как антибиотики и противоопухолевые препараты. В организме эти молекулы (или продукты их метаболизма, содержащие последовательность связей, присущую молекуле **I**) превращаются в интермедиаты, аналогичные по структуре **I\***. Цитотоксическое действие этих интермедиатов основано на расщеплении двунитевой ДНК раковых (или иных, как в случае Александра Македонского) клеток.

Однако 200 °С – температура, до которой нельзя нагреть человека даже в лечебных целях. Чтобы доказать, что калихеамицин и его аналоги способны образовывать интермедиаты, аналогичные **I\***, уже при температуре человеческого тела, был синтезирован макроциклический неразветвленный углеводород **III**. Было найдено, что он превращается в бициклический углеводород **IV** через интермедиат **III\*** той же природы, что и **I\***, при проведении реакции в растворе *n*-декана уже при 37 °С, хотя реакция и протекает достаточно медленно: 90 % конверсия **III** ( $\tau_{90}$  %) достигается через 59 ч. В спектре ПМР

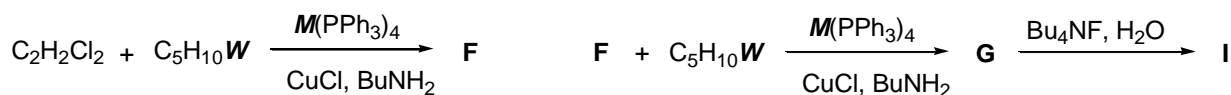


вещество **IV** имеет два триплета и мультиплет (7.4 м. д.) с соотношением интегральных интенсивностей 1 : 1 : 1.

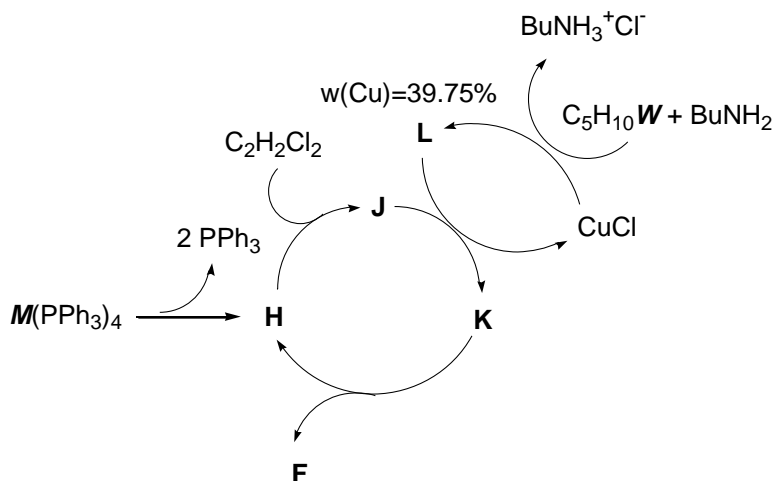
2. Напишите структурные формулы **III** и **IV**.

3. Рассчитайте константы скорости ( $\text{час}^{-1}$ )  $k_I$  и  $k_{III}$  для процессов изомеризации **I** и **III** при  $37^\circ\text{C}$ . Предложите объяснение столь существенного различия в величинах  $k_I$  и  $k_{III}$ .

Для получения производных соединения **I** обычно применяют реакции кросс-сочетания, катализируемые комплексами переходных металлов. Механизмы этих процессов принято изображать с помощью так называемых каталитических циклов. Так, само соединение **I** можно получить, используя следующую последовательность стадий:



Соответствующий каталитический цикл приведен ниже.



4. Установите элементы **W** и **M**, учитывая, что **M** – элемент из пятого периода. Напишите структурные формулы **F–H** и **J–L**.

Справочные данные:

Уравнение Аррениуса:  $k = A \cdot \exp(-E_A/RT)$

Для реакции первого порядка используют также уравнение  $k = t^{-1} \ln(C_0/C_{\text{тек}})$ .

Примите значение  $M(\text{Cu}) = 64 \text{ г/моль}$ .

## ХИМИЯ И ЖИЗНЬ

## Задача «Химия и жизнь»-1

## Синтез и свойства высокоэнергетических веществ

Вещества, обладающие высокой энергией, имеют разнообразные практические приложения – как военные, так и мирные, поэтому их получение – одна из важных задач химии. Высокоэнергетические вещества используют, в частности, для горных работ. Одно из самых известных таких веществ (Y, брутто-формула  $C_7H_5N_3O_6$ ) при быстропротекающем разложении (детонации) образует значительное количество сажи.

1. Напишите уравнение разложения вещества Y, если известно, что теплота этого процесса составляет 4.57 МДж/кг. Подтвердите уравнение термохимическим расчетом.

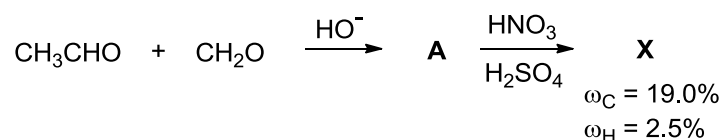
Вещество	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>(ж)</sub>	CO	NO <sub>2</sub>	NO	Y
Q <sub>обр</sub> , кДж/моль	394	286	110	-33	-99	63

(здесь и далее положительная теплота соответствует экзотермической реакции)

В начале XX-го века для улучшения детонационных свойств Y, было предложено добавлять к нему различные окислители, например, нитрат аммония. Так, аммонит, используемый для горных работ, содержит 20 % вещества Y и 80 % нитрата аммония (по массе).

2. Сколько процентов нитрата аммония (по массе) содержит его смесь с веществом Y, которая при быстропротекающем разложении полностью превращается в углекислый газ, азот и воду? Во сколько раз увеличивается объем вещества при быстром разложении такой смеси при 25 °С и нормальном давлении? Плотность смеси равна 2.0 г/см<sup>3</sup>, считайте, что вода остается в жидком состоянии.

Для инициации разложения высокоэнергетических веществ обычно используется вещество X. В промышленности его получают следующим образом:

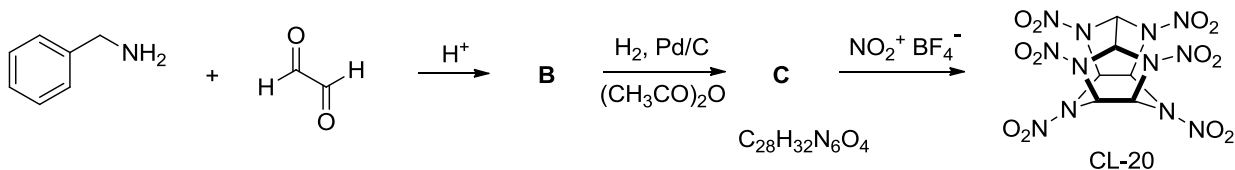


3. Напишите структурные формулы соединений A и X.

В настоящее время в горнодобывающей промышленности наиболее широко используются вещества T4 и гексанитрогексаазаизовюрцитан (CL-20). T4 получают нитрованием уротропина или взаимодействием формальдегида с аммиачной селитрой в уксусном ангидриде. Это соединение содержит 16.2 % C, 2.7 % H, 37.8 % N. В спектрах <sup>1</sup>H

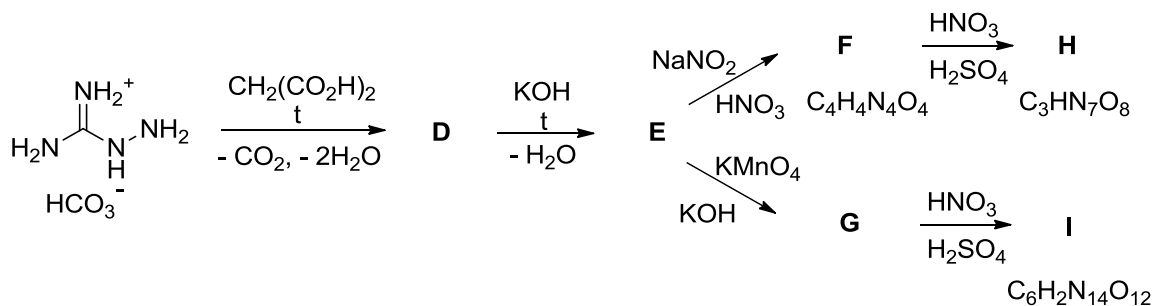
и  $^{13}\text{C}$  ЯМР вещества Т4 присутствует только по одному сигналу. При быстропотекающем разложении 1 моля Т4 образуется 100 л газов (при 163 кПа и 54 °С).

CL-20 получают следующим образом:



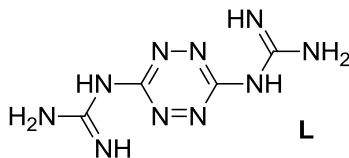
4. Напишите структурные формулы Т4 и соединений В и С.

Недавно американские ученые описали серию высокоэнергетических веществ на основе нитросодержащих гетероароматических соединений:



5. Напишите структурные формулы соединений D-I.

Для улучшения устойчивости H и I к внешним воздействиям эти соединения перевели в соли J and K при обработке, соответственно, одним и двумя эквивалентами 3,6-дигуанидино-1,2,4,5-тетразина (L), после чего изучили некоторые свойства I-K.



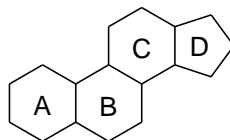
Вещество	Плотность $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Теплота образования $Q_{\text{обр}}$ , кДж/моль
I	1.83	-555
J·1/2 H <sub>2</sub> O	1.81	-626
K·2H <sub>2</sub> O	1.94	-1630

6. Для того чтобы разогнать метеорологическую ракету массой 1 т до начальной скорости 2 км/с, потребовалось 220 дм<sup>3</sup> **одного** из вышеприведенных веществ (**I**, **J**, или **K**). Определите, какое из этих веществ использовали. Примите, что вещества сгорают до углекислого газа, азота и воды, и половина теплоты сгорания преобразуется в кинетическую энергию.

(Кинетическая энергия:  $E_{\text{кин}} = mV^2 / 2$ )

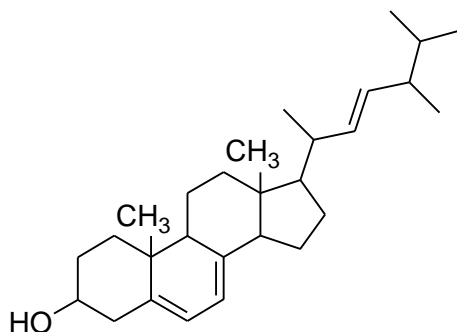
### Задача «Химия и жизнь»-2

Стероиды – широко распространенные в природе соединения. Все они в своей структуре содержат систему из четырех колец, которые принято обозначать буквами А, В, С и D.



Общая формула стероидов

На следующем рисунке для примера приведена формула эргостерина, стероида дрожжей и грибов:



Эргостерин

В организме человека важное место среди стероидов занимают стерины (стеролы), т.е. алициклические спирты, относящиеся к классу стероидов. Самый главный представитель стеролов человека – холестерин (**X**), образуется из ланостерина и является важной

составной частью биологических мембран, а также исходным веществом для получения гормонов, желчных кислот и витамина D.

Один из этапов биосинтеза холестерина включает образование сквалена (**A**) – симметричного ациклического углеводорода класса полиенов. Известно, что озонирование **A** с последующей восстановительной обработкой происходит в соответствии со схемой:



1. Сколько двойных связей содержит молекула **A**? Напишите общую формулу класса полиенов, к которому принадлежит **A**.

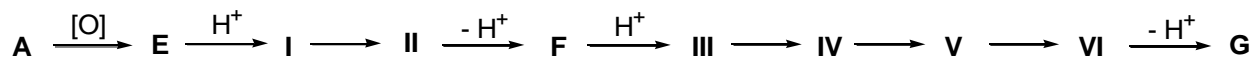
Проведение качественных реакций позволило получить следующие результаты: продукты **C** и **D** дают йодоформную пробу, а **B** и **D** – реакцию серебряного зеркала, причем масса выделившегося серебра для реакции с участием **B** в 2 раза больше, чем в случае с **D**. Элементный состав соединений приведен в таблице:

Вещество	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
$\omega(\text{C}), \%$	87.8	55.81	62.07	60
$\omega(\text{H}), \%$	12.2	6.98	10.34	8

2. Напишите структурные формулы **A** – **D**, учитывая, что: *a*) все продукты озонирования содержат неразветвленный углеродный скелет; *b*) **A** является самым стабильным геометрическим изомером этой формулы; *c*) все двойные связи в **A** имеют одинаковую степень замещенности.

3. Покажите близость сквалена к холестерину, написав его структурную формулу таким образом, чтобы она стала похожей на формулу стероидов.

Биологическим предшественником холестерина является ланостерин **G**, который в организме образуется из сквален-2,3-оксида (**E**) согласно следующей цепочке превращений:



где **I–VI** – третичные карбокатионы, **I** → **II** – тандемная циклизация с образованием стероидной системы; **IV** → **V** и **V** → **VI** – миграция  $\text{CH}_3$ ; а отщепление  $\text{H}^+$  протекает в соответствии с правилом Зайцева.

4. Напишите структурные формулы **E**, **G**, **I–VI**. Используйте структуру **A** в конформации, похожей на стероидную систему.

5. а) Поскольку холестерин входит в состав биологических мембран, он должен быть амфифильный, или дифильный, то есть состоять из гидрофобной и гидрофильной частей. Какая часть молекулы холестерина является гидрофильной?

б) Температура плавления холестерина 148–150 °С, и, в отличие от большинства липидов, входящих в состав мембран, холестерин твердый при температуре тела. Как изменяется проницаемость мембран с увеличением содержания в них холестерина?

