

Решение заданий второго тура

Неорганическая химия

Решение задачи 1 (автор: Серяков С.А.)

1. Газообразными простыми веществами являются инертные газы, H_2 , N_2 , O_2 , O_3 , F_2 , Cl_2 . Инертные газы, водород и азот напрямую не соединяются с фосфором, поэтому в качестве вещества **В** они не подходят. Кислород или озон не дают нескольких жидких оксидов (**С**, **Д** и **Е**), реагируя с простым веществом **А**, также необъяснимой с точки зрения этой гипотезы выглядит природа кислотных свойств **Г**, поскольку вещество может содержать только атомы водорода и кислорода. Если веществом **В** является фтор, то с фосфором он даст газообразный PF_5 , а с учетом того, что продукт гидролиза **Г** не содержит атомов

A, веществом **G** могла бы быть лишь HF , не проявляющая сильных кислотных свойств. Следовательно, простым веществом **B** является хлор, $\mathbf{G} = \text{HCl}$, $\mathbf{I} = \text{PCl}_5$ эти вещества удовлетворяют данным условия по всем пунктам.

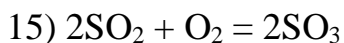
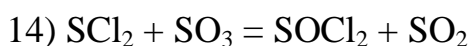
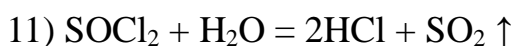
Определим о каком простом веществе **A** идет речь в условии. При образовании бинарных соединений **C**, **D** и **E** отрицательную степень окисления проявляет хлор, поскольку согласно выводам сделанным выше, в растворе остается HCl , значит газообразным продуктом **F** будет оксид более электроположительного по сравнению с хлором элемента **A** (гипотетическое восстановление хлора кислородом O^{2-} воды привело бы к выделению O_2 , не реагирующего с хлором при образовании **C**, **D** и **E**). Газообразными оксидами, способными выделяться из водного раствора являются CO , CO_2 , NO , NO_2 , SO_2 , ClO_2 . Углерод и азот не соединяются с хлором, тем более с образованием нескольких жидких веществ, поэтому единственным разумным вариантом вещества **A** является сера, про способность диспропорционирования хлоридов которой в водной среде хорошо известно:

$$2\text{S}_n\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = (2n-1)\text{S} \downarrow + \text{SO}_2 \uparrow + 4\text{HCl}$$
 - отношение масс **F** = SO_2 и **G** = HCl не зависит от n .

Определим n для соединений **C**, **D** и **E**: $m(\mathbf{A})/m(\mathbf{F}) = 32 \cdot (2n - 1)/64 = n - 0.5$, откуда **C** = SCl_2 ($n = 1$); **D** = S_2Cl_2 ($n = 2$); **E** = S_3Cl_2 ($n = 3$).

Уравнения реакций:

- 1) $\text{S} + \text{Cl}_2 = \text{SCl}_2$
- 2) $2\text{S} + \text{Cl}_2 = \text{S}_2\text{Cl}_2$
- 3) $3\text{S} + \text{Cl}_2 = \text{S}_3\text{Cl}_2$
- 4) $2\text{SCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{S} \downarrow + \text{SO}_2 \uparrow + 4\text{HCl}$
- 5) $2\text{S}_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 3\text{S} \downarrow + \text{SO}_2 \uparrow + 4\text{HCl}$
- 6) $2\text{S}_3\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 5\text{S} \downarrow + \text{SO}_2 \uparrow + 4\text{HCl}$
- 7) $2\text{P} + 5\text{S} = \text{P}_2\text{S}_5$ (либо $4\text{P} + 10\text{S} = \text{P}_4\text{S}_{10}$)
- 8) $2\text{P} + 5\text{Cl}_2 = 2\text{PCl}_5$
- 9) $\text{SO}_2 + \text{PCl}_5 = \text{SOCl}_2 + \text{POCl}_3$
- 10) $5\text{SOCl}_2 + \text{P}_2\text{S}_5 = 5\text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$

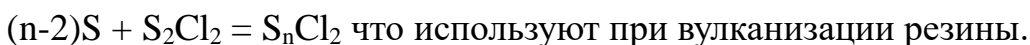


Вещества:

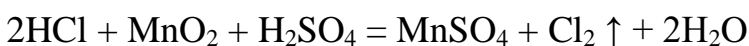
A = S B = Cl₂ C = SCl₂ D = S₂Cl₂ E = S₃Cl₂ F = SO₂ G = HCl
H = P₂S₅ I = PCl₅ J = SOCl₂ K = SO₂Cl₂ L = H₂SO₄ M = SO₃

Уместными для обоснования решения будут любые отсылки к методам синтеза (катализаторы: камфора для хлорирования или V₂O₅ при контактном способе окисления SO₂), либо упомянутой в условии кратность молярной массы газа **F** молярной массе **A** при гидролизе соединений **C**, **D** и **E**.

2. S₂Cl₂ химически растворяет серу, образуя цепочечные молекулы S_nCl₂:



3. Например на раствор можно подействовать MnO₂ в присутствии серной кислоты:



4. Образование серной кислоты по реакции SO₃ + H₂O = H₂SO₄ и её последующая гидратация H₂SO₄ + 2H₂O = SO₄²⁻ + 2H₃O⁺ сопровождается значительным тепловыделением в поверхностном слое водного раствора-поглотителя SO₃. При нагревании SO₃ распадается на SO₂ и кислород, поэтому поглощение SO₃ водой для получения серной кислоты не проводят.

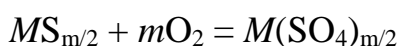
Система оценивания:

1	Вещества C, D, E, F, G, H, I, J, K, L, M (11 шт) по 1 баллу	11 баллов
	Реакции 1–15 по 0.7 балла	10.5 балла
2	Уравнение реакции растворения серы	1.5 балла
3	Уравнение регенерации хлора из раствора G	1 балл
4	Обоснование нецелесообразности поглощения M водой	1 балл
	ИТОГО:	25 баллов

Решение задачи 2 (авторы: Андреев М.Н., Дроздов А.А.)

Большинство руд состоит из сульфидов, оксидов или силикатов. При нагревании природных сульфидов в атмосфере кислорода происходит окисление сульфида до сернистого газа (газ, имеющий характерный запах) и оксида металла или сульфата. Различие продуктов (по окраске) окисления сульфида на воздухе и в запаянной ампуле позволяет предположить, что продуктом окисления в ампуле стал сульфат. Рассчитаем количество кислорода в ампуле:

$$v(\text{O}_2) = (1,268 - 1)/32 = 8,38 \text{ ммоль}$$



тогда сульфида было $8,38/m$ ммоль, где m – валентность металла

$$M(M\text{S}_{m/2}) = 1/8,38/m = 119,4m \text{ г/моль}$$

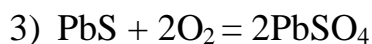
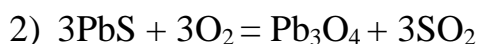
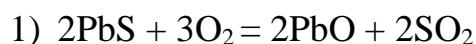
при $m = 1$ $M = 119,4 - 16 = 103,4$ Rh – не образует сульфид в ст. ок. +1, не образует оксидов желтого и оранжевого цвета

$$\text{при } m = 2 \text{ } M = 238,8 - 32 = 206,8 \text{ Pb – подходит}$$

при $m = 3$ $M = 258,2 - 48 = 310,2$ металлов с такой и большей массой (при $m > 3$) нет в природе.

Таким образом, минерал – это сульфид свинца PbS (X_1), а продукт прокаливания в ампуле – сульфат свинца PbSO_4 (X_4).

Продуктами длительного прокаливания сульфида свинца на воздухе в зависимости от температуры обжига являются оксиды свинца: желтый (свинцовый глет) PbO (X_2) и оранжевый (свинцовый сурик) Pb_3O_4 (X_3).



Сульфат свинца (в отличие от сульфата бария) растворим в щелочах:



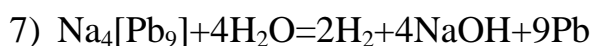
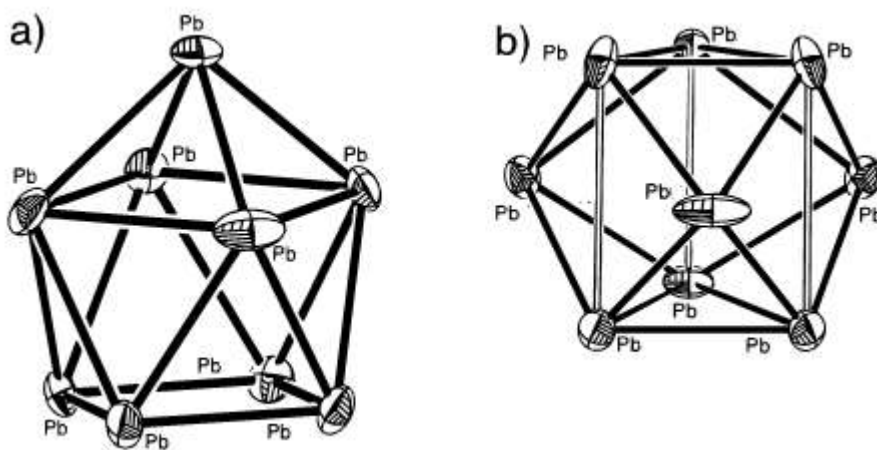
При нагревании оксида свинца с углем образуется свинец в виде простого вещества (X_5):



Предположим, что X_6 состоит из натрия и свинца, тогда

$$v(\text{Na}) : v(\text{Pb}) = 4,7/23 : 95,3/207 = 0,204 : 0,460 = 1 : 2,25 = 4 : 9$$

$X_6 - \text{Na}_4[\text{Pb}_9]$ – это соединение, в котором анион имеет состав Pb_9^{4-} . Данное соединение относится к числу так называемых фаз Цинтля – интерметаллидов, в которых атомы одного из элементов (это р-металлы больших периодов, в данном случае – свинец) образуют анионы со связью металл-металл. Анион Pb_9^{4-} , входящий в состав вещества X_6 , имеет форму одношапочной квадратной антипризмы (а), а другие – искаженной трехшапочной тригональной призмы (b)⁹. В этом веществе (плюмбиде натрия) натрий формально имеет степень окисления +1, а свинец –4/9.



$X_1 - \text{PbS}$, $X_2 - \text{PbO}$, $X_3 - \text{Pb}_3\text{O}_4$, $X_4 - \text{PbSO}_4$, $X_5 - \text{Pb}$, $X_6 - \text{Na}_4[\text{Pb}_9]$, $Y - \text{H}_2$

Система оценивания:

1	Элемент X	2 балла
	Неизвестные вещества $X_1 - X_5$, Y по 2 балла Вещество X_6 – 3 балла	15 баллов
2	Уравнение реакции 1 – 8 по 1 баллу	8 баллов
	ИТОГО:	25 баллов

⁹ V. Queneau and S. C. Sevov//Inorg. Chem.1998 ,v. 37, pp. 1358-1360

Решение задачи 3 (автор: Андреев М.Н., Дроздов А.А.)

1. Вещества Z_1 и Z_2 – бинарные, отсюда можно предположить, что вещества X и Y – простые. Тогда, соединения Z_1, Z_2, Z_5, Z_6 , а, возможно A и Z_3 , представляют собой бинарные вещества, образованные элементами X и Y' (легколетучая жидкость Y). Таким образом, простое вещество – жидкость Y – это бром (Br_2).