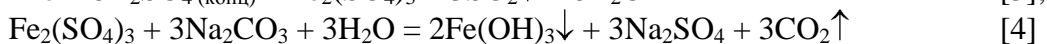
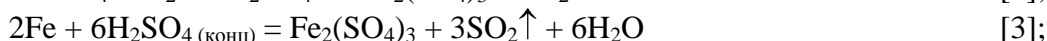
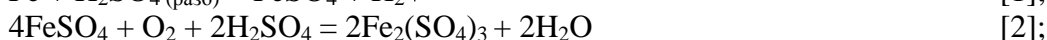
## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

## Задача Н-1 (авторы А. М. Зима, В. А. Емельянов).

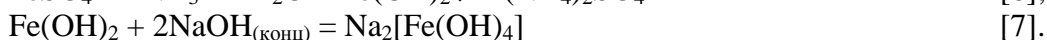
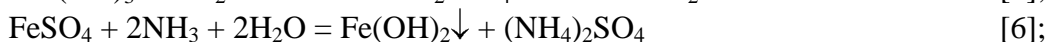
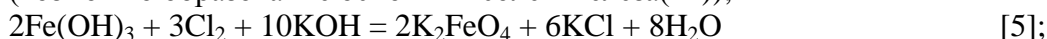
1. Физические свойства металла, его широкое распространение в природе и наличие более чем в половине мировой металлической продукции – все это позволяет однозначно утверждать, что металл **X** – это железо. Химические свойства, т.е. пассивация в концентрированной и растворение в разбавленной серной кислоте, наличие трех степеней окисления, цветовая гамма образуемых соединений и др. подтверждают сделанный выбор.

Искусство художественнойковки железа известно с древнейших времен, но наиболее высокого уровня оно достигло в Средние века. Вручную отковывались ограды, решетки, ворота, инструменты, флюгера, детали сельскохозяйственных орудий, дверей и сундуков, светильники, замки, ручное и огнестрельное оружие, доспехи, часы и другие изделия всевозможных форм и размеров, часто с тончайшими деталями. Кованые изделия украшались насечкой, просечным или рельефным узором, расплюснутыми в тончайший слой листами сусального золота и бронзовой потали (имитация сусального золота).

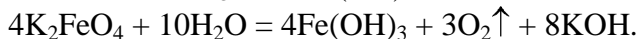
## 2. Уравнения реакций:



(возможно образование основных солей железа(III));



Реакцию [7] проводят в присутствии железных опилок, чтобы создать восстановительную среду и предотвратить окисление Fe(II) в Fe(III).

3. Уравнения реакций  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  с аммиаком и водой:

Феррат калия более устойчив в щелочном растворе, так как ионы  $\text{H}^+$  оказывают сильное поляризующее действие на феррат-анион. Связь Fe–O деформируется и ослабляется, что приводит к разрушению аниона.

4. По способу получения вещество **E** представляет собой гидроксокомплекс железа(II), возможно, содержащий кристаллизационную воду, т.е. комплекс состава  $\text{Na}_x[\text{Fe}(\text{OH})_{2+x}] \cdot y\text{H}_2\text{O}$ . Исходя из содержания железа, рассчитаем молярную массу **E**:  $M = 55,85 / 0,2712 = 205,94$  г/моль, из которых 55,85 приходится на железо. Вычитая эту величину, получим 150,09 г/моль, приходящихся на  $x$  молей Na,  $(2 + x)$  молей OH и  $y$  молей  $\text{H}_2\text{O}$ . Решая полученное уравнение в целых числах, с хорошей точностью получаем  $x = 2$ ,  $y = 2$ . Таким образом, **E** –  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Опять же по способу получения **Ж** и **З** – двойные соли. Соль **Ж** должна иметь состав  $x(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot y\text{FeSO}_4 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ . Тогда ее молярная масса составляет  $132,1x + 151,9y + 18z$ . Составим таблицу с расчетом молярной массы ( $18z / 0,2755$ ) для разных  $z$ :

$z$	1	2	3	4	5	6
$M$	65,3	130,7	196	261,3	326,7	392,0
$M - 18z$	47,3	94,6	142	189,3	236,7	284
$x; y$	–	–	–	–	–	1; 1

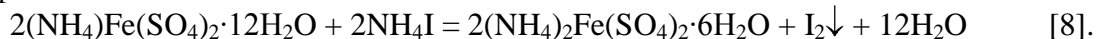
Получаем, что **Ж** –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Газ, выделяющийся в реакции **З** со щелочью, – аммиак. Его получилось  $0,336 / 22,4 = 0,015$  моля. Железа из осадка можно получить  $0,838 / 55,85 = 0,015$  моля, следовательно,

двойная соль **З** имеет состав  $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Ее молярная масса составит  $7,233 / 0,015 = 482,2$ , откуда  $x = 12$ , а состав **З** –  $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

**5.** Названия: **Ж** –  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – соль Мора (шённит железо-аммонийный);  
**З** –  $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  – квасцы железоаммонийные.

Для получения **Ж** из **З** требуется восстановитель и дополнительное количество ионов аммония. Можно обойтись одним реагентом, сочетающим оба свойства, например иодидом или сульфидом аммония:



Образующиеся иод или серу легко отфильтровать. Еще один способ, позволяющий получить большой выход соли Мора из квасцов, может быть подсказан условием реакции [7], которую проводят в присутствии железных опилок. В качестве восстановителя возьмем железные опилки и добавим к смеси стехиометрическое количество сульфата аммония:

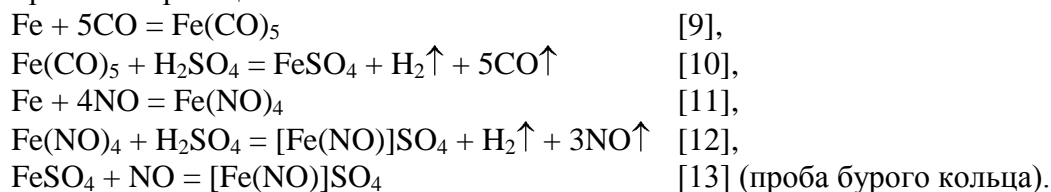


**6.** Переходные металлы с окисью углерода образуют разнообразные карбонилы  $\text{M}_n(\text{CO})_m$ . По условию, молекула **И** содержит один атом Fe и подчиняется правилу 18 электронов. У железа 8 валентных электронов ( $[\text{Ar}]3d^64s^2$ ), каждая из молекул CO предоставляет 2 электрона для образования ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму. Следовательно, количество присоединенных к атому железа молекул CO будет равно  $(18 - 8) / 2 = 5$ . Состав **И** –  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ .

По способам получения вещество **К** – соединение Fe с окисью азота. Посчитаем его молярную массу:  $M_{\text{K}} = 55,85 / 0,3175 = 175,9$ . На NO приходится  $175,9 - 55,85 = 120,05$  г/моль, что практически совпадает с массой 4 молей NO. Следовательно, состав **К** –  $\text{Fe}(\text{NO})_4$ .

Общее содержание перечисленных элементов в составе черной соли Руссена 80,31 %. Остальные 19,69 %, по всей видимости, кислород. Посчитаем соотношение атомов: Fe : S : N : K : O =  $39,28/55,85 : 16,91/32,07 : 17,24/14,01 : 6,88/39,1 : 19,69/16 = 0,7033 : 0,5273 : 1,231 : 0,1760 : 1,231 = 4,0 : 3,0 : 7,0 : 1,0 : 7,0$ . Таким образом, состав черной соли Руссена  $\text{K}[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3]$ .

**7.** Уравнения реакций:



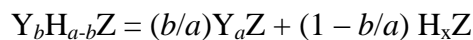
**Система оценивания:**

1. Железо 1 б, два примера названий по 0,5 б .....  $1б. + 0,5б. \times 2 = 2$  балла
  2. Уравнения реакций [1] – [7] по 1 б, присутствие Fe 0,5б .....  $1б. \times 7 + 0,5б. = 7,5$  баллов
  3. Уравнения реакций  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  с  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$  по 1 б, устойчивость 0,5 б .....  $1б. \times 2 + 0,5б. = 2,5$  балла
  4. Составы **Е**, **Ж** и **З** по 1 б .....  $1б. \times 3 = 3$  балла
  5. Названия **Ж** и **З** по 0,5 б, методика 1 б .....  $0,5б. \times 2 + 1б. = 2$  балла
  6. Составы **И**, **К** и черной соли Руссена по 1 б .....  $1б. \times 3 = 3$  балла
  7. Уравнения реакций [9] – [13] по 1 б .....  $1б. \times 5 = 5$  баллов
- Всего** ..... **25 баллов**



**Задача Н-2 (автор С. А. Серяков)**

1. При нагревании кислые соли, могут отщеплять кислоту  $H_aZ$  без изменения состава аниона по схеме:



Выразим  $\omega(Y)$  в кислой соли и средней соли:

$$w(Y)_x = \frac{b \cdot M(Y) \cdot 100\%}{M(Z) + b \cdot M(Y) + a - b}; \quad w(Y)_p = \frac{a \cdot M(Y) \cdot 100\%}{M(Z) + a \cdot M(Y)}; \text{ из последнего выражения}$$

получим  $\frac{M(Z)}{M(Y)} = a \cdot 0.8261$ ,  $M(Z) = 0.8261 \cdot a \cdot M(Y)$ , тогда из первого выражения получим

$$0.371 = \frac{b \cdot M(Y)}{0.8261 \cdot a \cdot M(Y) + b \cdot M(Y) + (a - b)}, \text{ откуда}$$

$$1.6954 = \frac{0.8261 \cdot a}{b} + \frac{(a - b)}{b \cdot M(Y)} \Rightarrow M(Y) = \frac{(a - b)}{1.6954 \cdot b - 0.8261 \cdot a}, \text{ принимая что основность}$$

большинства кислот не превосходит трёх, подбором  $a$  и  $b$  ( $a > b$ ) установим металл:

$M(Y)$	$a = 1$	$a = 2$	$a = 3$
$b = 1$	–	23.13 (Na)	$M(Y) < 0$
$b = 2$	–	–	$M(Y) = 1.1$ (нет)

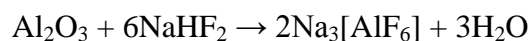
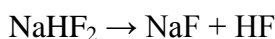
Следовательно  $a = 2$ ,  $b = 1$ ,  $Y = Na$ . Определим молярную массу аниона  $Z$ ,

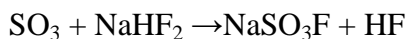
$$M(Z) = 0.8261 \cdot 23 = 19 \text{ г/моль. Следовательно } Z = F.$$

Соединение  $NaF$  соответствует продукту **P**. Вспомним что плавиковая кислота образует устойчивые соли состава  $Me^IHF_2$ , разлагающиеся при нагревании на плавиковую кислоту и средний фторид. Таким образом:  $X = NaHF_2$ . На присутствие фтора в составе **X** косвенно указывает его взаимодействие с  $SiO_2$ .

Очевидно, что в составе веществ **Q** – **S** будет содержаться Na, F и соответствующий элемент: для алюминия характерны координационные числа 4 или 6, поэтому состав солей может быть  $Na[AlF_4]$  ( $\omega(Na) = 18.3\%$ ) либо  $Na_3[AlF_6]$  ( $\omega(Na) = 32.9\%$ ), следовательно образуется именно  $Na_3[AlF_6]$  (**Q**). Кремний образует гексафторсиликат натрия **R** =  $Na_2[SiF_6]$ , а фосфор гексафторофосфат **S** =  $Na[PF_6]$ . В составе вещества **T** содержится еще и кислород (4 элемента), следовательно образуется натриевая соль фторсульфоновой кислоты:  $NaSO_3F$  ( $\omega(Na) = 18.9\%$ ). **T** =  $NaSO_3F$ .

2. Уравнения проведенных реакций:





3. Ион  $\text{HF}_2^-$  имеет линейное строение, атом водорода расположен посередине прямой, соединяющей атомы фтора. Связи в ионе трёхцентровые четырёхэлектронные.

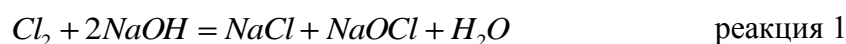
**Система оценивания:**

1. Определение катиона Y – 4 балла
2. Определение аниона Z – 2 балла
3. За каждое из четырех веществ Q, R, S, T – по 2 балла = 8 б
4. За каждую из пяти реакций – по 2 балла = 10 б
5. За правильное строение аниона – 1 балл

**Всего 25 баллов**

**Задача Н-3 (автор И. В. Грушков)**

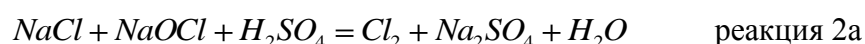
Газообразным простым веществом, вступающим во взаимодействие с раствором щелочи, может быть либо фтор, либо хлор. Реакционноспособный «раствор В» образуется только в случае хлора. Таким образом, **X – хлор**. «Раствор В» – раствор хлора в щелочи, представляющий эквимольную смесь хлорида и гипохлорита натрия



По условию, бинарное соединение G состоит из элементов X (Cl) и Y. Состав G можно выразить формулой  $\text{YCl}_n$ . Содержание хлора в соединении составляет 88,4 %. Для  $n = 1$ ,  $M(\text{YCl}) = 40$  г/моль. Такого элемента нет. Для  $n = 2$   $M(\text{YCl}_2) = 80.3$  г/моль.  $M(\text{Y}) = 80.3 - 71 = 9.2$  г/моль. Такой формуле соответствует  $\text{BeCl}_2$ . По условию задачи элемент Y образует простое вещество  $\text{Y}_2$ . Значит, это не бериллий. Для  $n = 3$   $M(\text{YCl}_3) = 120.5$  г/моль. **Тогда Y – азот, G –  $\text{NCl}_3$ .**

Соединение G образуется при взаимодействии раствора хлора в щелочи с бинарным соединением C, которое получают в промышленности из простых веществ  $\text{Y}_2$  ( $\text{N}_2$ ) и  $\text{Z}_2$ . На основании этого можно предположить, что **Z – водород, C – аммиак ( $\text{NH}_3$ ).**

При подкислении «раствора В» идет реакция



При взаимодействии раствора аммиака с кислотой





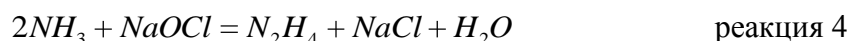
Этот вывод подтверждается данными по содержанию хлора в соединении **D**. По условию реакции восстановления **раствора В** раствором **аммиака (С)**, соединение **D** может содержать еще элементы **Z** и **Y**, т.е. азот и водород (соединения с натрием вряд ли будут отгоняться). Т. е. **D** можно представить как  $N_nH_mCl_p$ . Если  $p = 1$ , то

$$M(D) = \frac{M(Cl)}{\omega(Cl)} = \frac{35.5}{0.689} = 51.5 \text{ г/моль.}$$

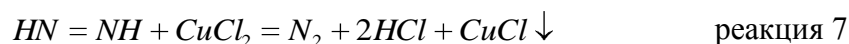
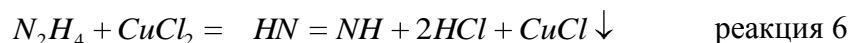
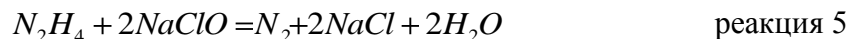
Тогда  $n = 1$ ,  $m = 2$ . Такая молярная масса соответствует **D – NH<sub>2</sub>Cl**



Соединение **E** образуется из аммиака при действии раствора, содержащего гипохлорит натрия и избыток щелочи (п. 3 условия). **E** – бинарное соединение, образованное теми же элементами, что и **C**, т.е. **E** является соединением азота и водорода. **E** в присутствии  $CuCl_2$  превращается в неустойчивое бинарное соединение **K**, также образованное азотом и водородом. Конечным продуктом окисления **E** хлоридом меди является азот ( $Y_2$ ). Тогда **E** – гидразин  $N_2H_4$ , **K** - диимид  $NN=NH$

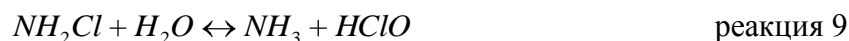


Если избыток «**раствора В**», то

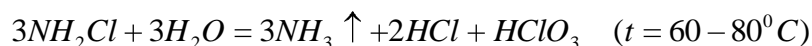
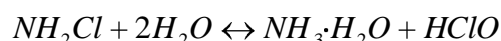


При окислении гидразина хлоридом меди (II) в качестве побочных продуктов образуются  $HCl$  и  $CuCl$ . Во все зашифрованные вещества могут входить только три элемента: хлор, азот и водород. Значит, **H – HCl**.

Взаимодействие хлорамина (D) с водой



За правильный ответ может быть засчитаны реакции



Элементы: **X – хлор, Y – азот, Z – водород**

Вещества:

**С** – аммиак (NH<sub>3</sub>).

**D** – NH<sub>2</sub>Cl.

**E** – гидразин N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

**G** – NCl<sub>3</sub>.

**H** – HCl.

**K** - диимид HN=NH.

«раствор В» – эквимольная смесь хлорида и гипохлорита натрия.

### Система оценивания

1. Установление X, Y, Z, по 1 баллу	3 · 1 = 3 балла
состав «раствора В»	2 балла
вещества С–К – по 1,5 балла	6 · 1,5 = 9 баллов
	Итого 14 баллов
2. Реакции по 1 баллу	11 · 1 = 11
	Итого 11 баллов.

**Всего 25 баллов**

### Задача Н-4 (автор А. А. Дроздов)

1, 2. Найдём массу и объём смеси газов Г<sub>1</sub> и Г<sub>2</sub>

$$m(\Gamma_1 \text{ и } \Gamma_2) = 6,38 - 2,48 = 3,9 \text{ г.}$$

$$V(\Gamma_1 \text{ и } \Gamma_2) = 3,9/2,902 = 1,344 \text{ л.}$$

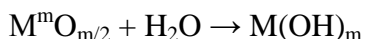
$$n(\Gamma_1 \text{ и } \Gamma_2) = 1,344/22,4 = 0,06 \text{ моль}$$

Г<sub>2</sub>, реагирующий с медью – это кислород (который под действием электрического разряда частично превращается в озон, реагирующий с водным раствором KI), его объём:  $V(\text{O}_2) = 1,344/2 - 0,224 = 0,448$  л, что соответствует 0,02 моль.  $n(\Gamma_1) = 0,224/22,4 = 0,01$  моль,

$m(\Gamma_1) = 3,9 - 0,02 \cdot 2 \cdot 32 = 2,62$  г. Следовательно, его молярная масса равна

$$M(\Gamma_1) = 2,62/0,02 = 131 \text{ г/моль, значит } \Gamma_1 \text{ – это Xe.}$$

X – соль одной из кислот на основе ксенона, значит при прокаливании образуется основной оксид M<sup>m</sup>O<sub>m/2</sub>, который растворили в воде:



$$n(\text{M}(\text{OH})_m) = c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{колбы}} / V_{\text{M}(\text{OH})_m} = 0,1 \cdot 16 \cdot 10^{-3} \cdot 0,5 / 10^{-2} = 0,08 \text{ моль.}$$

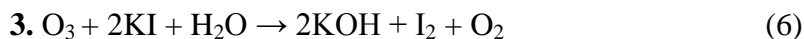
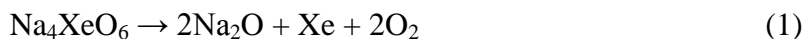
$$M(\text{M}^m\text{O}_{m/2}) = 2,48 / 0,08 = 31 \text{ г/моль.}$$

$$M(M) + 16 \cdot m / 2 = 31, \text{ при } m = 1 \quad M(M) = 23 \text{ г/моль. } M = \text{Na.}$$

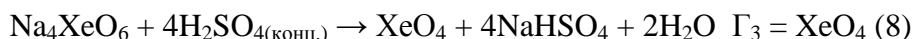
$$m=2 \quad M(M) = 15 \text{ г/моль } \text{-----}$$

Значит  $X_1 = \text{Na}_2\text{O}$

$n(\text{Na}) : n(\text{Xe}) : n(\text{O}) = (0,08):0,02:(0,04+0,08) = 4 : 1 : 6$ , следовательно вещество  $X - \text{Na}_4\text{XeO}_6$  гексаоксоксенат (или перксенат) натрия



Плотность уменьшится, а объём не изменится.



5. После реакции 5 масса газовой смеси не изменилась и равна 1,95 г.

Тогда можно найти её объём:  $V = 1,95/3,109 = 0,627$  л или 0,028 моль.

Пусть образовалось  $2a$  моль озона из  $3a$  моль кислорода, тогда в равновесной смеси 0,01 моль ксенона,  $(0,02 - 3a)$  моль кислорода и  $2a$  моль озона, т. е.

$$0,01 + 0,02 - 3a + 2a = 0,028 \text{ откуда } a = 0,002.$$

Значит в равновесной смеси 0,01 моль ксенона, 0,014 моль кислорода и 0,004 моль озона.

$$[\text{O}_3] = 0,004 / 0,627 = 6,38 \cdot 10^{-3} \text{ М}$$

$$[\text{O}_2] = 0,014 / 0,627 = 2,23 \cdot 10^{-2} \text{ М}$$

$$K = [\text{O}_3]^2 / [\text{O}_2]^3 = (6,38 \cdot 10^{-3})^2 / (2,23 \cdot 10^{-2})^3 = 3,67 \text{ л/моль}$$

### Система оценивания.

1. Нахождение формулы вещества  $X$  – 3 балла, название 1 балл (4 балла)
2. Определение веществ  $X_1$ ,  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$  по 2 балла, уравнения реакций по 1 баллу (11 баллов)
3. Уравнение реакции 1 балл, ответ на вопрос 2 балла (3 балла)

4. Уравнения реакций по 1 баллу, газ 3 – 1 балл (3 балла)

5. Состав равновесной смеси 2 балла, расчёт константы 2 балла (4 балла)

**ИТОГО 25 баллов**

### Задача Н-5 (автор С. А. Серяков)

1. При обжиге обычно образуются оксиды элементов. Предположим, что образующийся газ **Б** – оксид неметалла, в таком случае его формула  $\text{Э}_2\text{O}_y$ , где  $y$  – валентность элемента Э. Поскольку массовые доли кислорода и элемента Э в оксиде одинаковы, то они составляют 50 %, откуда следует, что  $\frac{50\%}{y \cdot M(\text{O})} = \frac{50\%}{2 \cdot M(\text{Э})}$ , где  $y$  – целое число, следовательно  $M(\text{Э}) =$

8· $y$  определим элемент Э:

$y$	1	2	3	4	5	6	7	8
$M(\text{Э})$	8	16	24	32	40	48	56	64
Э	нет	нет	нет	S	нет	нет	нет	нет

Таким образом газ **Б** =  $\text{SO}_2$ .

Поскольку при взаимодействии  $\text{SO}_2$  с металлом **А** образуется соединение в котором одинаковы массовые доли всех элементов ( $\pm 1\%$ ), то пропорция между количеством S и O в составе **В** та же, что и в оксиде  $\text{SO}_2$ , следовательно реакция образования **В** – это реакция соединения в таком случае  $\text{В} = \text{A}(\text{SO}_2)_z$ ,  $z$  – целое число. Выразим молярную массу **А** через  $z$ :

$$\frac{66.7\%}{z \cdot M(\text{SO}_2)} = \frac{33.3\%}{M(\text{A})}, \text{ откуда } M(\text{A}) = 32 \cdot z \pm 0.96 \cdot z, \text{ с учетом допуска в } 1\%.$$

$z$	1	2	3	4	5
$M(\text{A})$	$32 \pm 1$	$64 \pm 2$	$96 \pm 3$	$128 \pm 4$	$160 \pm 5$
<b>А</b>	нет	Cu, Zn	Mo, Tc	нет	нет

В условии сказано, что вещество **В** – сильнейший восстановитель, поэтому вряд ли следует искать **А** среди элементов с валентностью больше V ( $z$  не может быть меньше валентности

соответствующего металла). Мо – весьма устойчив к окислению, а Тс не образует распространенных минералов. Поскольку медь имеет красноватый цвет, таким образом **A** = Zn. **B** = ZnS<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. При окислении **B** будет происходить окисление серы до устойчивой степени окисления +4, при этом образуется бисульфит ZnS<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (**Г**) [(ω(O)=38.3 %], который отщепляя SO<sub>2</sub> переходит в ZnSO<sub>3</sub> (**Д**). (Степень окисления +6 по условию задачи не подходит, т. к. соль **Д** нерастворима в воде, а сульфат цинка растворим.)

а) Диспропорционирование с образованием ZnSO<sub>3</sub> (**Д**) должно сопровождаться образованием соли **Е** со степенью окисления серы, меньшей чем +3, таким анионом является S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> со средней степенью окисления серы +2 (другие кислородсодержащие анионы со средней степенью окисления менее +3 не известны), **Е** = ZnS<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Постепенное превращение **Е** в **Х** и **Б** свидетельствуют, что вещество **Х** – сульфид ZnS, имеющий такой же состав, как и минерал.

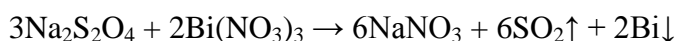
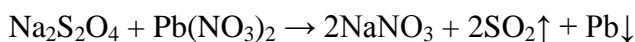
б) Соль **Ж** – это тетрагидроксоцинкат натрия Na<sub>2</sub>[Zn(OH)<sub>4</sub>], образующийся наряду с ZnS и Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> при диспропорционировании **B** в щелочной среде.

**A** – Zn, **X** – ZnS, **B** – SO<sub>2</sub>, **B** – ZnS<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, **Г** – ZnS<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, **Д** – ZnSO<sub>3</sub>, **Е** – ZnS<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, **Ж** – Na<sub>2</sub>[Zn(OH)<sub>4</sub>]

2. Уравнения проведенных реакций:



3. При взаимодействии солей тяжелых металлов с Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> образуется металл и SO<sub>2</sub>:



4. Минерал **X** называется цинковая обманка (сфалерит).

### Система оценивания

1. Установление состава веществ А–Ж и X по 2 балла 7x2 14 баллов

2. 7 уравнений реакций по 1 баллу	7x1	7 баллов
3. 2 уравнения реакций по 1 баллу	2x1	2 балла
4. название		2 балла
<b>Итого 25 баллов</b>		



## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

## Задача ФХ-1 (автор В. В. Ерёмин)

1. Любая доля не зависит от количества раствора – поэтому для расчёта можно взять раствор любой удобной массы или любого объёма. Примем массу раствора равной 100 г, тогда раствор содержит 34.5 г этанола и 65.5 г воды.