Вещество	$\omega(X),\%$	$\omega(Br),\%$	$\omega(Br)/\omega(X)$
Z_1	58,97	41,03	0,696
Z_2	52,69	47,21	0,894
Z_3	32,39	67,61	2,087

Из таблицы видно, что в Z_3 брома в три раза больше, чем в Z_1 . Тогда предположим, что Z_1 имеет состав XBr , а Z_3 – XBr_3 . Имеем в Z_1 $X=80/0,696=115$ г/моль что соответствует молярной массе индия.

Предположим, что при внесении бромидов Z_5 и Z_6 в воду весь бром переходит в $AgBr$ при добавлении избытка нитрата серебра. Для Z_5 :

$$v(Br) = v(AgBr) = 0,272/188 = 0,00145 \text{ моль.}$$

$$m(Br) = 0,00145 \cdot 80 = 0,116 \text{ г, } m(In) = 0,2 - 0,116 = 0,084 \text{ г}$$

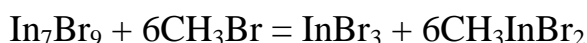
$v(In) : v(Br) = 0,084/115 : 0,00145 = 0,00073 : 0,00145 = 1 : 2$. Аналогично для Z_6 :

$$v(In) : v(Br) = \frac{0,098}{115} : \frac{0,239}{188} = 0,00085 : 0,00127 = 2 : 3$$

Таким образом, неизвестные вещества, имеют формулы:

Соединение	A	Z_1	Z_2	Z_3	Z_5	Z_6
Формула	CH_3InBr_2	$InBr$	In_7Br_9	$InBr_3$	$InBr_2$	In_2Br_3

Химия индия во многом близка химии алюминия, расположенного с ним в одной группе. Следовательно, для индия характерная высшая степень окисления +3. Поэтому, соединения индия (+1) легко окисляются даже таким слабым окислителем, как метилбромид.



Реакции данного типа называют окислительным присоединением.

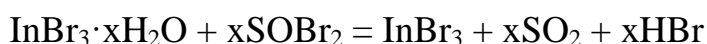
В кислотной среде индий(+1) окисляется под действием катионов водорода:



Производные метилиндия в кислотной среде разлагаются с образованием метана:



Образующийся при этом трибромид индия InBr_3 переходит в раствор, из которого кристаллизуется гидрат $\text{InBr}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. При действии тионилбромида он обезвоживается:



$$v(\text{SOBr}_2) = 2,695/208 = 0,01296 \text{ моль}$$

$$v(\text{InBr}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}) = 1/(355 + 18x)$$

$$x/(355 + 18x) = 0,01296$$

$$x = 6.$$

Формула кристаллогидрата: $\text{InBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (вещество \mathbf{Z}_4)

Индий проявляет в своих соединениях степени окисления +1 и +3. Индий в степени окисления +3 может находиться как в тетраэдрическом, так и в октаэдрическом окружении. Для примера на рисунке показана кристаллическая структура In_7Br_9 (вещество \mathbf{Z}_2)¹⁰.

2. При реакции с водой InBr диспропорционирует по уравнению реакции:



При ответе на вопрос 4) задачи достаточно представить структуры веществ следующим образом:

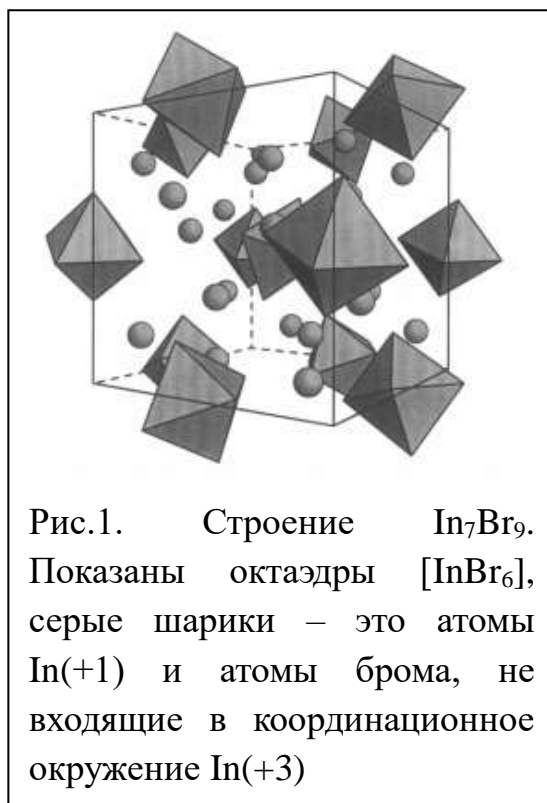


Рис.1. Строение In_7Br_9 . Показаны октаэдры $[\text{InBr}_6]$, серые шарики – это атомы $\text{In}(+1)$ и атомы брома, не входящие в координационное окружение $\text{In}(+3)$

¹⁰ [R. Dronskowski, The crystal structure of In_7Br_9 // Zeitschrift für Kristallographie 1995, 210, 920-923.

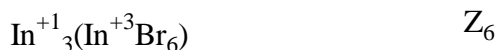
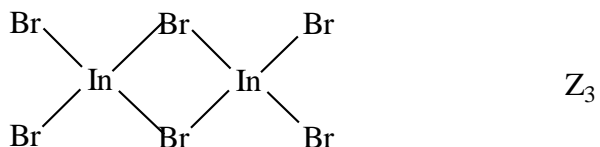
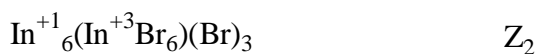
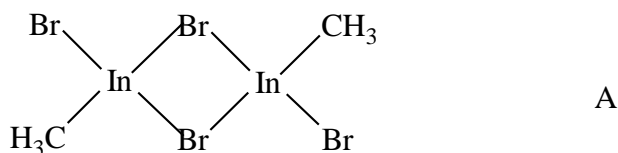
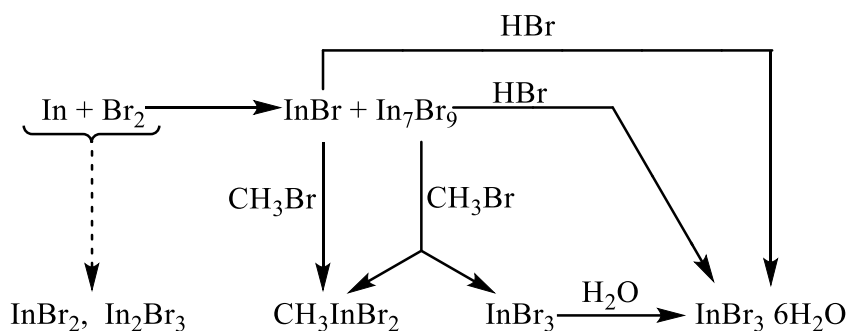


Схема с расшифрованными веществами имеет вид:



Система оценивания:

1	6 веществ по 1,5 балла 5 уравнений реакций по 1 баллу	14 баллов
2	Уравнение реакции с водой	2 балла
3	2 вещества по 1.5 балла	3 балла
4	4 структуры по 1.5 балла	6 баллов
	ИТОГО:	25 баллов

Решение задачи 4 (автор: Курамшин Б.К.)

1. Качественных данных задачи недостаточно для определения каких-либо веществ. Поэтому воспользуемся для начала количественными данными. В *реакции 1* из оксида Г и элемента Х образуется оксид В. Пусть Г = X₂O_a, В = X₂O_c. Если масса Г равна 6,440 г, то масса вступившего в реакцию Х равна 1 г, а масса получившегося В равна 7,440 г.

Масса кислорода в оксиде **В** по закону сохранения массы равна массе кислорода в **Г**:

$$\omega(\Gamma) \cdot 6.440 = \omega(\text{В}) \cdot 7.440$$

где $\omega(\text{В})$ и $\omega(\Gamma)$ – массовые доли кислорода в оксидах.

$$\omega(\Gamma) = \omega(\text{В}) \cdot \frac{7.440}{6.440} = 0.5968 \cdot \frac{7.440}{6.440} = 0.6895$$

Выразим $M(\text{X})$ через $\omega(\text{В})$ и $\omega(\Gamma)$ из уравнений:

$$\omega(\Gamma) = \frac{16a}{2M(\text{X}) + 16a} = \frac{8a}{M(\text{X}) + 8a} = 0.6895; \omega(\text{В}) = \frac{8c}{M(\text{X}) + 8c} = 0.5968.$$

$$M(\text{X}) = 3.603a = 5.405c$$

$$a = 1.5c$$

Как видим, степени окисления **X** в **В** и **Г** отличаются в полтора раза. Такое возможно либо в случае $a = 3, c = 2$ и тогда $M(\text{X}) = 10.81$, что соответствует бору, либо в случае $a = 6, c = 4$ и $M(\text{X}) = 21,62$ (такого элемента нет). Значит, $a = 3, c = 2$, **X** – это **бор**, **В** – **B₂O₂**, **Г** – **B₂O₃**. Заметим, что оксид B₂O₂ существует именно в димерной форме.

Для дальнейшего определения состава хлорида бора **Б** и фторида бора **А** рассчитаем состав аддукта хлорида с ацетиленом. Как известно, кратные связи в органических соединениях присоединяют соединения бора, а в случае тройных связей возможно присоединение одной или двух молекул. В случае присоединения одной молекулы массовая доля углерода больше, а двух – меньше. Поэтому для **Б**, **Д** и **Е** запишем формулы: B_mCl_n, C₂H₂·2B_mCl_n (продукт с меньшей долей углерода) и C₂H₂·B_mCl_n (продукт с меньшей массовой долей углерода). Тогда можно записать два равенства:

$$\frac{24.02}{24.02 + 2.02 + 10.81m + 35.45n} = 0.1268;$$

$$\frac{24.02}{24.02 + 2.02 + 2(10.81m + 35.45n)} = 0.0681$$

Из обоих уравнений следует равенство: $10.81m + 35.45n = 163.4$. Это уравнение имеет единственное решение в натуральных числах: $m = 2, n = 4$. То есть **Б** – это **B₂Cl₄**, **Д** – **C₂H₂(BCl₂)₄** и **Е** – **C₂H₂(BCl₂)₂**. Ввиду изоструктурности

А и **Б** можно сделать вывод о том, что **А** – это **B₂F₄**.

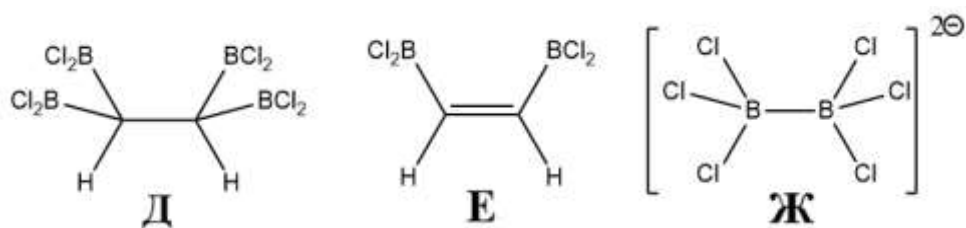
В реакциях с хлоридами тетраметиламмония и фосфора хлорид бора как кислота Льюиса выступает акцептором галогенид-ионов. Поскольку анионы получившихся солей имеют заряд 2⁻, то к B₂Cl₄ присоединилось два хлорид-иона, и образовались соответствующие соли: **Ж** – (N(CH₃)₄)₂[B₂Cl₆] и **З** – (PCl₄)₂[B₂Cl₆]. Это предположение подтверждает тот факт, что при образовании аниона B₂Cl₆²⁻ связи в B₂Cl₄ не рвутся, то есть связь В–В остается нетронутой, и анион действительно должен содержать два атома бора.