Объёмная доля этанола:

$$\varphi(\text{эт.}) = \frac{V(\text{эт.})}{V(\text{эт.}) + V(\text{H}_2\text{O})} = \frac{\frac{34.5}{0.789}}{\frac{34.5}{0.789} + \frac{65.5}{0.997}} = 0.400 = 40.0\%$$

Мольная доля этанола:

$$\chi(\text{эт.}) = \frac{\nu(\text{эт.})}{\nu(\text{эт.}) + \nu(\text{H}_2\text{O})} = \frac{\frac{34.5}{46.0}}{\frac{34.5}{46.0} + \frac{65.5}{18.0}} = 0.171 = 17.1\%$$

2. Раствор массой 100 г имеет объём  $100/0.943 = 106.0 \text{ см}^3$ . Для его приготовления надо взять чистые вещества общим объёмом:

$$V(\text{эт.}) + V(\text{H}_2\text{O}) = \frac{34.5}{0.789} + \frac{65.5}{0.997} = 109.4 \text{ см}^3.$$

Отношение объёма раствора к суммарному объёму чистых веществ:  $106.0 / 109.4 = 0.969 = 96.9\%$ . Приготовление раствора приводит к уменьшению объёма **на 3.1 %**.

3. а) Сравнивая температуры кипения при  $x = 0$  и  $x = 1$ , приходим к выводу, что ось абсцисс характеризует содержание этанола, так как его температура кипения ниже, чем у воды. Температуре  $84 \text{ }^\circ\text{C}$ , или  $357 \text{ K}$  на графике соответствуют два значения координаты на оси абсцисс –  $0.17$  и  $0.52$ . Очевидно, что первое значение равно **мольной доле этанола в жидком растворе**.

б) Нижняя кривая соответствует составу жидкой фазы, а верхняя – газовой фазы.

4. При кипении раствора этанол, как более летучая жидкость, будет быстрее переходить в газовую фазу, поэтому содержание этанола в жидкости будет уменьшаться, и, согласно

нижней кривой, температура кипения будет постепенно увеличиваться. В этом – одно из отличий смесей от чистых веществ, которые кипят при постоянной температуре.

**5.** Будем считать, что мольная доля этанола на поверхности – такая же, как и в объёме, то есть 17.1 %. Найдём долю площади поверхности, приходящуюся на этанол. Пусть площадь, занимаемая молекулой воды, равна  $s$ , тогда площадь молекулы этанола равна  $2s$ . Поверхностная доля этанола:

$$\Theta = \frac{S(\text{эт.})}{S(\text{эт.}) + S(\text{H}_2\text{O})} = \frac{17.1 \cdot 2s}{17.1 \cdot 2s + 82.9s} = 0.292.$$

Скорость испарения этанола:

$$r = k_{\text{исп}} \Theta = 1.7 \cdot 10^{-3} \cdot 0.292 = 5.0 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} = 3.0 \cdot 10^{20} \text{ молек} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}.$$

В одном квадратном метре –  $10^6$  квадратных миллиметров. Таким образом, за одну секунду с каждого квадратного миллиметра поверхности будет испаряться  $3.0 \cdot 10^{14}$  молекул этанола.

**6.** Конденсация – реакция первого порядка, её скорость пропорциональна объёмной концентрации и равна скорости испарения:

$$r = k_{\text{конд}} [\text{эт.}] = 5.0 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$$

$$[\text{эт.}] = r / k_{\text{конд}} = 5.0 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} / 6.2 \cdot 10^{-4} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1} = 0.81 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3} = 8.1 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

$$p_{\text{эт.}} = [\text{эт.}] \cdot RT = 8.1 \cdot 10^{-4} \cdot 8.314 \cdot 298 = 2.0 \text{ кПа}$$

**Система оценивания:**

**1.** За каждую долю – по 2 балла, всего – **4 балла**.

**2.** Правильный расчёт – **3 балла**.

**3.** а) Правильное вещество – 1 балл, правильная доля с обоснованием – 2 балла. Всего – **3 балла**.

б) Ответ с обоснованием – **2 балла**, ответ без обоснования – 1 балл.

**4.** Правильный ответ с объяснением – **2 балла**.

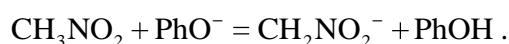
5. Расчёт поверхностной доли этанола – 3 балла, расчёт числа молекул – 3 балла. **Всего – 6 баллов.** Расчёт с неверной поверхностной долей, но правильный по порядку величины – 4 балла.

6. Идея о том, что реакция имеет первый порядок – 1 балл, расчёт концентрации – 2 балла, расчёт давления – 2 балла. **Всего – 5 баллов.**

**Всего – 25 баллов.**

### Задача ФХ-2 (автор И. А. Седов)

1. В системе устанавливается равновесие:



Константа равновесия этого процесса равна отношению констант кислотности нитрометана и фенола:

$$\frac{[\text{CH}_2\text{NO}_2^-][\text{PhOH}]}{[\text{CH}_3\text{NO}_2][\text{PhO}^-]} = \frac{[\text{CH}_2\text{NO}_2^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{NO}_2]} \bigg/ \frac{[\text{PhO}^-][\text{H}^+]}{[\text{PhOH}]} = \frac{K_a(\text{CH}_3\text{NO}_2)}{K_a(\text{PhOH})}.$$

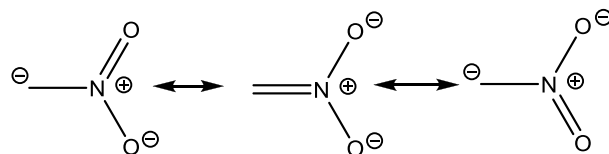
По условию  $[\text{CH}_2\text{NO}_2^-] = [\text{PhOH}] = 0,0715 \text{ M}$ ,

тогда  $[\text{CH}_3\text{NO}_2] = [\text{PhO}^-] = 0,1 - 0,0715 \text{ M} = 0,0285 \text{ M}$ .

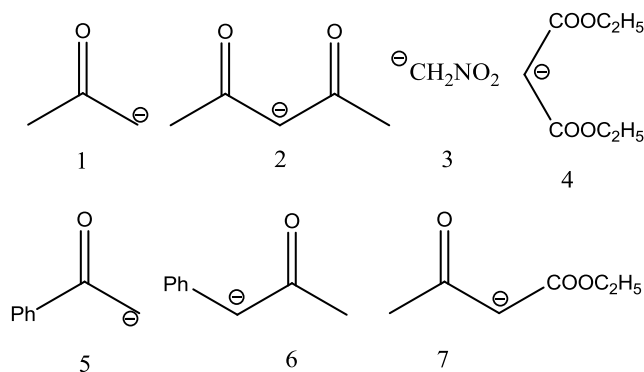
$$\text{Отсюда } pK_a(\text{CH}_3\text{NO}_2) = pK_a(\text{PhOH}) - \lg \frac{[\text{CH}_2\text{NO}_2^-][\text{PhOH}]}{[\text{CH}_3\text{NO}_2][\text{PhO}^-]} = 18 - 2 \lg \frac{0,0715}{0,0285} = 17,2.$$

2. На устойчивость анионов влияет индуктивный эффект (полярный, индукционный, *I*-эффект), связанный с уменьшением плотности заряда на атоме углерода под действием электроноакцепторных заместителей (например, нитрогруппы), что приводит к повышению стабильности, либо с увеличением плотности заряда под действием электронодонорных заместителей, что понижает стабильность карбаниона. Другой важный эффект – резонансный (мезомерный, эффект сопряжения, *M*-эффект) – повышение устойчивости аниона за счёт делокализации заряда по системам сопряжённых двойных связей. Он проявляется, если в соседнем положении к отрицательно заряженному углероду есть двойная связь, и стабилизирует анион тем сильнее, чем длиннее цепочка двойных связей (например, наличие сопряжённого бензольного кольца сильно повышает устойчивость бензил-аниона).

3. Делокализация заряда между углеродом и двумя атомами кислорода в анионе нитрометана – характерный пример резонансного эффекта:



4. Нарисуем карбанионы, образующиеся из каждой молекулы, и обозначим их следующими цифрами:



(В каждом случае отщепляется атом водорода с наибольшей кислотностью).

Значение  $pK_a$  тем ниже, чем выше значение  $K_a$ , то есть чем устойчивее анион.  $pK_a$  нитрометана уже определено в пункте 1. Стабильность аниона 5 выше, чем 1, поскольку добавляется акцепторная фенильная группа. Ещё выше должна быть кислотность 6, где дополнительная стабилизация аниона достигается за счёт резонансного эффекта – делокализации заряда по бензольному кольцу. Из приведённого в условии ряда влияния заместителей следует, что стабильность 2 выше, чем 7, а 7 выше, чем 4. Наконец, анион 4 устойчивее, чем 6, поскольку отрицательный заряд в 4 может делокализоваться на атомы кислорода с высокой электроотрицательностью. Порядок изменения  $pK_a$  обратный:  $1 > 5 > 6 > 4 > 7 > 2$ . Окончательно таблица соответствий имеет вид:

$pK_a$	13,3	14,2	16,4	17,2	19,9	24,7	26,5
номер аниона	2	7	4	3	6	5	1

5. Эта величина приблизительно соответствует константе кислотности диметилсульфоксида. Более сильные основания в среде диметилсульфоксида будут практически целиком находиться в протонированной форме, и определить равновесную концентрацию анионов будет нельзя.

6. Самый неустойчивый карбанион образует этан, поскольку алкильная группа является донором электронов и в некоторой степени снижает устойчивость аниона. Анион циклопентана устойчивее аниона метана, поскольку из-за наличия углового напряжения в пятичленном цикле повышенный вклад в образование связи C–H вносят  $p$ -орбитали, что приводит к повышенной кислотности (аналогично тому, как этилен с  $sp^2$ -гибридизацией углеродов будет более кислым, чем метан с  $sp^3$ -гибридизацией). Пропен образует ещё более устойчивый карбанион, причём отщепляется протон от группы  $\text{CH}_2$ , а его стабильность обусловлена резонансным эффектом (есть сопряжённая двойная связь). Цепь сопряжённых двойных связей ещё длиннее в случае дифенилметана, где отрицательный заряд делокализуется по двум бензольным кольцам. Наконец, в трифенилметане таких колец три, а потому этот углеводород наиболее кислый.

$pK_a$	51	49	48	38	31	29
молекула	этан	метан	циклопентан	пропен	дифенилметан	трифенилметан

Данные по кислотности взяты из: *Acc. Chem. Res.*, 1988, 21, 456.

#### Система оценивания:

1. За верное выражение, позволяющее рассчитать  $K_a$ , – 3 балла, за верное значение – 2 балла, всего – **5 баллов**.
2. За упоминание названия или объяснение каждого эффекта – по 1 баллу, за примеры – по 1 баллу, всего – **4 балла**.
3. За каждую верную структуру – по 1 баллу, всего – **3 балла**.

4. За каждое верное соответствие – по 0,5 балла, за верное указание атома – по 0,5 балла, всего – **7 баллов**.

5. За верное объяснение – **2 балла**.

6. За каждое верное соответствие – по 1 баллу, всего – **6 баллов**.

**Всего – 25 баллов.**

**Задача ФХ-3 (автор И. А. Седов)**

1. Масса атома связана с молярной массой элемента соотношением  $m = \frac{M}{N_A}$ . Поэтому

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k \frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} N_A} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{1190 \cdot \frac{0.012 + 0.016}{0.012 \cdot 0.016} \cdot 6.02 \cdot 10^{23}} = 6.500 \cdot 10^{13} \text{ Гц,}$$

или  $6.500 \cdot 10^{13} / 2.998 \cdot 10^{10} = 2168 \text{ см}^{-1}$ .

2. Отношение приведённых масс молекул равно  $(3817 / 3119)^2 = 1.5$ . Такое возможно только тогда, когда сами массы изотопов отличаются как минимум в полтора раза. Единственная пара стабильных изотопов, удовлетворяющих этому условию – протий Н и дейтерий D. В 1.5 раза отличаются приведённые массы молекул **X** – HD ( $0.67 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$ ) и **Y** – D<sub>2</sub> ( $1 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$ ).

3. Рассчитаем приведённые молярные массы каждой молекулы по формуле  $M = \frac{kN_A}{4\pi^2\nu^2c^2}$ .

Заметим, что для любой молекулы **XY** справедливо равенство  $\frac{1}{M_{XY}} = \frac{1}{M_X} + \frac{1}{M_Y}$ . Поэтому

$$\frac{1}{M_{AB}} + \frac{1}{M_{AC}} + \frac{1}{M_{BC}} = 2 \cdot \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} + \frac{1}{M_C} \right) = \Sigma,$$

откуда

$$\frac{1}{M_A} = \frac{\Sigma}{2} - \frac{1}{M_{BC}}, \quad \frac{1}{M_B} = \frac{\Sigma}{2} - \frac{1}{M_{AC}}, \quad \frac{1}{M_C} = \frac{\Sigma}{2} - \frac{1}{M_{AB}}.$$

Поэтому, сложив обратные приведённым молярным массам величины для всех трёх молекул и вычитая из половины полученного числа  $\Sigma$  обратные приведённые массы каждой из молекул, получим величины, обратные молярной массе того элемента, которого нет в соответствующей молекуле (в таблице она обозначена как  $M_z$ ).

Молекула	$M$ , г·моль <sup>-1</sup>	$1/M$ , моль·г <sup>-1</sup>	$1/M_z$ , моль·г <sup>-1</sup>	$M_z$ , г·моль <sup>-1</sup>
<b>AB</b>	22.38	0.04444	0.05263	19
<b>BC</b>	12.25	0.08120	0.01587	63
<b>AC</b>	14.52	0.06850	0.02857	35
		$\Sigma = 0.19415$		

По значениям молярных масс элементов можно сделать однозначный вывод, что речь идёт об изотопах <sup>63</sup>Cu (A), <sup>35</sup>Cl (B) и <sup>19</sup>F (C).

$$4. E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}.$$

$$E_{\min} = \frac{6.626 \cdot 10^{-34} \cdot 2.998 \cdot 10^8}{10^{-3}} = 1.986 \cdot 10^{-22} \text{ Дж}.$$

$$E_{\max} = \frac{6.626 \cdot 10^{-34} \cdot 2.998 \cdot 10^8}{700 \cdot 10^{-9}} = 2.838 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}.$$

5. Из пункта 2 известно, что основная частота колебаний D<sub>2</sub> составляет 3119 см<sup>-1</sup>, поэтому для H<sub>2</sub> (приведённая молярная масса 0.5 г·моль<sup>-1</sup>) она будет выше в  $\sqrt{2}$  раз, то есть  $\nu(\text{H}_2) \approx 4410 \text{ см}^{-1}$ . Частота же границы инфракрасного диапазона составляет  $\frac{10^{-2}}{700 \cdot 10^{-9}} = 14286 \text{ см}^{-1}$ , поэтому в диапазон уложится два обертона –  $2\nu(\text{H}_2)$  и  $3\nu(\text{H}_2)$ .

#### Система оценивания:

1. За верную формулу – 3 балла, за верное значение – 2 балла, всего – **5 баллов**.

**2.** За расчёт отношения приведённых масс – 1 балл, за упоминание водорода – 1 балл, за верный состав каждой молекулы – по 1 баллу, всего – **4 балла**.

**3.** За расчёт каждой приведённой массы – по 1 баллу, за каждую верную молярную массу элемента – по 1 баллу, за каждый верно указанный элемент – по 1 баллу, всего – **9 баллов**.

**4.** За значение каждой из границ – по 1 баллу, всего – **2 балла**.

**5.** За расчёт частоты колебаний  $H_2$  – 3 балла, за верное число обертонов – 2 балла, всего – **5 баллов**.

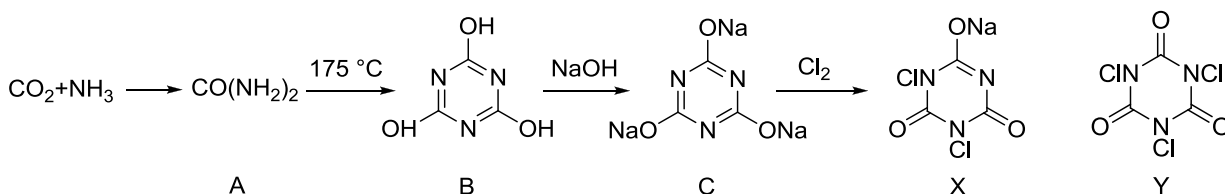
**Всего – 25 баллов.**



## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

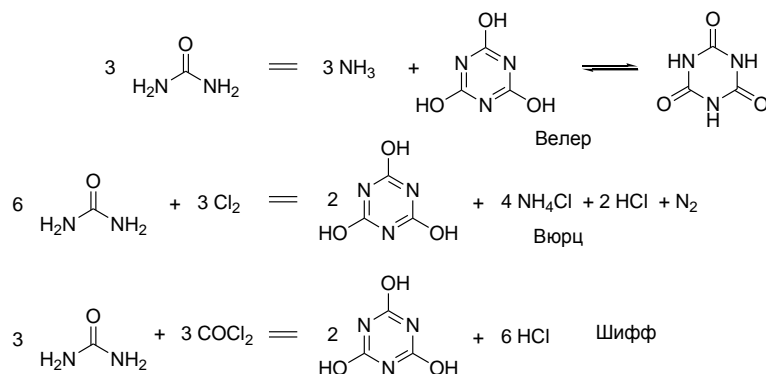
## Задача О-1 (автор И. А. Седов)

1. При нагревании аммиака с углекислым газом получается мочеви́на (соединение **A**). Из приведенного элементного состава определяем, что соединение **D**, являющееся кристаллогидратом вещества **B**, имеет простейшую формулу  $C_3H_7N_3O_5$ . Отсюда следует, что при образовании **B** происходит отщепление аммиака (соотношение C:N в **A** было 1:2). Поскольку отношение C : O в мочеvine было 1 : 1, можно сделать вывод, что формула **B** —  $C_3H_3N_3O_3$ , а **D** — его дигидрат. Вещество **B** является слабой трехосновной кислотой (циануровая кислота). Учитывая это, а также малое содержание в нем водорода, можно сделать вывод, что это — ароматическое соединение, содержащее в шестичленном цикле три атома азота и имеющее три гидроксигруппы в качестве заместителей. При действии избытка щелочи все OH группы превращаются в ONa (соединение **C**). При взаимодействии **C** с хлором образуется хлорид натрия и соединение **X**, в котором вместо натрия должен присутствовать хлор. Поскольку связь O—Cl слишком слаба, атом хлора будет связан с атомом азота, а прореагировавшая группа ONa будет существовать в кето-форме. Определим, сколько атомов хлора заместило атомы натрия в **X**. Содержание хлора равно  $35,5n / (126 + 35,5n + 23 \cdot (3 - n)) = 0,322$ . Отсюда получаем  $n = 2$ . Аналогичный расчет для **Y** дает  $n = 3$ .

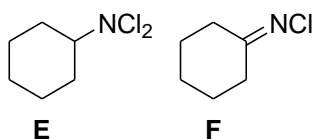


(засчитываются любые таутомерные формы B, C и X).

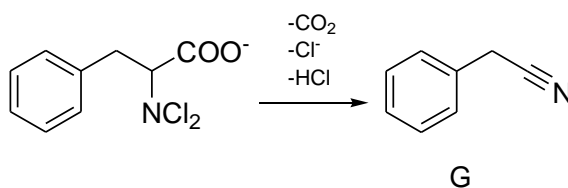
2.



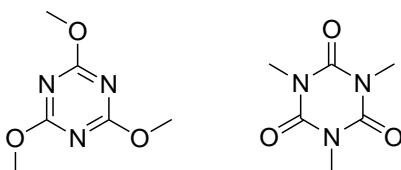
3. Поскольку **Y** не реагирует с триалкиламинами, но реагирует с моноалкиламинами, можно сделать вывод, что атомы хлора переносятся от **Y** к атому азота в моноалкилаmine, т. е. **Y** может превратить амины в *N*-хлорамины и *N,N*-дихлорамины. Согласно данным по содержанию хлора, молекулярная масса **E** равна  $84n$ , где  $n$  – число атомов хлора в молекуле. Поскольку при  $n = 1$  молекулярная масса должна быть нецелым числом (учитывая, что атомная масса хлора равна 35,5), то  $n = 2$ , а  $M_E = 168$ . Это соответствует формуле  $C_6H_{11}Cl_2N$ . При нагревании происходит отщепление молекулы хлороводорода. Образование соединения состава  $C_6H_{10}ClN$  подтверждается данными по содержанию хлора.



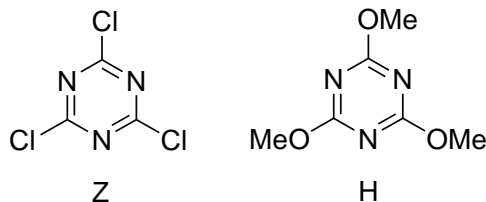
4. Для объяснения отсутствия хлора в продукте можно было бы предположить реакцию нуклеофильного замещения хлора в **Y** молекулами фенилаланина. Однако, во-первых, можно ожидать, что, будучи первичным амином, фенилаланин должен реагировать аналогично циклогексиламину; во-вторых, продукт такого замещения должен быть хорошо растворим в воде. Если все же фенилаланин реагирует так же, как циклогексиламин, то дихлорамин в щелочной среде будет отщеплять хлороводород. Однако углерод, связанный с атомом азота, содержит только один атом водорода, поэтому отщепиться может только один атом хлора (см. вопрос 3). Единственно возможное объяснение: в условиях реакции субстрат декарбоксилируется, появляется второй атом водорода, способный к отщеплению вместе с атомом хлора, в результате чего образуется нитрил:



5. Соединение **H** образуется при метилировании серебряной соли соединения **B** метилиодидом. Можно предложить две формулы такого соединения:



Однако это соединение можно получить также реакцией **Z** с метилатом натрия. Следовательно, метильная группа должна быть связана с атомом кислорода. Молярная масса **Z** равна  $61,5n$ , где  $n$  – число атомов хлора. То есть, простейшая формула вещества:  $(\text{CNCl})_x$ . Единственно возможный ответ: цианурхлорид (2,4,6-трихлоро-1,3,5-триазин).



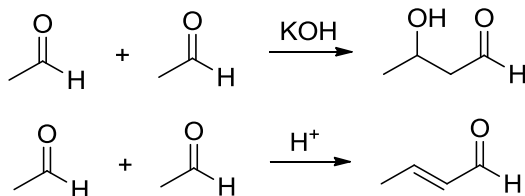
**Система оценивания:**

1. 5 структурных формул по 2 балла, состав гидрата **D** – 1 балл. Всего 11 баллов.
2. 3 реакции по 2 балла. Всего 6 баллов.
3. 2 структурные формулы по 2 балла. Всего 4 балла.
4. 2 балла.
5. 2 структурные формулы по 1 баллу. Всего 2 балла.

**Итого 25 баллов.**

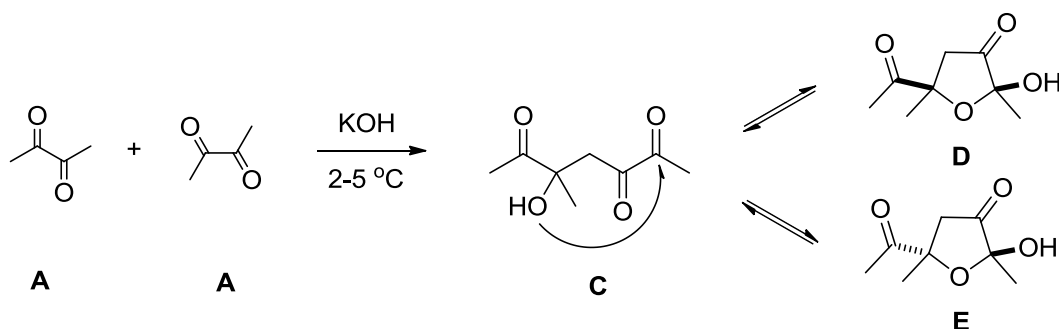
**Задача О-2 (авторы Д. В. Кандаскалов, И. В. Трушков)**

1.



2. Определим вначале простейшую формулу веществ **A–G**. Расчет дает  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_n$ . При этом вещество **A** имеет только один тип атомов водорода и два типа атомов углерода. Единственным карбонильным соединением, удовлетворяющим этому условию, является биацетил,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ . Поскольку из продуктов его трансформаций, указанных на

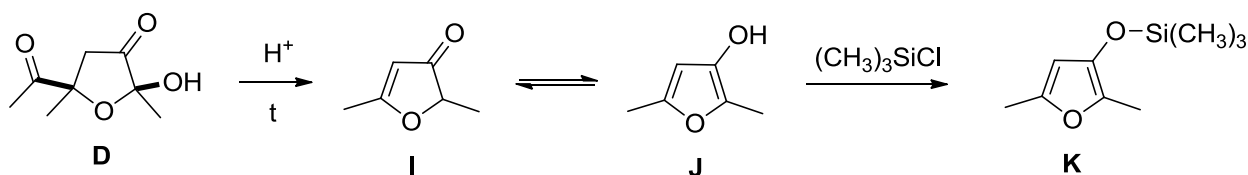
схеме, только вещество **C** является ациклическим, можно предположить, что именно оно является продуктом альдольной конденсации **A**. Это соединение содержит гидроксигруппу в  $\gamma$ -положении к одной из карбонильных групп, благодаря чему появляется возможность для кольчато-цепной таутомерии, хорошо известной для молекул сахаров. О кольчато-цепной таутомерии между **C** и **D** (**E**) говорит тот факт, что первое соединение ациклическое, а два других содержат один цикл. Соединения **D** и **E** являются диастереомерами (аналогично  $\alpha$ - и  $\beta$ -аномерам глюкозы). Нужно помнить, что 4-членные циклы имеют высокую энергию напряжения, поэтому аналогичная кольчато-цепная таутомерия с образованием четырехчленного цикла невозможна.



Приведенный спектр соединения **D** полностью согласуется с данной структурой: **D** содержит 3 метильные группы, группу  $\text{CH}_2$  и группу  $\text{OH}$ . Последней соответствует уширенный (вследствие водородных связей разной силы, делающих гидроксигруппы в разных молекулах несколько отличающимися друг от друга) синглет.

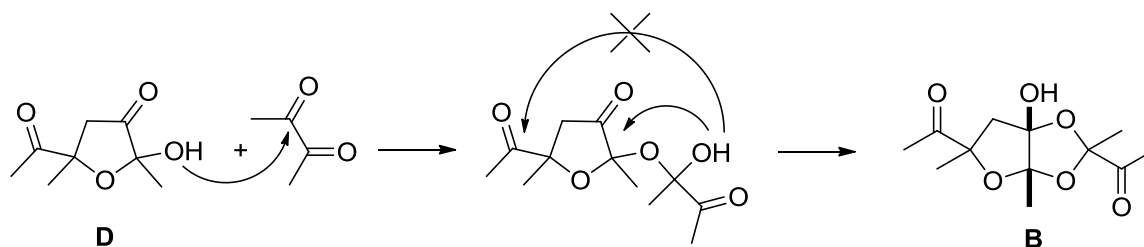
Согласно данным ЯМР спектроскопии, соединение **K** содержит 16 протонов, причем 9 из них входят в состав триметилсилильной группы. Кроме того, в **K** имеется две метильные группы и еще один протон в слабом поле. При этом **K** образовалось из **D** ( $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ ) при нагревании в кислой среде с последующим силилированием, при котором вместо атома водорода была введена группа  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ . Следовательно, на стадии превращения **D** в **I** произошло отщепление фрагмента или фрагментов, содержащих 4 атома водорода. Один из них, очевидно, входил в состав группы  $\text{OH}$ .