Итого: **Х** – В; **А** – B₂F₄, **Б** – B₂Cl₄, **В** – B₂O₂, **Г** – B₂O₃, **Д** – C₂H₂(BCl₂)₄, **Е** – C₂H₂(BCl₂)₂, **Ж** – (N(CH₃)₄)₂[B₂Cl₆], **З** – (PCl₄)₂[B₂Cl₆].

2. Уравнения реакций 1 – 7:

- 1) 2B₂O₃ + 2В → 3B₂O₂
- 2) B₂O₂ + 2SF₄ → B₂F₄ + 2SOF₂
- 3) 3B₂O₂ + 4BCl₃ → 3B₂Cl₄ + 2B₂O₃
- 4) C₂H₂ + 2B₂Cl₄ → C₂H₂(BCl₂)₄
- 5) C₂H₂ + B₂Cl₄ → C₂H₂(BCl₂)₂
- 6) 2Nme₄Cl + B₂Cl₄ → (Nme₄)₂[B₂Cl₆], Me=CH₃
- 7) 2PCl₅ + B₂Cl₄ → (PCl₄)₂[B₂Cl₆]

3. Структуры **Д**, **Е**, аниона соли **Ж**:



4. Единственная возможная нестабильная *двухатомная* частица, которая образуется в реакции бора с трифторидом бора, – это BF. Значит, **И** – это **BF**. Он, присоединяясь к трифториду бора, дает B₂F₄.

Для расчета состава **К** найдем мольное отношение элементов в нем:

$$B:F = \frac{25,45}{10,81} : \frac{100 - 25,45}{19,00} = 2,354:3,924 = 1:1,667 = 3:5$$

То есть **К** – это **B₃F₅**. Формула соответствует присоединению двух частиц BF к

одной молекуле BF_3 , то есть **К** является следующим после B_2F_4 гомологом в ряду фторидов бора.

Рассмотрим *реакцию 11*. В ней из 5.097 г B_3F_5 образуется 3.145 г **Л** и B_2F_4 , масса которого должна составлять $5.097 - 3.145 = 1.952$ г. Для этих масс найдем количества вещества:

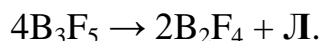
$$v(\text{B}_3\text{F}_5) = \frac{5.097}{10.81 * 3 + 19 * 5} = 0.040 \text{ моль};$$

$$v(\text{B}_2\text{F}_4) = \frac{1.952}{10.81 * 2 + 19 * 4} = 0.020 \text{ моль}$$

То есть из 2 моль B_3F_5 образуется 1 моль B_2F_4 и какое-то количество **Л**. Запишем уравнение *реакции 11* в виде:

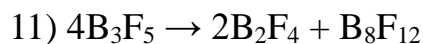


В левой части этого уравнения всего $16a$ атомов, а в правой, с учетом того, что в **Л** всего 20 атомов, всего $6a + 20$ атомов. Решив уравнение $16a = 6a + 20$, находим, что $a = 2$, то есть уравнение *реакции 11*:

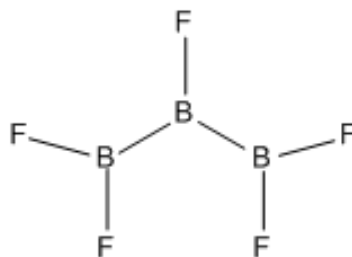


Из этого уравнения можно определить, что **Л** содержит 8 атомов бора и 12 атомов фтора. Итак, **Л** – это B_8F_{12} .

5. Уравнения реакций 8 – 11:

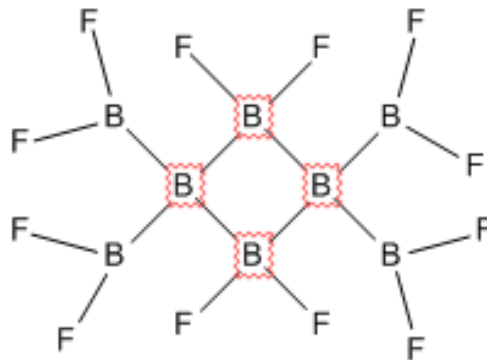


6. Структура **К** (B_3F_5) ясна из замечания, сделанного выше: **К** есть гомолог B_2F_4 в ряду фторидов бора.



Структура **Л** сложнее. Подсказка, что **Л** схож с простейшим водородным

соединением бора по структуре (то есть с B_2H_6) дает нам повод переписать формулу B_8F_{12} в виде $B_2(BF_2)_6$. Тогда структура, аналогичная структуре диборана, содержит две трехцентровые двухэлектронные связи между выделенными атомами бора.



Система оценивания:

1.	Вещества А – Л и элемент Х – по 1 баллу <i>без подтверждения состава веществ расчетом – по 0,5 балла</i>	12 баллов
2.	11 реакций по 0,5 балла	5.5 балла
3.	5 структурных формул (Д, Е, Ж, К и Л) по 1,5 балла	7.5 балла
	ИТОГО:	25 баллов

Решение задачи 5 (автор: Сальников О.Г., Ильин М.А.)

1. При растворении металлов в царской водке могут образоваться хлориды, нитраты или хлорокомплексы с протоном в качестве противоиона (например, $H_2[PtCl_6]$, $H[AuCl_4]$). Из условия известно, что соединение **Е**, образующееся при добавлении KCl к продукту растворения металла **II** в царской водке, содержит в своём составе три элемента. Тогда **Е** может быть либо хлорокомплексом состава K_xIICl_y , либо нитратом металла в более низкой степени окисления $II(NO_3)_x$.

Рассмотрим первый случай. Пусть $E = K_xIICl_y$. Тогда, обозначив молярную массу металла **II** как Z , составим уравнение

$$0,4014 = Z / (Z + 39,10 \cdot x + 35,45 \cdot y)$$

Отсюда выразим Z через x и y :

$$Z = 0,4014 \cdot Z + 15,695 \cdot x + 14,23 \cdot y$$

$$Z = 26,22 \cdot x + 23,77 \cdot y$$

Если комплекс моноядерный (содержит только один атом металла), то x и y

– натуральные числа. Можно перебрать различные значения x и y , рассчитывая значения Z атомной массы металла **II** для каждого случая. При этом следует учесть, что $x < y$ (поскольку металл должен быть в положительной степени окисления). Результат удобно представить в виде таблицы.

$x \backslash y$	2	3	4	5	6	7
1	73,76	97,53	121,3 (~Sb)	145,07 (Pm)	168,84 (Tm)	192,61 (Ir)
2	–	123,75	147,52	171,29	195,06 (Pt)	218,83
3	–	–	173,74	197,51 (~Au)	221,28	245,05
4	–	–	–	223,73	247,5	–

Прометий, тулий, иридий и золото в соответствующих соединениях должны находиться в нехарактерных степенях окисления, поэтому эти варианты не подходят. Соединение состава $K[SbCl_4]$ также выглядит весьма странно, поскольку для сурьмы характерно координационное число 6. В то же время по всем признакам очень хорошо подходит платина. Действительно, соединение состава $K_2[PtCl_6]$ хорошо известно. Более того, хорошо известно, что растворение платины в царской водке приводит к образованию раствора $H_2[PtCl_6]$, при действии на который хлорида калия логично предположить образование $K_2[PtCl_6]$.

Хотя вариант с платиной очень хорошо подходит под условие задачи, для очистки совести можно проверить и вариант с нитратом $II(NO_3)_x$. В этом случае имеем уравнение

$$0,4014 = Z / (Z + 62,01 \cdot x)$$

Выражаем Z через x :

$$Z = 0,4014 \cdot Z + 24,89 \cdot x$$

$$Z = 41,58 \cdot x$$

Составим таблицу:

x	1	2	3	4	5	6
Z	41,58	83,16	124,74	166,32	207,9 (~Pb)	249,48

Единственный более-менее подходящий по массе элемент (свинец) не

подходит по степени окисления. Теперь окончательно можно сделать вывод о том, что металл **П** – это платина, **Б** – $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ (в кристаллическом виде – $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),

Е – $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$.

Соединение **Ж** образуется при действии сульфата гидразиния на **Е** и также содержит три элемента. Единственный разумный вариант – это восстановление платины сульфатом гидразиния, при этом платина должна перейти в другую характерную для неё степень окисления +2 с образованием $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$. При действии на **Ж** концентрированного водного раствора аммиака образуется соединение **И**, содержащее две координационные сферы. Значит, в **И** платина находится в составе как комплексного катиона, так и комплексного аниона. Поскольку платина в ходе реакции с аммиаком не может изменить свою степень окисления, логично предположить, что в качестве комплексного аниона выступает $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, а в качестве катиона – $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Тогда **Ж** – $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, **И** – $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$.

При действии избытка аммиака на **И** получается соединение **К**. Кроме того, известно, что соединение **И** можно получить в обменной реакции между **Ж** и **К**. Отсюда следует, что в состав **К** входит комплексный катион $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Поскольку **З**, **И**, **К** (без учета кристаллизационной воды) и **Л** имеют один и тот же качественный состав, то в качестве аниона в **К** выступает Cl^- . С учётом того, что **К** содержит молекулу кристаллизационной воды, можно сделать вывод, что оно имеет состав $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Соединение **Л** образуется при действии газообразного хлора на **К**. Очевидно, что хлор в данной реакции выступает в качестве окислителя; тогда платина должна переходить в степень окисления +4. Для Pt(IV) характерно координационное число 6. В то же время изменение соотношения Pt : NH_3 в меньшую сторону (с образованием катиона $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$) в ходе реакции выглядит маловероятным, поскольку должно приводить к образованию побочных продуктов, содержащих платину. Отсюда можно сделать вывод, что в координационную сферу платины входят 4 лиганда NH_3 и 2 хлоро-лиганда, то

есть **Л** имеет состав $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$.

В схеме с платиной осталось определить лишь соединение **З**. В условии сказано, что «соединения **Д** и **З** тоже имеют схожий стехиометрический состав (отличаются только металлами), но молекулы **Д**, в отличие от **З**, имеют нулевой дипольный момент». Отсюда следует, что **З** имеет молекулярное, а не ионное строение, а также является полярным. Поскольку **З** и **И** имеют одинаковый количественный состав, то **З** – это $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$. Комплексы Pt(II) имеют квадратную геометрию. Тогда соединение **З** является *цис*-изомером $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, поскольку именно он будет обладать ненулевым дипольным моментом.

Теперь рассмотрим схему с соединениями металла **И**. Поскольку металлы **И** и **П** находятся в одной группе периодической системы и имеют достаточно схожие химические свойства, логично предположить, что **И** – это палладий. Также для нахождения палладия можно легко воспользоваться приведёнными в условии численными данными по содержанию металла **И** и азота в соединении **Г**, с учётом того, что **Г** и **К** имеют схожий стехиометрический состав (за исключением наличия координационной воды в составе **К**). В самом деле, соединение **Г** должно иметь состав $[\text{I}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$. Тогда молярная масса **Г** равна $4 \cdot 14,01 / 0,2283 = 245,47$ г/моль, а атомная масса металла **И** равна $245,47 \cdot 0,4336 = 106,43$ г/моль, что соответствует палладию. Итого соединение **Г** имеет состав $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$. Поскольку соединения **В** и **И** также имеют схожий стехиометрический состав (отличаются только металлами), то **В** – $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_4]$. Поскольку для Pd нехарактерны степени окисления, отличные от +2, и **В** образуется при действии концентрированного водного раствора аммиака на **А** (маловероятно, что это окислительно-восстановительная реакция), логично предположить что **А** имеет состав $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$. Схожим стехиометрическим составом обладают и соединения **Д** и **З**, за исключением того, что **Д** имеет нулевой дипольный момент, то есть является не *цис*-, а *транс*-изомером $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.