Еще три могли быть либо в группе  $\text{CH}_3$ , либо в группе  $\text{CH}_3\text{CO}$ . Поскольку **K** не взаимодействует с 2,4-динитрофенилгидразином, можно сделать вывод, что в **K** нет группы  $\text{CH}_3\text{CO}$ . Тогда:

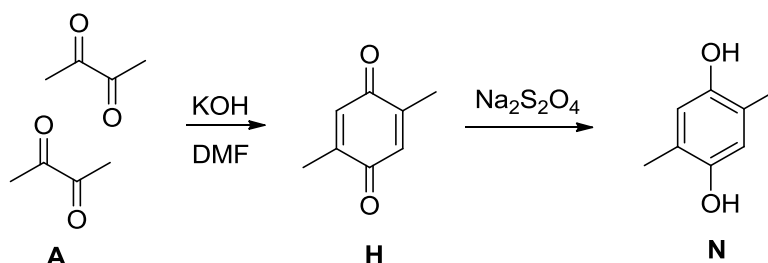


Соединение **B** является тримером **A** (имеет ту же простейшую формулу, но содержит

18 атомов водорода), содержит 5 метильных групп, группу  $\text{CH}_2$  и полуацетальный фрагмент. Последний вывод следует из наличия в спектре **B** уширенного синглета, соответствующего  $\text{OH}$ -группе и обратимости образования **B** из **A** и **D**. Так как одна  $\text{CH}_2$  группа уже присутствует в **D**, образование **B** из **A** и **D** не может быть альдольной конденсацией (при этом вместо одной из метильных групп должна появиться группа  $\text{CH}_2$ ). Тогда **B** образуется в результате нуклеофильной атаки гидроксигруппы в **D** на карбонильную группу диацетила. Соединение **B** содержит как минимум 2 цикла. Это может произойти только в том случае, если гидроксигруппа образовавшегося при взаимодействии **A** и **D** полуацетала далее сама атакует карбонильную группу, присутствовавшую в **D**. Поскольку восьмичленные циклы обычно образуются плохо, атака идет таким образом, чтобы получился новый пятичленный цикл. Тогда:

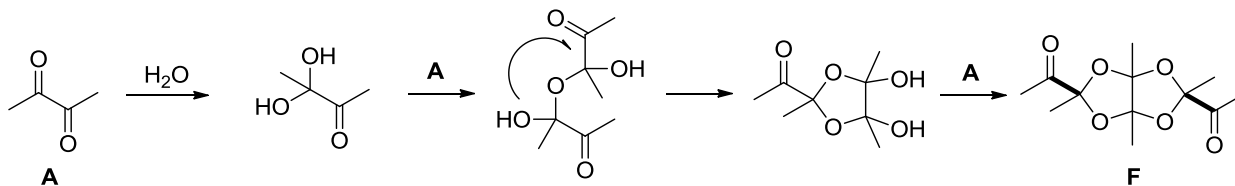


Соединение **H** содержит один цикл, два типа атомов водорода в соотношении 3:1 и четыре типа атомов углерода. Восстановление **H** дает соединение **N**, которое при взаимодействии с эквимольным количеством **H** дает интенсивное, почти черное окрашивание, исчезающее при добавлении уксусной кислоты. Такое окрашивание наблюдается при взаимодействии хинонов с гидрохиноном (образование хингидрона). Действительно, двойная альдольно-кетоновая конденсация **A** может привести к 2,5-диметилбензохинону (**H**), содержащему метильную группу и протон двойной связи, сопряженной с карбонильной группой, (два типа атомов водорода) и 4 типа атомов углерода. Восстановление **H** дает 2,5-диметилгидрохинон **N**, который при взаимодействии с **H** образует аналог хингидрона.

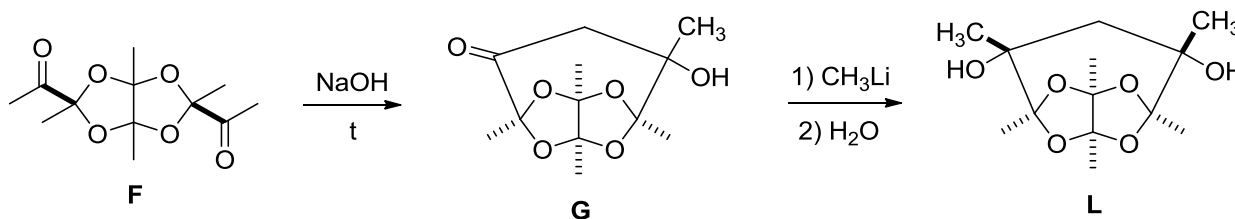


**F** имеет простейшую формулу  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$  и образуется конденсацией биацетила, содержащего 4 атома углерода. При этом в ПМР спектре соединения **F** присутствуют только три синглета интенсивностью 1:1:1. Это может быть только в том случае, если **F** –

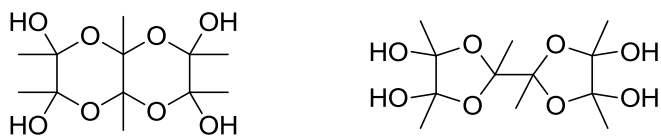
тример биацетила, т. е. имеет формулу  $C_{12}H_{18}O_6$ . Степень ненасыщенности для **F** равна 4. Из спектральных данных можно сделать вывод, что соединение **F** содержит 6 метильных групп. Две из них входят в состав групп  $CH_3CO$ , наличие которой следует из реакции с динитрофенилгидразином. Кроме того, в молекуле должны присутствовать два цикла и 4 метильные группы, но нет фрагментов 1,2-диола, 1,2-дикетона или  $\alpha$ -гидроксикетона (нет реакции с  $NaIO_4$ ). Единственная формула, удовлетворяющая этому условию, приведена ниже. Очевидно, **F** образуется в результате гидратации биацетила и последовательных реакций гидроксильных групп с группами  $C=O$ .



На схеме остались только четыре нерассмотренные реакции: превращение **F** в **G**, **A** в **G**, **A** в **M** и **G** в **L**. Последняя не может быть альдольной конденсацией. То же можно сказать и о реакциях **A**, поскольку альдольная конденсация **A** уже была рассмотрена. Следовательно, альдольная конденсация – превращение **F** в **G**. Для этого ацетильные группы в **F** должны находиться по одну сторону от бициклической основы. При взаимодействии **G** с метиллитием образуется диол **L**, имеющий плоскость симметрии:



**3.** Поскольку **M** не может иметь 11 атомов водорода, можно сделать вывод, что атомов водорода 22: 6 метильных групп и 4 гидроксигруппы. Можно предположить, что **M** образуется из трех молекул **A** (по 2 метильные группы в каждой) и (с учетом числа атомов водорода) – двух молекул воды. При этом соединение **M** должно иметь один (и только один) из следующих элементов симметрии: 1) центр симметрии; 2) плоскость симметрии или 3) ось симметрии второго порядка. Тогда возможный ответ – один из дастереомеров приведенных ниже структур, имеющих указанный элемент симметрии.



**Система оценивания**

1. 2 уравнения по 1 баллу. Всего 2 балла.

2. Структурные формулы **A, C–E, H, N** – по 1 баллу. Структуры **B, F, G, I–M** – по 2 балла.

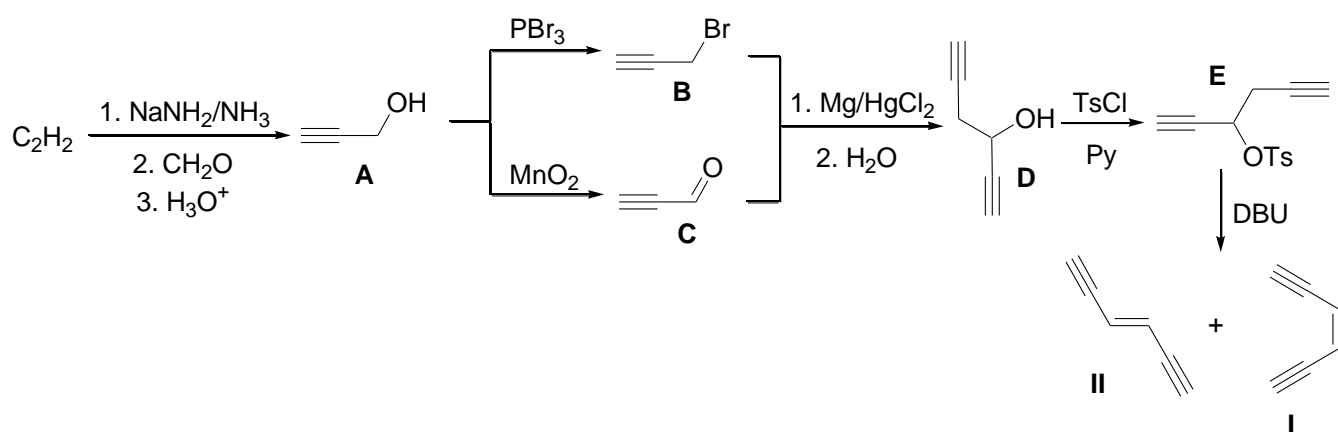
Всего 22 балла.

3. 1 структура – 1 балл.

**Итого: 25 баллов**

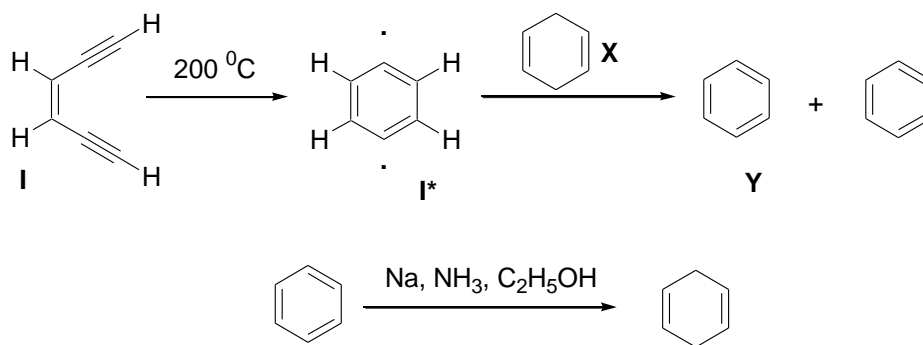
**Задача О-3 (авторы И. В. Трушков, С. Г. Бахтин):**

1.



**II** – это *транс*-изомер, поскольку, являясь более стабильным, образуется в большем количестве.

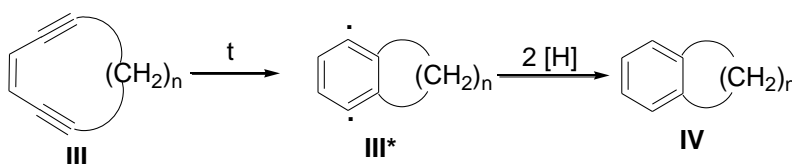
Характерная особенность сопряженных эндинов – их циклизация в 1,4-дегидробензолы, являющиеся бирадикалами (реакция Бергмана). Очевидно, что углеводород **Y**, в который превращается **I\*** за счет отрыва двух атомов H от соединения **X**, может быть только бензол. Поскольку количество образовавшегося бензола равно сумме количеств **I** и **X**, можно сделать вывод, что структура **X** близка к структуре бензола, а его формула будет  $C_6H_6 + 2H = C_6H_8$  (циклогексадиены или циклогексин). Однако циклогексин очень неустойчив. Из изомерных циклогексадиенов в одну стадию из бензола можно получить только циклогексадиен-1,4 путем восстановления по Берчу.



Независимо от среды, в которой осуществляют нагревание **I**, образующийся интермедиат **I\*** будет присоединять 2 фрагмента в 1,4-положения бензольной системы:



2. Представим превращения, происходящие с **III**, следующим образом:



Здесь источником двух атомов H служит углеводородный растворитель. Мультиплет в спектре ПМР **IV** при 7.4 м. д. – это сигнал ароматических протонов. Легко видеть, что молекула **IV** содержит 4 таких атома. Тогда с учетом соотношения интенсивностей, остается еще  $4 + 4 = 8$  атома H, т. е.  $n = 8/2 = 4$  (1,2,3,4-тетрагидронафталин).

3. Для **I**  $A = 1.45 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1} = 5.22 \cdot 10^{16} \text{ час}^{-1}$ .  $E_A = 134 \text{ кДж/моль}$ .  $k_I = A \cdot \exp(-E_A/RT) = 5.22 \cdot 10^{16} \cdot \exp(-134000/8.314 \cdot 310) = 1.37 \cdot 10^{-6} \text{ час}^{-1}$ . С другой стороны, для реакции первого порядка:

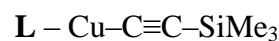
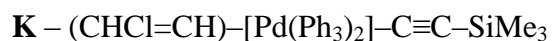
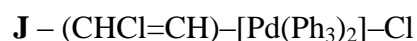
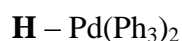
$$k = t^{-1} \ln(C_0/C_{\text{тек}}).$$

Из значения  $\tau_{90\%}$  (когда  $C_0/C_{\text{тек}} = 100/10 = 10$ ), находим, что  $k_{III} = 59^{-1} \ln 10 = 3.90 \cdot 10^{-2} \text{ час}^{-1}$ . В итоге,  $k_{III} \gg k_I$ . Это объясняется тем, что главным фактором, определяющим скорость циклизации, является достаточная близость терминальных *sp*-центров реагирующей системы. В 10-членном циклическом **III** это расстояние значительно меньше, чем в ациклическом **I**.