Итак, формулы веществ **А–Л**:

противоопухолевым действием за счёт способности замещать координированные хлорид-ионы на атомы азота гетероциклических оснований ДНК, образуя устойчивые хелатные комплексы. В результате копирование ДНК (репликация) становится невозможным и деление раковых клеток прекращается.

Система оценивания:

1.	Металлы I и II – по 1 баллу Соединения А–Л по 0.5 балла	7.5 балла
2.	Уравнения реакций 1 – 9 по 1.5 балла	13.5 балла
3.	Структурные формулы соединений Д и З по 0.5 балла	1 балл
4.	Исторические названия соединений В и З–Л по 0.5 балла	2 балла
5.	Объяснение механизма действия цисплатина	1 балл
	ИТОГО:	25 баллов

Решение задачи 6 (авторы: Курамшин Б.К., Долженко В.Д.)

1. Для определения массовой доли азота в Б воспользуемся данными анализа. Суммарная масса азота в соединении равна массе азота, выделившегося в виде простого вещества, в сумме с массой азота в аммиаке, выделившегося при реакции со щелочью. Массу N₂ можно рассчитать, используя уравнение состояния идеального газа.

$$v(\text{N}_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{101325 \cdot 140 \cdot 10^{-6}}{8.314 \cdot 300} = 0.00569 \text{ моль}$$

$$m(\text{N}_2) = M(\text{N}_2) \cdot v(\text{N}_2) = 0.00569 \cdot 28.014 = 0.159 \text{ г}$$

Для определения массы азота в форме NH₃ обратимся к результатам обратного титрования. Общее количество соляной кислоты равно сумме количеств аммиака и щелочи, пошедшей на титрование.

$$v(\text{HCl}) = n(\text{NH}_3) + n(\text{NaOH})$$

$$v(\text{NH}_3) = v(\text{HCl}) - v(\text{NaOH}) = c(\text{HCl})V(\text{HCl}) - c(\text{NaOH})V(\text{NaOH}) = \\ = 0.6791 \cdot 20 \cdot 10^{-3} - 0.2131 \cdot 10.49 \cdot 10^{-3} = 0.01135 \text{ моль}$$

$$m(\text{N}) = M(\text{N}) \cdot v(\text{NH}_3) = 14.007 \cdot 0.01135 = 0.159 \text{ г}$$

Общая масса азота в 1.000 г Б тогда составляет 0.159 + 0.159 = 0.318 г.

Значит, массовая доля азота в **Б** равна 31.8 % и катиона **М** – 68.2 %.

2. Представим формулу **Б** в виде MN_x (x – не обязательно целое число).
Запишем уравнение гидролиза MN_x .



Как видно из предыдущего пункта, при гидролизе **Б** образуются азот и хлорид аммония в соотношении 1 : 2. Тогда коэффициенты при N_2 и NH_4Cl равны $x/4$ и $x/2$. Тогда коэффициент перед HCl равен $2x$ (по количеству атомов водорода).



Из сохранения количества атомов хлора в реакции следует уравнение:
 $2x = n + 0.5x$. Значит, $x = \frac{2}{3}n$. Тогда формула нитрида **Б** - M_3N_{2n} , где n – целое число, степень окисления **М** в хлориде.

Из массовой доли азота в **Б** получим уравнение:

$$0.318 = \frac{2n \cdot 14}{3M(M) + 2n \cdot 14}, \quad \Rightarrow M(M) = 20.0n$$

Перебором различных n (от 1 до 4) получаем, что подходит только $n = 2$, **М** – **Ca**, **Б** - **Ca₃N₄**.

Из данных об объеме элементарной ячейки и плотности **Г** можно найти молярную массу **Г**. Если в элементарной ячейке находится 3 формульных единицы **Г**, то:

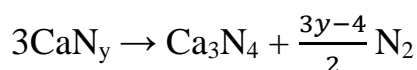
$$\rho = \frac{3M}{N_A V}, \quad M = \frac{\rho N_A V}{3} = \frac{2.16 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \cdot 217.2 \cdot 10^{-24}}{3} = 94.14 \text{ г/моль}$$

Если формулу **Г** записать в виде $Ca_a N_b$, то $40 \cdot a + 14 \cdot b = 94.14$. Решив уравнение в целых числах, получим, что $a = 2$, $b = 1$. **Г** - это **Ca₂N**.

Найдем количество азота, образовавшегося при разложении 1.31 г **А**.

$$n(N_2) = \frac{pV(N_2)}{RT} = \frac{101325 \cdot 606 \cdot 10^{-6}}{300 \cdot 8.314} = 0.0246 \text{ моль}$$

Представим формулу **А** в виде CaN_y . Тогда можно записать уравнение его разложения:



Учтем полученную стехиометрию.

$$n(\text{N}_2) = \frac{1}{3} \cdot \frac{3y - 4}{2} \cdot n(\text{CaN}_y)$$

$$0.0246 = \frac{3y - 4}{6} \cdot \frac{1.31}{40.078 + 14.007y} = \frac{3.93y - 5.24}{240.468 + 84.042y}$$

$$0.0246 \cdot (240.468 + 84.042y) = 5.916 + 2.067y = 3.93y - 5.24$$

$$y = \frac{5.916 + 5.24}{3.93 - 2.067} = \frac{11.156}{1.8626} = 5.99 \approx 6$$

То есть молекулярная формула **A** – CaN_6 . **A** – по условию, соль. Значит, **A** - азид кальция, $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$.

Рассмотрим численные данные о разложении **B** в ампуле с аргоном. Найдем количество аргона в ампуле и количество газов после опыта (то есть суммарное количество аргона и азота, получившегося при разложении **B**).

$$n(\text{Ar}) = \frac{p_0 V}{RT_0} = \frac{101325 \cdot 50 \cdot 10^{-6}}{300 \cdot 8.314} = 0.00203 \text{ моль}$$

$$n(\text{Ar}) + n(\text{N}_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{574900 \cdot 50 \cdot 10^{-6}}{(350^\circ\text{C} + 273) \cdot 8.314} = 0.00555 \text{ моль}$$

$$\Rightarrow n(\text{N}_2) = 0.00555 - 0.00203 = 0.00352 \text{ моль}$$

Кроме того, найдем количество Ca_3N_4 , получившегося при разложении 1.31 г азидов кальция по уравнению $3\text{Ca}(\text{N}_3)_2 \rightarrow \text{Ca}_3\text{N}_4 + 7\text{N}_2$.

$$\nu(\text{Ca}_3\text{N}_4) = \frac{1}{3} \cdot \frac{m(\text{Ca}(\text{N}_3)_2)}{M(\text{Ca}(\text{N}_3)_2)} = \frac{1}{3} \cdot \frac{1.31}{40.078 + 6 \cdot 14.007} = 0.00352 \text{ моль}$$

Аналогично подходу выше, запишем уравнение разложения Ca_3N_4 в предположении, что формула **B** – CaN_z .



Поскольку найденные количества Ca_3N_4 и азота равны, то $1 = 2 - 1.5z$. Значит, $z = \frac{2}{3}$. Тогда **B** – Ca_3N_2 .

3. Электроноизбыточным является Ca_2N (вещество **Г**), в котором согласно теоретически предполагаемым степеням окисления (+2 для кальция и –3 для азота) должен содержаться 1 свободный электрон на формульную единицу.

4. Уравнения реакций:

- 1) $3\text{Ca}(\text{N}_3)_2 \rightarrow \text{Ca}_3\text{N}_4 + 7\text{N}_2$
- 2) $\text{Ca}_3\text{N}_4 \rightarrow \text{Ca}_3\text{N}_2 + \text{N}_2$
- 3) $4\text{Ca}_3\text{N}_2 \rightarrow 6\text{Ca}_2\text{N} + \text{N}_2$
- 4) $\text{Ca}_3\text{N}_4 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_3 + \text{N}_2$
- 5) $\text{Ca}_3\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_3$
- 6) $2\text{Ca}_2\text{N} + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2$
- 7) $\text{Ca}_3\text{N}_4 + 8\text{HCl} \rightarrow 3\text{CaCl}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{N}_2$
- 8) $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

5. Определим мольное соотношение кальция и азота в Д по массовым долям кальция (72.88 %) и азота (23.15 %):

$$n(\text{Ca}):n(\text{N}) = \frac{w(\text{Ca})}{M(\text{Ca})} : \frac{w(\text{N})}{M(\text{N})} = 11:10$$

Кроме кальция и азота, в Д содержится третий элемент, массовая доля которого равна $100 - 72.88 - 23.15 = 3.97\%$. Найдем массу, приходящуюся на этот элемент, исходя из того, что в формульной единице Д содержится 11 атомов кальция.

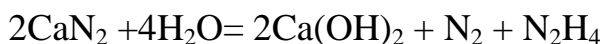
$$\frac{11 \cdot 40.08}{0.7288} - 11 \cdot 40.08 - 10 \cdot 14 = 24.06$$

Эта масса может приходиться либо на 1 атом магния, либо на 2 атома углерода. Однако атом магния не может образовывать анион, изоэлектронный азид-иону. Значит, третий элемент – это углерод, и формула Д – $\text{Ca}_{11}\text{N}_{10}\text{C}_2$. Анион, содержащий углерод и азот и изоэлектронный азид-иону – это цианамид-анион CN_2^{2-} . Таким образом, Д имеет формулу $\text{Ca}_{11}\text{N}_6(\text{CN}_2)_2$.

6. Так как длина N–N связи в анионе Е является промежуточной между тройной связью в молекуле азота $\text{N}\equiv\text{N}$ и одинарной в молекуле гидразина $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$, можно предположить, что она является двойной, тогда заряд аниона $(\text{N}=\text{N})^{2-}$, а состав соединения CaN_2 .

Диазенид-ион близок к пероксид-иону. Известно, что в ряду щелочноземельных металлов (ЩЗМ) устойчивость пероксидов возрастает в ряду Ca–Sr–Ba, аналогичным образом меняется устойчивость диазенидов ЩЗМ.

В водном растворе гидролиз CaN_2 может протекать с образованием в качестве промежуточного продукта диимида N_2H_2 , однако, это соединение неустойчиво и разлагается с образованием гидразина и молекулярного азота:



7. Структурные формулы диазенид-иона, азид-иона и цианамид-иона.

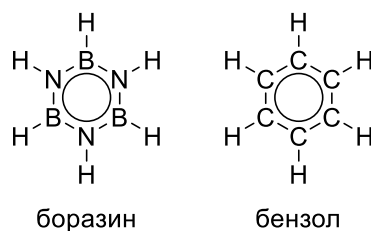


Система оценивания и разбалловка:

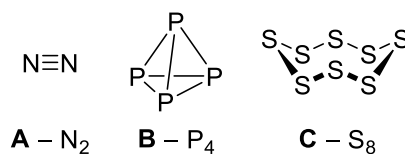
1. Расчёт массовой доли азота в Б – 1 балла	1 балла
2. Формулы соединений А, Б, В и Г – по 1.5 балла	6 баллов
3. Выбор электроноизбыточного вещества (Г) – 1 балл, Количество свободных электронов в Г – 1 балл	2 балла
4. 8 уравнений реакций по 1 баллу	8 балл
5. Формула Д с явно выделенными анионами – 2 балла (Молекулярная формула без явного указания анионов – 1 балл)	2 балла
6. Формула Е с обоснованием – 1 балл Устойчивость диазенидов ЦЗМ – 1 балл Гидролиз CaN_2 – 1 балл	3 балла
7. Структурные формулы анионов – по 1 баллу	3 балла
	ИТОГО 25 баллов

Решение задачи 7 (автор: Швед А.М.)

1. Упоминание об ароматичности сразу заставляет вспомнить бензол – самое, пожалуй, известное и простое ароматическое соединение. Бензол имеет формулу C_6H_6 , а боразин – $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$, причём углерод в периодической таблице находится между бором и азотом, т. е. число электронов у каждой пары В-N совпадает с таковым для пары С-С. Именно поэтому боразин и бензол изоэлектронны. К тому же они обладают одинаковой структурой: молекулы представляют собой плоские шестиугольники, все длины связей в цикле равны за счёт делокализации π -электронов. Таким образом, структурные формулы боразина и изоэлектронного и изоэлектронного ему бензола:



2. Маловероятно, чтобы устойчивые неорганические циклы были образованы элементами-металлами, тем более они не образуют простых веществ молекулярного строения, т. е. рассматривать нужно элементы-неметаллы. Соотношение атомов в молекулах позволяет нам предположить, что молекулы имеют формулы либо X , Y_2 , Z_4 , либо X_2 , Y_4 , Z_8 . Первый вариант не подходит, так как одноатомные молекулы образуют разве что благородные газы, но X и Y – элементы одной группы, что противоречит формуле Y_2 . Зато подходит второй вариант: из элементов одного малого периода хорошо известны 4-атомные молекулы белого фосфора (P_4 , форма правильного тетраэдра) и 8-атомные молекулы серы (S_8 , форма «короны»). Тогда элементом X , находящимся в одной группе с фосфором может быть только азот, образующий устойчивые молекулы N_2 . Таким образом, X – азот (N), Y – фосфор (P), Z – сера (S). Пространственные формулы соответствующих простых веществ:



3. Интерес космической отрасли к соединениям с большим содержанием азота связан, прежде всего, с высокой устойчивостью молекул N_2 , которые образуются при разложении таких веществ, что приводит к выделению большого количества тепла.

Типичным отрицательно заряженным ароматическим ионом в органической химии является циклопентадиенил-анион, $C_5H_5^-$, содержащий 6 π -электронов. Соответственно, можно предположить, что изоструктурный ему азотный аналог будет иметь формулу N_5^- , т.е. $n = 5$.

К такому же выводу можно прийти и при рассмотрении схемы реакций.

E - бинарное соединение с очень высоким содержанием азота, что указывает на то, что второй содержащийся в нём элемент – скорее всего водород. Это легко

проверить: $M(\mathbf{E}) = \frac{M(\mathbf{N}) \cdot m}{w(\mathbf{N})} = \frac{14.01 \cdot m}{0.9766} = 14.35m \left(\frac{\%}{\text{моль}} \right)$, где m – число атомов азота в

E. Тогда на другой элемент приходится $14.35m - 14.01m = 0.34m \left(\frac{\%}{\text{моль}} \right)$. При $m = 3$ как раз получаем $0.34 \cdot 3 = 1.02 \left(\frac{\%}{\text{моль}} \right)$, что соответствует одному атому водорода.

Тогда **E** имеет формулу **HN₃** – это азидоводород. В водном растворе он проявляет кислотные свойства, потому при действии растворов щелочей (NaOH, CsOH) будут образовываться соли – азиды натрия, **NaN₃** (**F**), и цезия, **CsN₃** (**I**).

При действии на **CsN₃** (**I**) азота (**A**) под высоким давлением при нагревании разумно предположить, что число атомов азота в анионе увеличивается на два, т.е. образуется соль состава **Cs⁺N₅⁻**. Это как раз коррелирует с проведением аналогии с циклопентадиенил-анионом. Тогда и катион должен состоять из 5 атомов азота. Действие на **H** азидоводородом (**E**), вероятно, даёт 3 атома азота, тогда в **H** и, соответственно, **G** должно содержаться по два атома N. Так как **G** имеет *цис*- и *транс*-изомеры и оно бинарно, то его состав должен выражаться формулой **N₂F₂**, при этом геометрическая изомерия обеспечивается относительным расположением неподелённых электронных пар азота и атомов фтора.

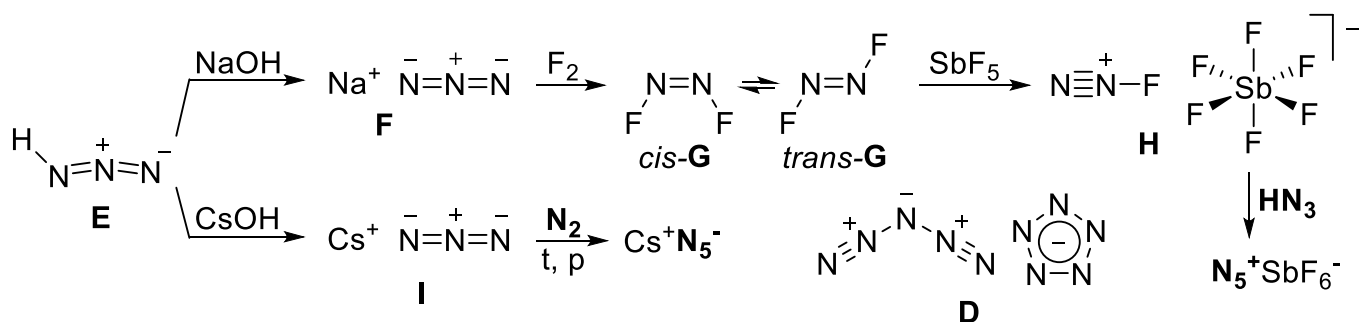
Действие пентафторида сурьмы на **N₂F₂** должно обеспечить разрыв связи или связей N–F, чтобы образовался устойчивый гексафторантимонат. Скорее всего разорвётся по гетеролитическому механизму всего одна связь, чтобы образовался продукт **N₂F⁺[SbF₆⁻]**. Это можно проверить по массовой доле

фтора: $w(\mathbf{F})_{\mathbf{H}} = \frac{M(\mathbf{F}) \cdot 7}{M(\mathbf{N}_2\mathbf{F}^+[\mathbf{SbF}_6^-])} = \frac{19.00 \cdot 7}{14.01 \cdot 2 + 19.00 \cdot 7 + 121.8} = 0.4703 (47.03\%)$, что

совпадает с условием задачи. Тогда **H** – **N₂F⁺[SbF₆⁻]**, при действии на который **HN₃** образуется **N₅⁺[SbF₆⁻]**.

При написании структурных формул полезно пользоваться представлениями о гибридизации элементов, чтобы сильно не исказить пространственное

расположение атомов. Итоговая схема со структурными формулами неизвестных соединений выглядит следующим образом:



Уравнения реакций:

- 1) $\text{HN}_3 + \text{NaOH} = \text{NaN}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- 2) $\text{N}_2\text{F}_2 + \text{SbF}_5 = \text{N}_2\text{F}^+[\text{SbF}_6^-]$
- 3) $\text{N}_2\text{F}^+[\text{SbF}_6^-] + \text{HN}_3 = \text{HF} + \text{N}_5^+[\text{SbF}_6^-]$
- 4) $\text{HN}_3 + \text{CsOH} = \text{CsN}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- 5) $\text{CsN}_3 + \text{N}_2 = \text{Cs}^+\text{N}_5^-$

Уравнение реакции взаимодействия **F** (NaN_3) с F_2 :



4. Малая массовая доля натрия в **J**, а также добавление краун-эфира указывает на то, что катион в **J** представляет собой координированный краун-эфиром ион натрия. Анион, в свою очередь, должен иметь состав P_5^- , так как $n = 5$ из предыдущего пункта. Это ещё раз можно вывести, используя условие задачи:

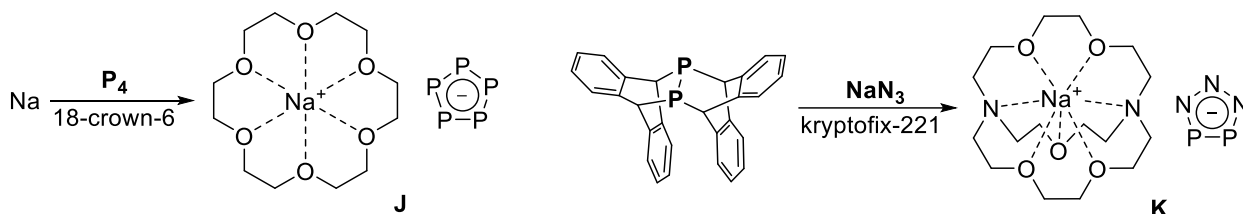
$$w(\text{Na})_{\text{J}} = \frac{M(\text{Na})}{M(\text{Na}) + M(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6) + M(\text{P}) \cdot n} = \frac{22.99}{22.99 + 264.3 + 30.97 \cdot n} = 0.0520,$$

$$\text{отсюда } n = \frac{\frac{22.99}{0.0520} - 22.99 - 264.3}{30.97} = 5, \text{ таким образом, } \mathbf{J} = [\text{Na}(\mathbf{18-crown-6})^+]\text{P}_5^-.$$

Вещество **K** образуется при действии на источник фрагмента « P_2 » азидом натрия в присутствии криптанда, выполняющего аналогичную краун-эфирную в предыдущем случае функцию. Отношение массовых долей N и P в **K** равно 1.13, т.е. число атомов данных элементов соотносится как $\frac{1.13}{14.01} : \frac{1}{30.97} = 2.5:1 = 5:2$. Очевидно, что 2 атома фосфора – из антраценового производного, 2 атома азота из 5 – из криптанда, тогда остаётся ещё 3 атома

азота, т. е. «смешанный» анион, о котором идёт речь – N_3P_2^- . Относительное расположение атомов в цикле также вполне понятно – по факту идёт присоединение фрагмента « P_2 » к азид-иону N_3^- . Катион, как и в предыдущем случае – координированный ион щелочного металла – натрия. Таким образом, **К** – $[\text{Na}(\text{kryptofix-221})^+][\text{N}_3\text{P}_2^-]$.

Итоговые схемы реакций со структурными формулами продуктов:

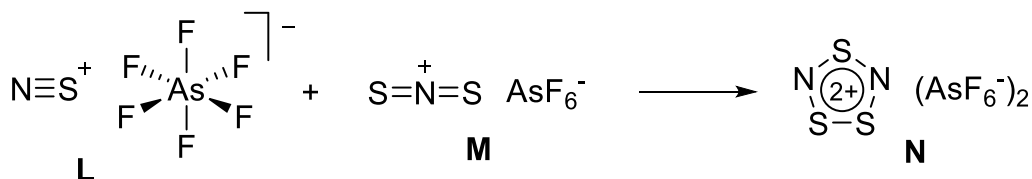


5. Элементы **X** и **Z**, составляющие катион в **N** – это азот и сера, соответственно. Так как **L** и **M**, из которых можно получить **N**, имеют одинаковый качественный состав, то оба этих вещества должны содержать и азот, и серу. Причём, так как катион в **N** двухзарядный, а соединения **L** и **M** – гексафторарсенаты, то можно предположить, что они представляют собой соответствующие соли однозарядных катионов, состоящих из азота и серы, в то время как **N** – гексафторарсенат пятичленного циклического двухзарядного катиона. Тогда либо **L**, либо **M**, содержит помимо одного атома **N** и одного атома **S** ещё один атом **N** или **S**. Отсюда получаем возможные варианты состава **L**, **M** и, соответственно, **N**:

Вар-т	L	M	$\chi(S)_M - \chi(S)_L$	N
1	$\text{NS}^+[\text{AsF}_6^-]$	$\text{N}_2\text{S}^+[\text{AsF}_6^-]$	$(\frac{1}{10} - \frac{1}{9}) \cdot 100\% = -1.11\%$	$\text{N}_3\text{S}_2^{2+}[\text{AsF}_6^-]_2$
2	$\text{N}_2\text{S}^+[\text{AsF}_6^-]$	$\text{NS}^+[\text{AsF}_6^-]$	$(\frac{1}{9} - \frac{1}{10}) \cdot 100\% = 1.11\%$	$\text{N}_3\text{S}_2^{2+}[\text{AsF}_6^-]_2$
3	$\text{NS}^+[\text{AsF}_6^-]$	$\text{NS}_2^+[\text{AsF}_6^-]$	$(\frac{2}{10} - \frac{1}{9}) \cdot 100\% = 8.88\%$	$\text{N}_2\text{S}_3^{2+}[\text{AsF}_6^-]_2$
4	$\text{NS}_2^+[\text{AsF}_6^-]$	$\text{NS}^+[\text{AsF}_6^-]$	$(\frac{1}{9} - \frac{2}{10}) \cdot 100\% = -8.88\%$	$\text{N}_2\text{S}_3^{2+}[\text{AsF}_6^-]_2$

В условии сказано, что мольная доля серы в **M** больше на 8.88%, чем в **L**. Этому удовлетворяют только вариант 3. Также здесь можно провести аналогию с хорошо известными солями нитрозония (NO^+) и нитрония (NO_2^+), заменив серу в **L** и **M** на находящийся с ней в одной группе кислород, т.е. катионы NS^+ и NS_2^+ будут структурно аналогичны катионам NO^+ и NO_2^+ , соответственно.