4. Для установления **M** применим к его комплексу правило Сиджвика (правило 18 электронов), учитывая, что каждый лиганд  $\text{PPh}_3$  является донором двух электронов:  $N + 4 \cdot 2 = 18$  (здесь  $N$  – число валентных электронов **M**). Отсюда  $N = 10$ . Десятым элементом в 5 периоде является палладий Pd. Теперь расшифруем **W**. Из каталитического цикла видно, что при взаимодействии  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{W}$  с  $\text{CuCl}$  в присутствии  $\text{BuNH}_2$  образуется **L** и отщепляется  $\text{HCl}$ . Тогда формула **L** –  $\text{C}_5\text{H}_9\text{CuW}$ . Из массовой доли Cu в **L** рассчитываем, что  $A_W = 28$  г/моль. Это кремний Si.

$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$  может быть или 1,1-дихлорэтиленом, или 1,2-дихлорэтиленом. Из структуры и стереохимии **I** делаем вывод, что это (*Z*)-1,2-дихлорэтилен. Тогда фрагмент  $\text{C}\equiv\text{C}$  в **I** был получен из  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Si}$ . Несложно догадаться, что речь идет об  $\text{HC}\equiv\text{CSiMe}_3$ . Теперь можно записать строение оставшихся веществ:



*Примечание.* Во всех соединениях двойная связь сохраняет *Z*-конфигурацию. Строение промежуточных металлоорганических соединений считать верным при их изображении в общем виде, как это показано выше (без учета геометрии квадратных комплексов Pd).

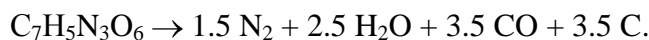
### Система оценивания

1. Структурные формулы 12 соединений по 1 баллу. Всего 12 баллов.
2. Структурные формулы **III** и **IV** – по 1 баллу. Всего 2 балла.
3. Расчет констант скоростей для **I** и **III** – по 1 баллу. Объяснение – 1 балл. Всего 3 балла.
4. Элементы **M** и **W** – по 1 баллу. Структурные формулы **F–H**, **J–L** – по 1 баллу. Всего 8 баллов.

**Итого: 25 баллов.**

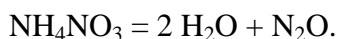
**ХИМИЯ И ЖИЗНЬ****Задача «Химия и жизнь»-1 (авторы И. В. Трушков, В. В. Ерёмин)**

1. При быстропотекающем разложении одного моля **Y** выделяется  $4570 / (1000/227) = 1037$  кДж теплоты. Такой тепловой эффект соответствует реакции разложения:

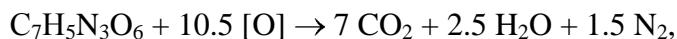


$$Q = 2.5 \cdot 286 + 3.5 \cdot 110 - 63 = 1037 \text{ кДж/моль}$$

2. Уравнение разложения нитрата аммония в обычных условиях:



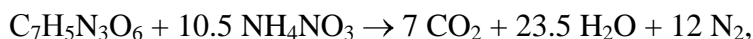
В присутствии восстановителя  $N_2O$  окисляет его, отдавая атом кислорода. Согласно уравнению разложения **Y**, для полного окисления одного моля **Y** до углекислого газа, азота и воды требуется 10.5 молей атомов O:



то есть 10.5 молей  $NH_4NO_3$ . Массовая доля нитрата аммония в такой смеси:

$$\omega(NH_4NO_3) = \frac{10.5 \cdot 80}{10.5 \cdot 80 + 227} = 0.787 = 78.7\% .$$

Согласно уравнению реакции



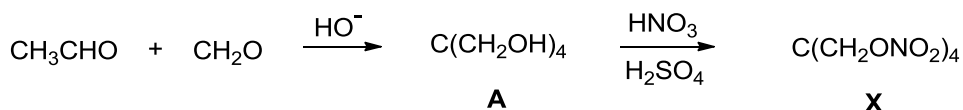
из 1 моля **Y** и 10.5 молей  $NH_4NO_3$ , занимающих объем  $(227 + 10.5 \cdot 80) / 2.0 = 533.5 \text{ см}^3$ , выделяется 19 молей газов общим объемом

$$V = nRT / p = 19 \cdot 8.314 \cdot 298 / 101.3 \approx 465 \text{ л},$$

что превышает объем исходной твердой смеси в  $465 / 0.5335 \approx 870$  раз.

3. Катализируемое кислотой взаимодействие двух карбонильных соединений – реакция альдольной конденсации. В зависимости от соотношения  $CH_2O:CH_3CHO$  она может приводить к 3-гидрокипропионовому альдегиду (1:1), 3-гидрокси-2-(гидроксиметил)-пропионовому альдегиду (2:1) и 3-гидрокси-2,2-бис(гидроксиметил)пропионовому альдегиду (3:1), а при большем избытке  $CH_2O$  последний может вступать в реакцию

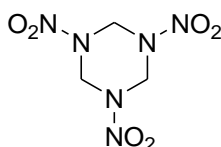
Каннищаро с образованием пентаэритрита и соответствующей кислоты. Вторая стадия – превращение гидроксигруппы –ОН в соответствующий нитрат –ONO<sub>2</sub>. Содержанию С и Н удовлетворяет формула C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O<sub>12</sub> – пентаэритриттетранитрат.



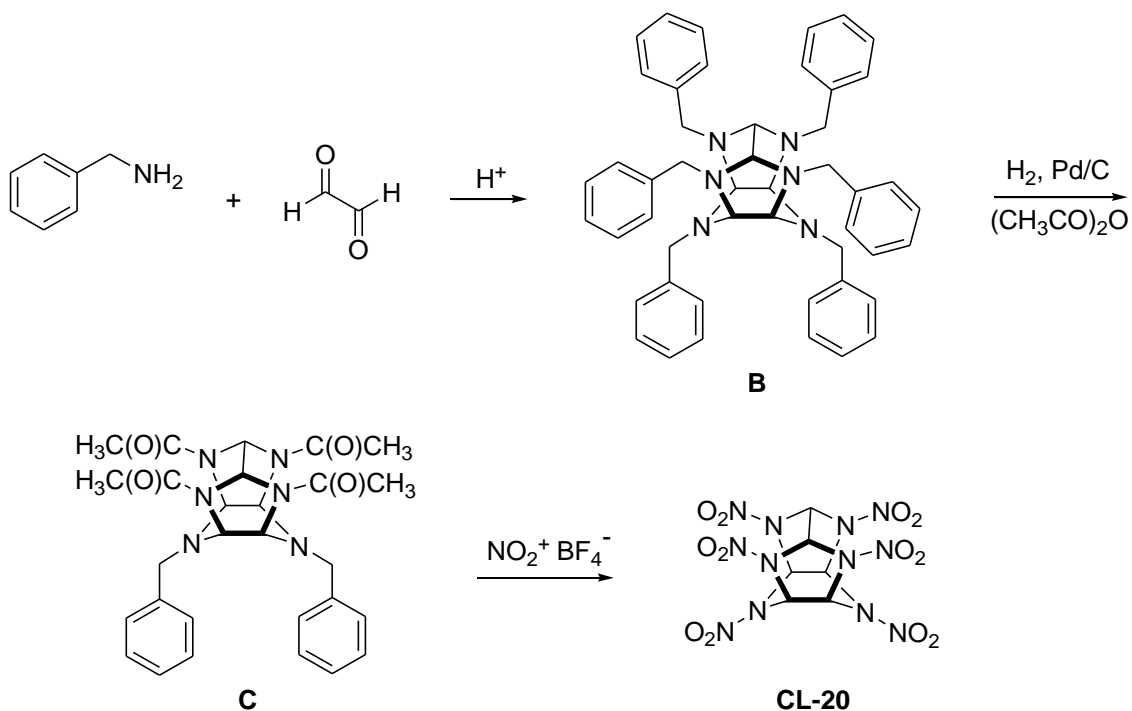
4. Исходя из содержания элементов, формула **Т4** – (CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, причем все атомы углерода и водорода в нем эквивалентны. Учитывая методы получения **Т4**, можно сделать вывод, что это – циклическое соединение, состоящее из повторяющегося фрагмента (–CH<sub>2</sub>N(NO<sub>2</sub>)–). Для определения количества таких фрагментов, рассчитаем количество газов, выделяющихся при быстром разложении 1 моля **Т4**.  $v = pV/RT = 163 \cdot 100 / (8.314 \cdot 327) = 6$  моль. Уравнение быстрого разложения:



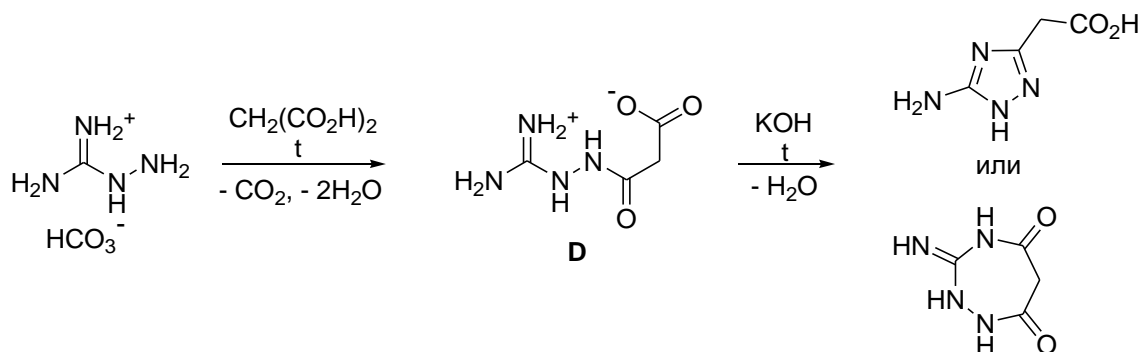
Отсюда  $n = 3$  (вода при указанных условиях – жидкость). Формула **Т4**:



Соединения **В** и **С** имеют, очевидно, скелет CL-20, однако вместо нитрогрупп на атомах азота находятся другие заместители. Значит, вещество **С** содержит 6 групп СН и 6 атомов азота, с которыми, учитывая метод получения, могут быть соединены либо бензильные группы (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>), либо ацетильные фрагменты (CH<sub>3</sub>CO). Наличие в веществе **С** четырех атомов кислорода однозначно приводит к выводу о том, что 4 атома азота присутствуют в виде амида (NC(O)CH<sub>3</sub>), а еще два несут бензильные группы, что согласуется с формулой C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>. В молекуле CL-20 имеется два типа атомов азота – 4 атома одного типа и 2 другого. Можно предположить, что 4 ацетильных группы соединены с атомами первого типа, а 2 бензильных – с атомами азота второго типа. **С** образуется в результате гидронолиза связей N–CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, сопровождающегося ацилированием образовавшихся групп NH. Иначе говоря, в **В** на всех атомах азота находятся бензильные группы, что согласуется с методом его получения. Итак,

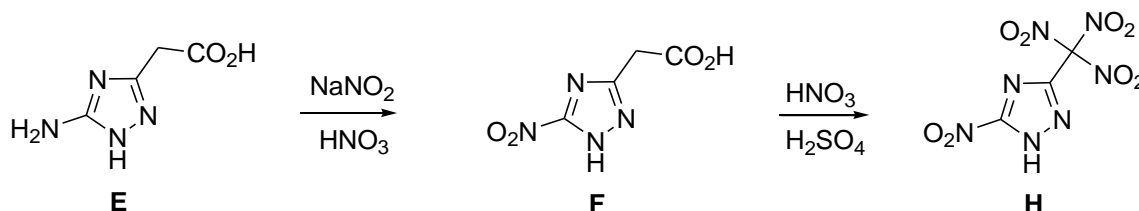


5. Вещество **D** образуется при взаимодействии гидрокарбоната гуанидиния ( $C_2H_8N_4O_3$ ) с малоновой кислотой ( $C_3H_4O_4$ ) с отщеплением одной молекулы  $CO_2$  и двух молекул  $H_2O$ . Следовательно, молекулярная формула **D** –  $C_4H_{10}N_4O_3$ . Логично предположить, что отщепление  $CO_2$  и одной молекулы  $H_2O$  соответствует превращению соли гуанидиния в гуанидин, который далее реагирует с малоновой кислотой с отщеплением молекулы  $H_2O$ . Очевидно, речь идет об образовании моноамида. Поскольку в молекуле гуанидина наиболее активной является группа  $-NNH_2$ , именно она и будет вступать в реакцию. На следующей стадии происходит отщепление еще одной молекулы воды. Можно предположить два варианта: а) образование семичленного цикла с двумя амидными связями в результате взаимодействия  $NH_2$ -группы с фрагментом  $-COOH$ ; и б) ароматизация в результате взаимодействия  $NH_2$ -группы с амидным карбонилем:

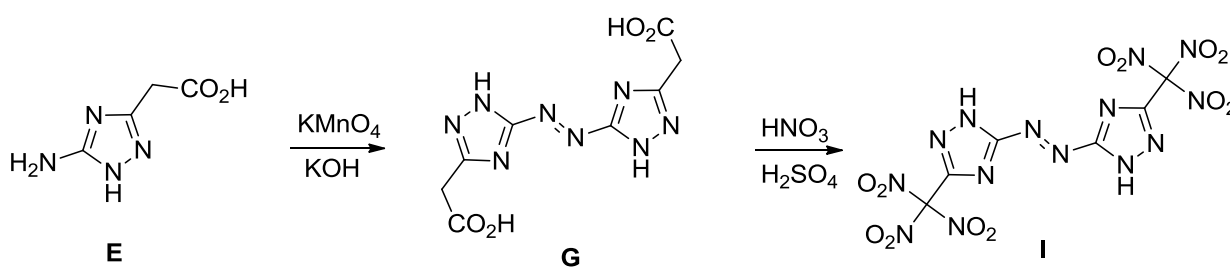


Чтобы выбрать между этими структурами, рассмотрим данные о соединениях **F** и **H**. Во-первых, **F** по сравнению с **E** содержит два дополнительных атома кислорода, но на два атома водорода меньше. Это согласуется с окислением ароматической группы  $-NH_2$  до

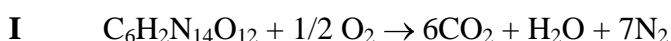
–NO<sub>2</sub> (верхняя структура) либо с окислением группы CH<sub>2</sub> до кетона (нижняя структура). Во-вторых, **H** является продуктом нитрования **F**, однако из молекулярных формул **F** и **H** следует, что при нитровании **F** теряет не только три атома водорода, но и фрагмент CO<sub>2</sub>, что возможно, если одна нитрогруппа замещает –CO<sub>2</sub>H. Следовательно, **F** содержит карбоксильную группу. Тогда **H** – 5-нитро-3-(тринитрометил)-1,2,4-триазол, а **F** – 2-(5-амино-1,2,4-триазол-3-ил)уксусная кислота.