Таким образом, **L** – $\text{NS}^+[\text{AsF}_6^-]$, **M** – $\text{SNS}^+[\text{AsF}_6^-]$, а **N** – $\text{N}_2\text{S}_3^{2+}[\text{AsF}_6^-]_2$. Итоговая схема реакции со структурными формулами веществ:



Система оценивания:

1.	Структурная формула боразина – 1 балл. Структурная формула бензола – 0.75 балла, название – 0.25 балла.	2 балла
2.	Элементы X , Y , Z – по 1 баллу. Пространственное строение A , B и C по 1 баллу	6 баллов
3.	Структурные формулы: D – по 1 баллу за катион и анион, E – 1 балл, G – по 0.5 балла за каждый из двух изомер, H – по 0.5 балла за катион и анион, I , F по – 0.5 балла. Уравнение реакции – 1 балл. Роль D в космической отрасли – 1 балл	8 баллов
4.	Структурные формулы: J , K – по 2 балла за катион и анион.	4 балла
5.	Структурные формулы: L и M – по 1 баллу за катион, N – 2 балла за катион, за структуру AsF_6^- – 1 балл.	5 баллов
	ИТОГО:	25 баллов

Решение задачи 8 (автор: Беззубов С.И.)

1) Во-первых, поскольку ищутся ионы на замену Ba^{2+} , то поиск будем осуществлять среди двухзарядных ионов. Чтобы ответить на вопрос задачи, надо решить двойное неравенство и определить границы, в которых должен лежать радиус нового катиона X^{2+} :

$$0.8 < \frac{r(X^{2+}) + r(O^{2-})}{\sqrt{2}(r(\text{Ti}^{4+}) + r(O^{2-}))} < 1.0,$$

после решения этих двух неравенств получаем:

$$0.86 \text{ \AA} < r(X^{2+}) < 1.43 \text{ \AA}.$$

Из таблицы подходят катионы Ca^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , т.е. оксиды CaO , SrO и PbO .

2) Для CaTiO_3 : $t = \frac{r(\text{Ca}^{2+}) + r(\text{O}^{2-})}{\sqrt{2}(r(\text{Ti}^{4+}) + r(\text{O}^{2-}))} = \frac{1.00 + 1.40}{\sqrt{2}(0.60 + 1.40)} = 0.85$, что близко к

нижней границе устойчивости структуры перовскита. Структура перовскита может образовываться (при 1800°C !!!), но уже не является наиболее устойчивой при более низких температурах.

3) Очевидно, формула оксида XO_3 , а элемент X находится в степени окисления $+6$. Проведем цепочку рассуждений, которая позволит определить молекулярную массу оксида Y . а) Плотность кристалла равна плотности одной

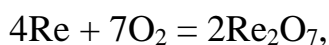
элементарной ячейки; б) $\rho = \frac{m_{\text{ячейки}}}{V_{\text{ячейки}}} = \frac{m_{\text{ячейки}}}{a^3} = \frac{Mr \cdot Z}{a^3 \cdot N_A}$, где M – молярная масса

вещества, образующего кристалл, Z – число формульных единиц, т.е. количество молекул этого вещества, приходящихся на одну ячейку, N_A – число Авогадро, $V_{\text{ячейки}} = a^3$, поскольку ячейка кубическая. На число Авогадро необходимо делить, так как в формулу подставляем массу одного моль вещества, тогда как в ячейке находятся лишь Z молекул. В рассматриваемом случае в одной элементарной ячейке находится ровно одна молекула XO_3 , значит, $Z = 1$, поэтому молярную массу Y рассчитаем так:

$$M(\text{Y}) = \rho \cdot a^3 \cdot N_A = 7.47 \cdot (3.734 \cdot 10^{-8})^3 \cdot 6.022 \cdot 10^{23} = 234.1 \text{ г/моль}.$$

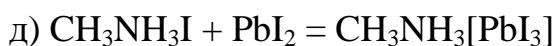
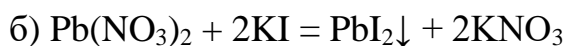
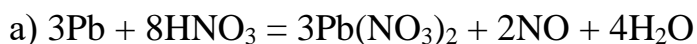
Отсюда имеем: $Mr(\text{X}) = 234.1 - 48 = 186.1 \text{ г/моль}$, значит, X – это рений.

Напрямую ReO_3 нельзя получить при взаимодействии чистого рения с кислородом, так как в этом случае образуется Re_2O_7 . Поэтому последний далее подвергают реакции сопропорционирования с рением в инертной атмосфере, получая оксид ReO_3 .



4) Уравнения реакций получения $\text{CH}_3\text{NH}_3[\text{PbI}_3]$ в минимальное число

стадий:



5) Рассчитаем фактор толерантности для $\text{CH}_3\text{NH}_3[\text{PbI}_3]$:

$$t = \frac{r(\text{CH}_3\text{NH}_3^+) + r(\text{I}^-)}{\sqrt{2}(r(\text{Pb}^{2+}) + r(\text{I}^-))} = \frac{1.80 + 2.20}{\sqrt{2}(1.19 + 2.20)} = 0.83$$
 – значение крайне близко к

нижней границе устойчивости структуры перовскита и меньше, чем для CaTiO_3 . В связи с этим, кубическая структура для $\text{CH}_3\text{NH}_3[\text{PbI}_3]$ будет скорее исключением, чем наиболее стабильной модификацией при комнатной температуре. Действительно, существуют более стабильные тетрагональная и орторомбическая модификации. В связи с этим, солнечные элементы на основе триодоплюмбата метиламмония крайне нестабильны.

6) Определим наименьшее возможное значение радиуса катиона Z^+ , который может заменить метиламмоний:

$$\frac{r(Z^+) + r(\text{I}^-)}{\sqrt{2}(r(\text{Pb}^{2+}) + r(\text{I}^-))} > 0.8$$

После решения неравенства получаем:

$$r(Z^+) > 1.64 \text{ \AA}.$$

Из всех стабильных однозарядных катионов подходит только Cs^+ ($r = 1.67 \text{ \AA}$). Действительно, соединение $\text{Cs}[\text{PbI}_3]$ имеет структуру перовскита и применяется как компонент солнечных элементов, однако, эффективность такого элемента составляет всего 10 %. (Кстати, на досуге подумайте, почему.)

б) Двухзарядным катионом заменить метиламмоний можно, а электронейтральность при прочих равных удастся обеспечить, если оставить ровно половину позиций метиламмония пустыми (см. пункт 3 решения – структура ReO_3). При этом, занятые позиции (и,

соответственно, свободные) должны быть упорядочены, а именно должны строго чередоваться для сохранения кубической решетки (аналогия с «шахматным» заполнением октаэдров в «двойных» перовскитах).

Система оценивания:

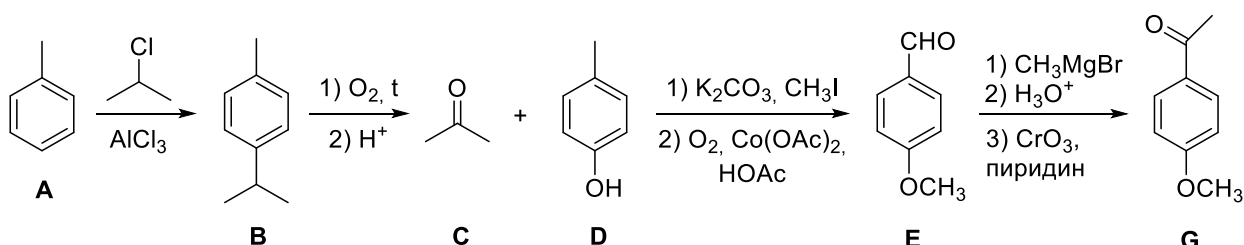
1. Обоснованное расчетом установление всех ионов (оксидов) на замену Ba^{2+} (BaO) – 6 баллов, правильный ответ без расчетов – 3 балла. **6 баллов**
2. Обоснование на основании расчета t для CaTiO_3 – 2 балла. **2 балла**
3. Правильная формула Y – 1.5 балла. **4 балла**
Правильная степень окисления Re – 0.5 балла.
Реакции синтеза ReO_3 из рения (так как одностадийный синтез из металла невозможен, то не менее двух реакций) – по 1 баллу, но не более 2-х баллов за вопрос.
4. Уравнения реакций а) – д) – по 1 баллу, **5 баллов**
за пункт не более 5-ти баллов.
5. Обоснованное расчетом предположение о существовании других модификаций $\text{CH}_3\text{NH}_3[\text{PbI}_3]$ – 2 балла, без расчетов – половина баллов. **2 балла**
6. Выбор катиона цезия с расчетом – 2 балла, без расчета – половина баллов. **2 балла**
7. Упоминание о заполнении половины позиций метиламмония в структуре – 2 балла, выбор чередующегося заполнения – 2 балла. **4 балла**

ИТОГО: 25 баллов

Органическая химия

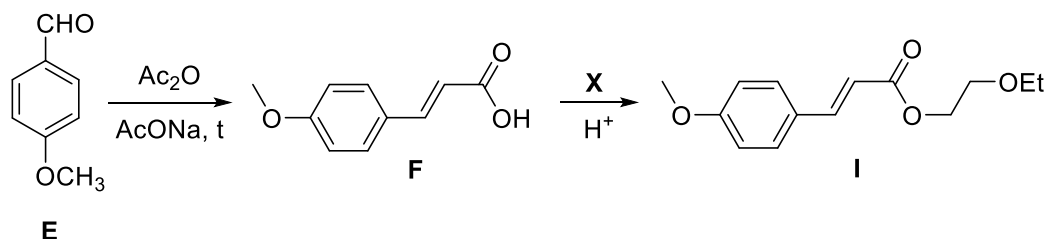
Решение задачи 1 (автор: Зима А.М.)

1. Найдем брутто-формулу соединения **A** исходя из простейшей формулы C_xH_y : $x : y = 91.3/12 : 8.7/1 = 7.61 : 8.7 = 1 : 1.14 = 7 : 8$, что соответствует толуолу. Тогда на первой стадия схемы получения цинксата происходит алкилирование в ароматическое кольцо по Фриделю-Крафтсу в *para*-положение с получением соединения **B**, содержащего изопропильную группу, которая затем окисляется кислородом с получением *para*-крезола **D** и ацетона **C**. Эта стадия аналогична синтезу фенола и ацетона кумольным методом, описанным в любом учебнике. То, что метильная группа при этом не окисляется, следует из процентного содержания в **D** водорода, приведенного на схеме. Под действием карбоната калия **D** депротонируется. Образующийся фенолят вступает в реакцию с метилиодидом, в результате чего получается простой эфир, который окисляется кислородом в присутствии ацетата кобальта(II). Чтобы определить структуру продукта окисления, нужно внимательно проанализировать приведенную схему. Во-первых, из структурной формулы цинксата (**I**) следует, что происходит окисление метильной группы, связанной с ароматическим циклом. Во-вторых, из того, что продукт взаимодействия **E** с реактивом Гриньяра окисляется действием CrO_3 , можно сделать вывод, что этот продукт представляет собой вторичный спирт, а значит соединение **E** представляет собой 4-метоксибензальдегид (анисовый альдегид). Следовательно, соединение **G** – *para*-метоксиацетофенон.

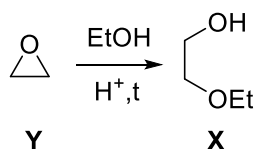


Превращение **E** в **F** представляет собой метод синтеза производных коричной кислоты (реакция Перкина). Действительно, это пример реакции конденсации, причем альдегид выступает в роли карбонильной компоненты, уксусный ангидрид – в роли метиленовой компоненты, а ацетат натрия – основной

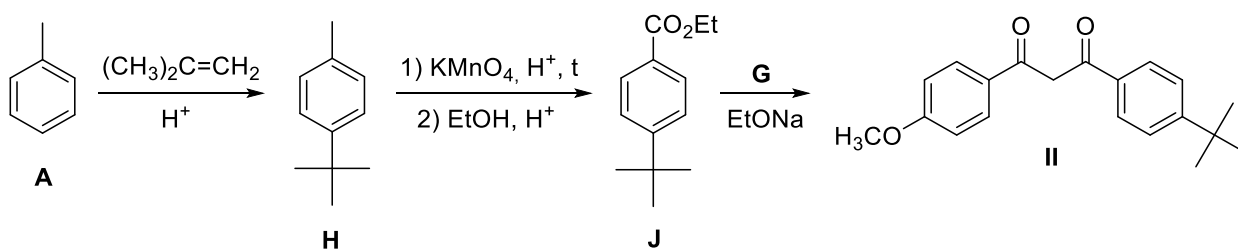
катализатор. Единственно возможный продукт такой конденсации – α,β -ненасыщенная кислота. Но для установления структуры **F** необязательно знать эту реакцию. Достаточно догадаться, что на последней стадии синтеза происходит этерификация кислоты **F** спиртом **X**, и что **X** в таком случае представляет собой этилцеллозольв (2-этоксиэтанол).



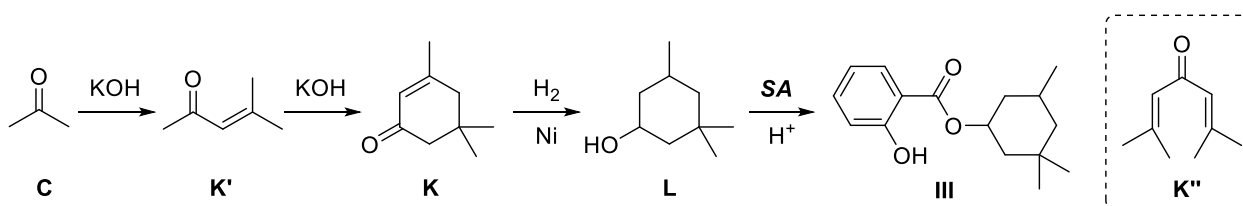
2. Итак, мы установили, что **X** – 2-этоксиэтанол. Чтобы этильная группа была связана только с одним атомом кислорода из двух, в качестве исходного вещества нужно взять окись этилена (**Y**), эпоксидный цикл которой раскрывается под действием этанола в кислой среде. Этиленгликоль в качестве вещества **Y** не подойдет, поскольку две группы –ОН в нем имеют одинаковую реакционную способность, и в условиях проведения данной реакции из него невозможно селективно получить **X**, как этого требует условие задачи.



3. Во второй цепочке на стадии превращения **A** в **H** происходит электрофильное алкилирование толуола в ароматическое кольцо с введением *трет*-бутильной группы. Затем продукт **H** подвергается окислению в жестких условиях до карбоновой кислоты без затрагивания *трет*-бутильного заместителя с последующей этерификацией карбоксильной группы и получением сложного эфира **J**. Приведенная формула **J** подтверждает эти рассуждения. Под действием этилата натрия **J** вступает в перекрестную конденсацию Кляйзена с кетоном **G**, давая авобензон **II**.



Рассмотрим последнюю схему. Судя по условиям реакции получения **К**, на первой стадии происходит альдольно-кетоновая конденсация ацетона (**С**). Тогда на второй стадии может происходить восстановление либо карбонильной группы, либо сопряженной двойной связи, либо сразу обеих функциональных групп. Количество атомов кислорода в брутто-формуле **Л**, показывает нам, что гидроксильная группа в **К** остаться не может, то есть **К** – продукт именно кетоновой, а не альдольной конденсации. Далее, наличие девяти атомов углерода в **Л** показывает, что произошла конденсация трех молекул ацетона. После первого процесса конденсации получится окись мезитила **К'**. Поскольку **К** имеет циклическое строение, то форон **К''** не может являться соединением **К** по условию. Следовательно, **К'** реагирует с еще одной молекулой ацетона как метиленовой компонентой (реакция Михаэля), а промежуточный продукт далее претерпевает внутримолекулярную альдольно-кетоновую конденсацию, давая изофорон **К**. Число атомов водорода в **Л** показывает, что при образовании этого соединения произошло восстановление как связи $C=C$, так и связи $C=O$ изофорона. На последней стадии происходит реакция этерификации салициловой кислоты спиртом **Л** с образованием гомосалата (**III**).



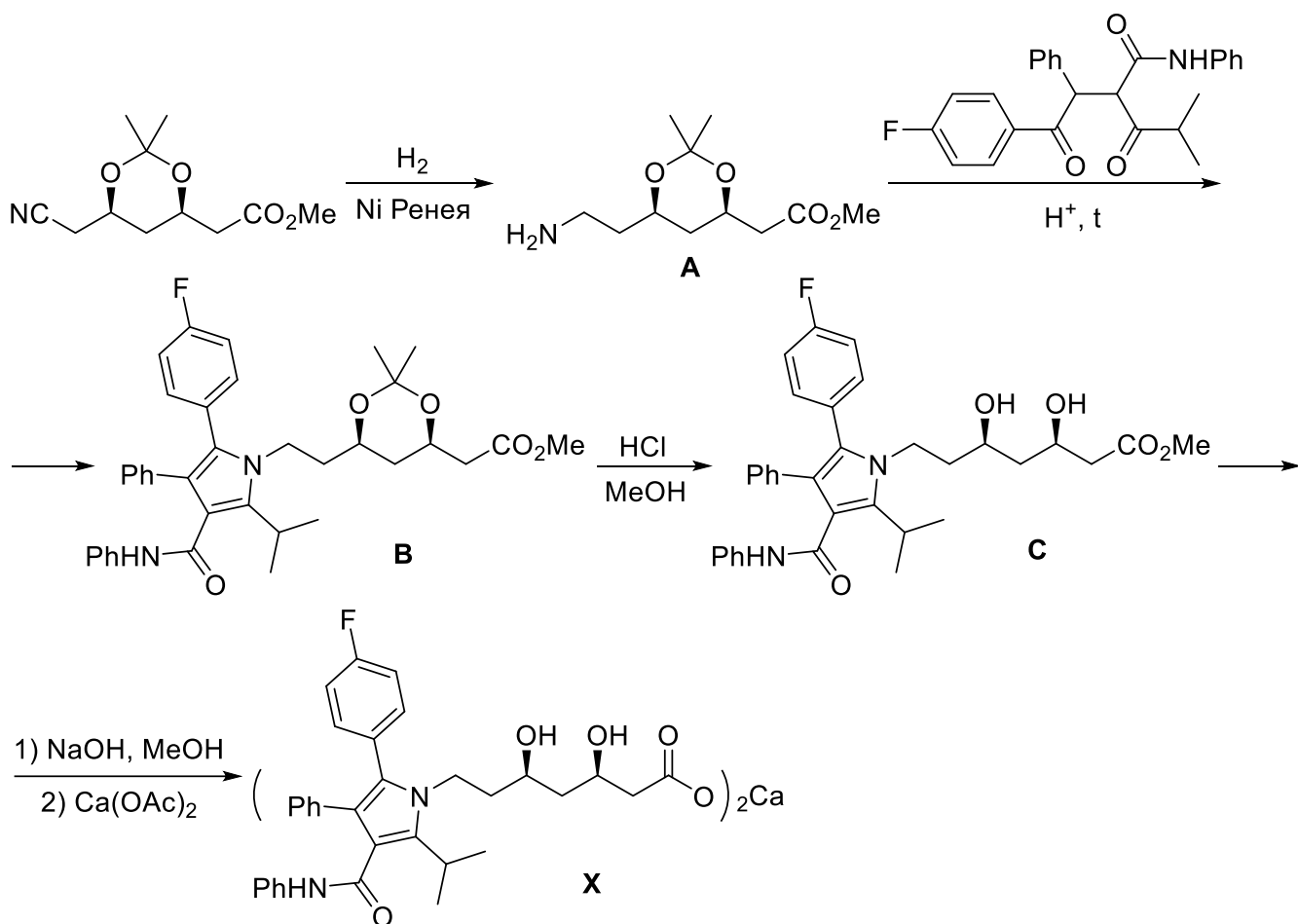
Система оценивания:

- | | |
|--|------------------|
| 1 Структурные формулы соединений А–F – по 1.5 | 9 баллов |
| 2 Структурные формулы соединений Х и У – по 1.5 балла | 3 балла |
| 3 Структурные формулы соединений Ж–Л , II и III – по 2 балла, структурные формулы соединений G и H – по 1.5 балла | 13 баллов |

ИТОГО: 25 баллов

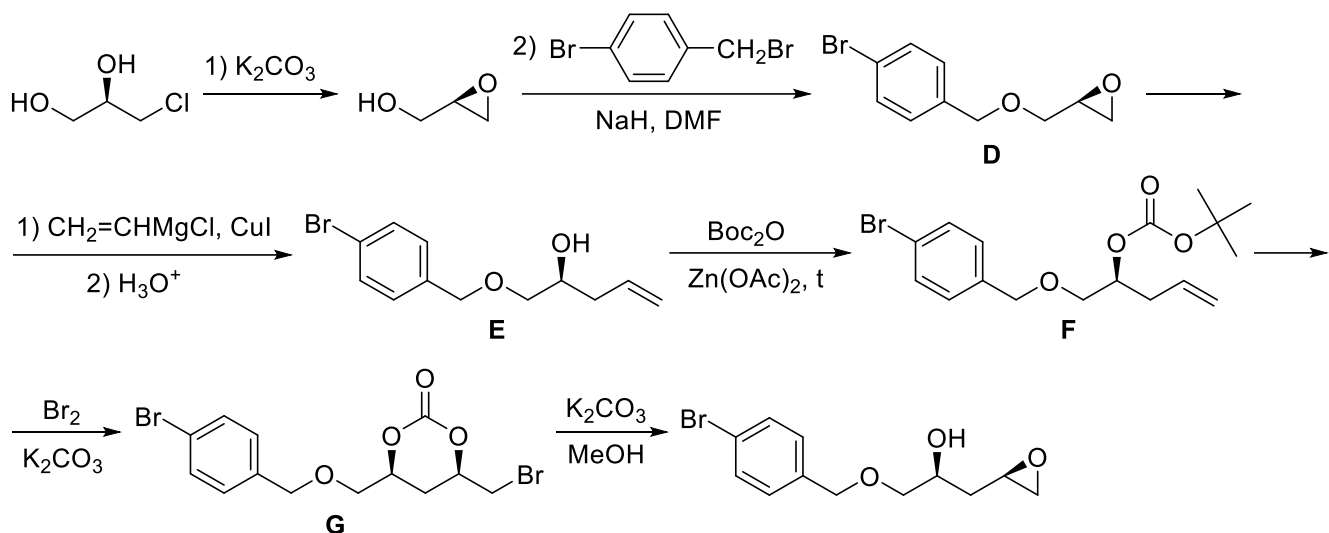
Решение задачи 2 (автор: Сальников О.Г.)