Соединение **I** отличается от **H** тем, что содержит в 2 раза больше атомов углерода, водорода и азота, но 12, а не 16 атомов кислорода. Иначе говоря, **I** – димерный аналог **H**, но содержит на 4 атома кислорода меньше, то есть меньше на две нитрогруппы. При этом последняя стадия аналогична таковой для получения **H**. Это возможно только в том случае, если **G** – димерный аналог **F**, но также содержит меньше нитрогрупп. Поскольку **G** образуется при окислении **E**, можно сделать вывод, что это – продукт окисления аминотриазола в азопроизводное:



6. Уравнения сгорания и удельные теплоты сгорания веществ **I**, **J**·1/2 H<sub>2</sub>O, **K**·2H<sub>2</sub>O:

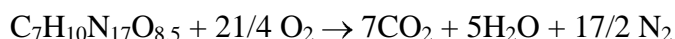


$$Q = 6 \cdot 394 + 286 - (-555) = 3205 \text{ кДж/моль}$$

$$V_m = M / \rho = 462 / 1.83 = 252 \text{ см}^3/\text{моль}$$

$$Q = 3205 / 252 = 12.7 \text{ кДж/см}^3$$

**J**·1/2 H<sub>2</sub>O      Формула кристаллогидрата: C<sub>3</sub>HN<sub>7</sub>O<sub>8</sub> + C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>10</sub> + 1/2H<sub>2</sub>O = C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N<sub>17</sub>O<sub>8.5</sub>

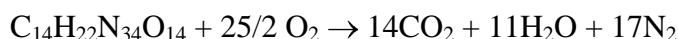


$$Q = 7 \cdot 394 + 5 \cdot 286 - (-626) = 4814 \text{ кДж/моль}$$

$$V_m = M / \rho = 468 / 1.81 = 259 \text{ см}^3/\text{моль}$$

$$Q = 4814 / 259 = 18.6 \text{ кДж/см}^3$$

**К·2Н<sub>2</sub>О**      Формула кристаллогидрата:  $C_6H_2N_{14}O_{12} + 2C_4H_8N_{10} + 2H_2O = C_{14}H_{22}N_{34}O_{14}$



$$Q = 14 \cdot 394 + 11 \cdot 286 - (-1630) = 10292 \text{ кДж/моль}$$

$$V_m = M / \rho = 890 / 1.94 = 459 \text{ см}^3/\text{моль}$$

$$Q = 10292 / 459 = 22.4 \text{ кДж/см}^3$$

$$E_{кин} = 1000 \cdot (2000)^2 / 2 = 2 \cdot 10^9 \text{ Дж} = 2 \cdot 10^6 \text{ кДж}$$

$$Q_{сгор} = 4 \cdot 10^6 \text{ кДж}$$

Удельная теплота сгорания:  $4 \cdot 10^6 / (220 \cdot 10^3) = 18 \text{ кДж/см}^3$  – вещество **Ж**·1/2 Н<sub>2</sub>О

#### Система оценивания:

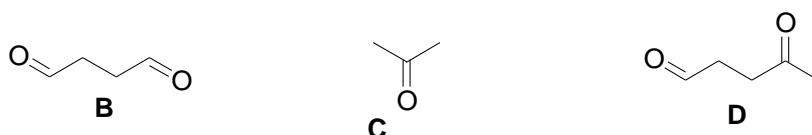
1. Уравнение реакции разложения **У** – 1 балл. Подтверждение термохимическим расчетом – 2 балла. Всего – **3 балла**.
2. Расчет массовой доли нитрата аммония – 2 балла (из них 1 балл – за уравнение реакции). Расчет отношения объемов – 2 балла. **Всего 4 балла**.
3. Структурные формулы **А** и **Х** по 1 баллу. **Всего 2 балла**.
4. Структурные формулы **В** и **С** по 1.5 балла. **Всего 3 балла**.
5. Структурные формулы **Д-И** по 1.5 балла. **Всего 9 баллов**.
6. Правильный ответ – **4 балла** при условии, что он подтвержден уравнением сгорания и расчетом удельной теплоты. Частичные баллы: молекулярные формулы веществ **Ж** и **К** или их кристаллогидратов – по 0.5 балла; уравнения сгорания – еще по 0.5 балла. Правильный ответ без расчета – 0 баллов.

**Всего – 25 баллов**

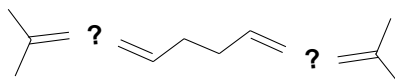
**Задача «химия и жизнь»-2 (автор С. Г. Бахтин)**

1. При озонировании **A** получили  $1 + 2 + 4 = 7$  молекул продуктов, значит **A** содержит 6 двойных связей. Формула алканов –  $C_nH_{2n+2}$ , а каждая двойная связь уменьшает число атомов H на два. Тогда формула класса полиенов, к которому относится **A** –  $C_nH_{2n-10}$ .

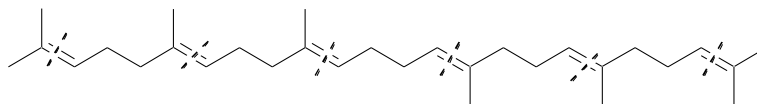
2. Для  $C_nH_{2n-10}$   $\omega(C) = 87.8\%$ , отсюда  $n = 30$ , формула сквалена  $C_{30}H_{50}$ . Исходя из элементного состава, получаем следующие формулы продуктов озонирования: **B** –  $(C_2H_3O_2)_a$ , **C** –  $(C_3H_6O)_b$ , **D** –  $(C_5H_8O_2)_c$ . Сразу можно видеть, что  $a \geq 2$ , ведь вещества с формулой  $C_2H_3O_2$  не существует. Из мольного соотношения продуктов,  $C_{2a} + 2 C_{3b} + 4 C_{5c} = C_{30}$ . С учетом ограничений, наложенных на  $a$ , единственно возможный вариант, когда  $a = 2$ ,  $b = 1$ ,  $c = 1$ . Йодоформная проба говорит о наличии в веществе  $CH_3C=O$  группы, реакция серебряного зеркала – о наличии в веществе альдегидной группы. Все продукты, согласно условию, неразветвленные. Итак:



вещество **B** образуется в количестве 1 моль, значит фрагмент  $=CH-CH_2-CH_2-CH=$  находится в центре молекулы **A**. Поскольку ацетон имеет только одну карбонильную группу, то фрагмент  $(CH_3)_2C=$  находится «на краю» молекулы **A**, с двух сторон (т. к. получили 2 моль **C**). Предварительная структура **A**:

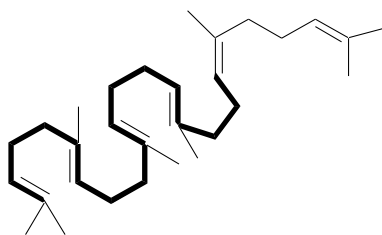


Поскольку молекула симметрична, то оставшиеся четыре фрагмента из **D** ( $=C(CH_3)-CH_2-CH_2-CH=$ ) следует поместить по два на место каждого вопросительного знака «?». Существует только один способ такого сочленения фрагментов, чтобы вся молекула содержала только одинаково замещенные двойные связи:

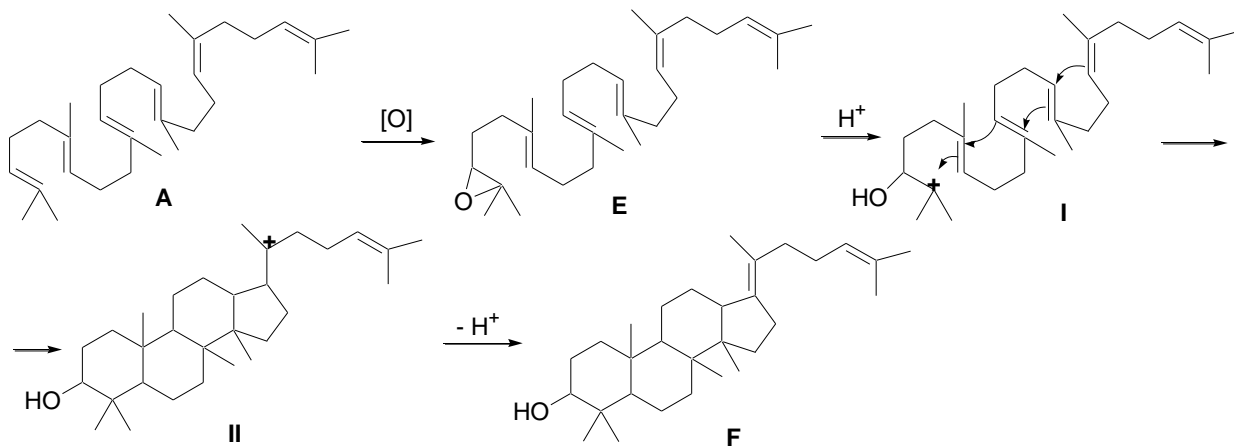


Все двойные связи тризамещенные, имеют *транс*-конфигурацию (самый стабильный геометрический изомер).

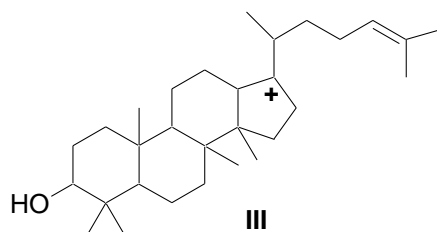
3.



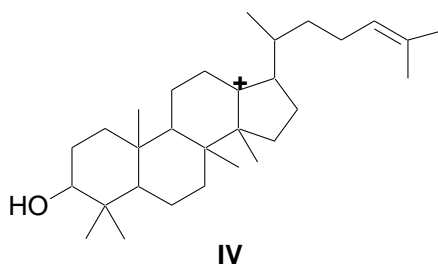
4.



Согласно условию, протонирование **F** дает катион, отличный от **II**:

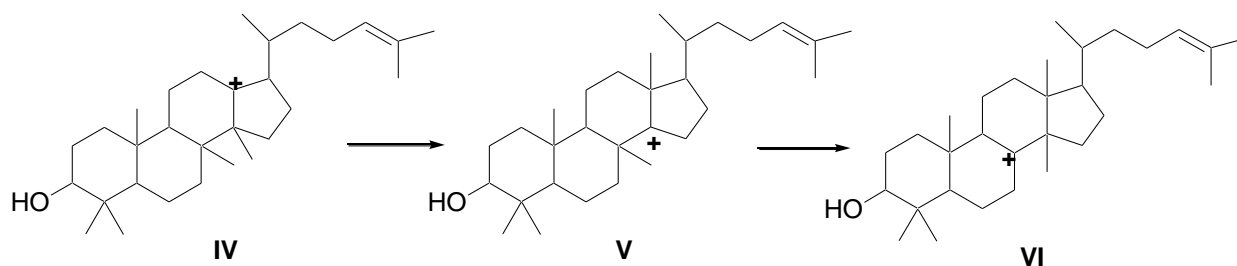


Для него есть только один вариант миграции  $H^+$ , чтобы получился новый третичный катион:

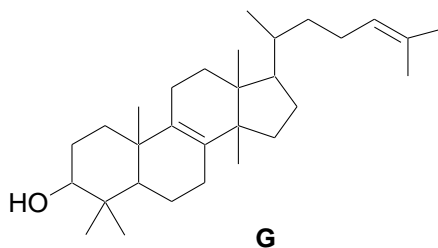


Миграция двух метильных групп:





Отщепление  $H^+$  из **VI** и дает искомый продукт **G**, то есть ланостерин:



5. а) Гидрофильной частью молекулы холестерина является ОН-группа.

б) Холестерин, в связи с высокой температурой плавления, обладает меньшей подвижностью и будет уменьшать «текучесть» мембраны, то есть будет уменьшать подвижность цепей жирных кислот, из которых состоит гидрофобная часть мембраны. Следовательно, чем больше холестерина в составе мембраны, тем меньше ее проницаемость.

**Система оценивания:**

1. Расчет числа двойных связей, содержащихся в молекуле **A** – 2 балла. Общая формула класса полиенов, к которому принадлежит **A** – 2 балла. Всего 4 балла.
2. Структурные формулы соединений **A–D** – по 2 балла. Всего 8 баллов.
3. Структурная формула сквалена – 3 балла.
4. Структурные формулы соединений **E, G, I – VI** – по 1 баллу. Всего 6 баллов.

5. а) 2 балла, б) 2 балла.

**Итого – 25 баллов.**