1. На первой стадии синтеза аторвастатина происходит восстановление цианогруппы в аминотетильный фрагмент. Образующееся при этом соединение **A** вводят в реакцию с веществом довольно сложного строения в кислой среде при нагревании. Известно, что в структуре аторвастатина присутствует четыре ароматических цикла, один из которых содержит гетероатом. В структуре реагента, используемого на второй стадии синтеза, присутствует три бензольных кольца, а также две карбонильные группы, каждая из которых может взаимодействовать с аминогруппой из **A**. Логично предположить, что гетероцикл образовался именно на второй стадии синтеза. Единственный возможный вариант – это конденсация 1,4-дикетона с аминогруппой соединения **A**, приводящая к образованию пиррольного цикла (реакция Пааля–Кнорра). При действии на **B** HCl в метаноле происходит гидролиз 1,3-диоксанового цикла, при этом амидная группа не затрагивается (об этом можно догадаться, поскольку содержащееся в ней бензольное кольцо должно входить в состав аторвастатина). Со сложноэфирной группой в этих условиях не может ничего произойти, поскольку она содержит остаток метанола, а гидролиз проводился именно в метаноле. На следующей стадии при действии щёлочи происходит гидролиз сложного эфира, а взаимодействие образующегося карбоксилат-иона с Ca^{2+} приводит к образованию кальциевой соли аторвастатина **X**.

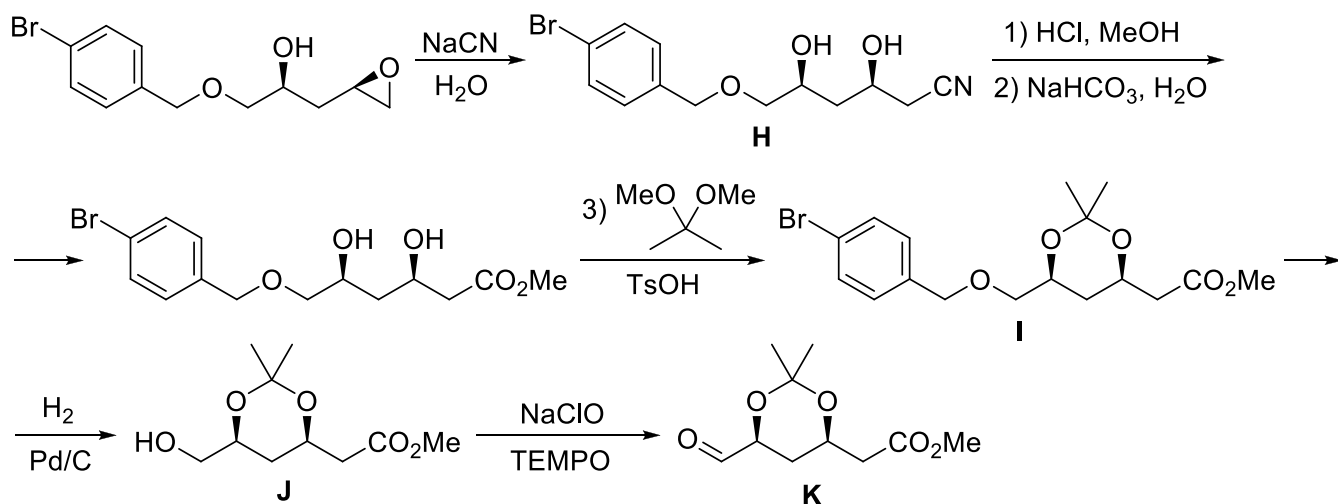


2. На первой стадии при действии карбоната калия на хлоргидрин глицерина образуется эпоксид по реакции внутримолекулярного нуклеофильного замещения, который далее алкилируют *para*-бензилбромидом по гидроксигруппе. Затем эпоксидный цикл соединения **D** раскрывается винилмагнийхлоридом в присутствии иодида меди(I) с образованием спирта **E**, который далее защищают *tert*-бутоксикарбонильной группой. Образующееся при этом соединение **F** реагирует с бромом в присутствии карбоната калия. Брутто-формула **F** – $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{Br}$, брутто-формула продукта **G** – $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Br}_2$, что формально соответствует замене *tert*-бутильной группы на бром. Логично предположить, что бром может вступать в реакцию электрофильного присоединения к связи $\text{C}=\text{C}$, а образующийся при этом катион бромония далее будет раскрываться не бромид-ионом, а атомом кислорода группы $\text{C}=\text{O}$ с последующим отщеплением *tert*-бутильного катиона и образованием лактона **G**. Далее при действии карбоната калия в метаноле происходит сольволиз лактона с последующим внутримолекулярным замещением с образованием

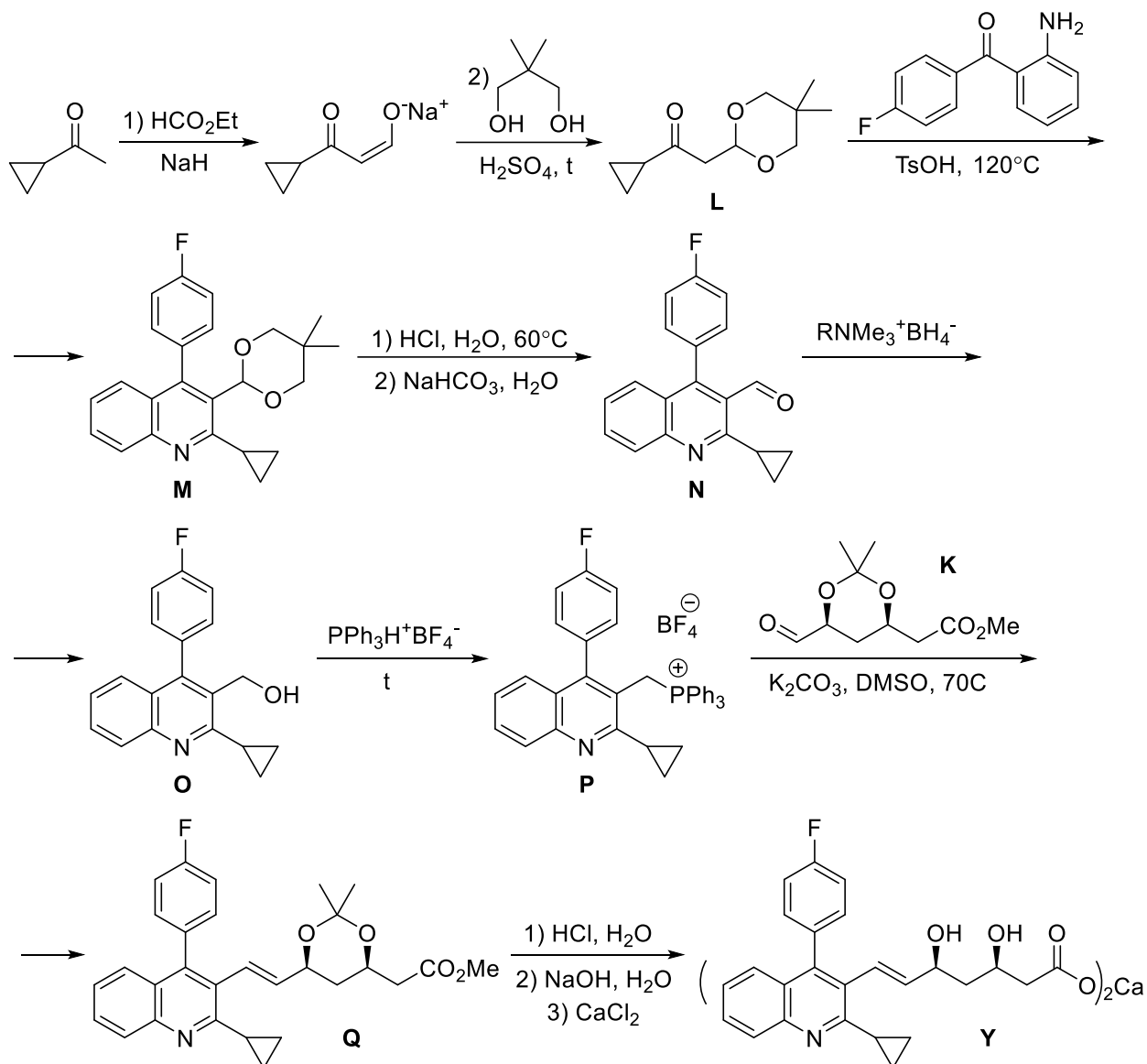
эпоксида, аналогично первой стадии синтеза.



На следующей стадии эпoxid раскрывается цианидом натрия с образованием нитрила **Н**, который далее вводят в реакцию с метанолом в кислой среде с последующим гидролизом водным раствором гидрокарбоната натрия. Брутто-формула соединения **И** указывает на то, что гидролиз нитрила идёт до сложного эфира, а не до карбоновой кислоты. Последующее взаимодействие с 2,2-диметоксипропаном в кислой среде приводит к получению циклического кетала **И**. Гидрогенолиз на палладиевом катализаторе позволяет снять защитную *para*-бромбензильную группу. Образующийся при этом спирт **Ж** окисляют системой NaClO/TEMPO до альдегида **К** (вариант окисления до карбоновой кислоты не подходит, так как далее соединение **К** вступает в реакцию Виттига с **Р**).



Вторая часть схемы начинается с реакции метилциклопропилкетона с этилформиатом в присутствии сильного основания гидрида натрия. Логично предположить, что основание отщепляет протон из α -положения к кетогруппе, а образующийся анион далее атакует сложноэфирную группу этилформиата по механизму конденсации Кляйзена. Судя по структуре конечного продукта синтеза **Y**, депротонированию подвергается метильная группа кетона. На следующей стадии происходит образование циклического ацетала **L** по альдегидной группе, которая более активна в реакциях нуклеофильного присоединения, чем кетогруппа. Дальнейшее взаимодействие с 2-амино-4'-фторбензофеноном в кислой среде при нагревании, вероятно, является конденсацией с образованием хинолинового фрагмента, присутствующего в **Y**. Шестичленный гетероцикл замыкается в результате двух реакций: а) кротоновой конденсации между карбонильной группой бензофенона и метиленовой группой **L** и б) реакции образования имина между карбонильной группой **L** и аминогруппой бензофенона. Кислотный гидролиз на следующей стадии, очевидно, приводит к расщеплению ацетала. Образующийся при этом альдегид **N** далее восстанавливается борогидридом до спирта **O**, который при взаимодействии с тетрафтороборатом трифенилфосфония даёт фосфониевую соль **P**. На завершающих стадиях синтеза питавастатина вещества **K** и **P** вступают между собой в реакцию Виттига в присутствии карбоната калия. Далее в образующемся при этом соединении **Q** проводят гидролиз кетала и сложноэфирной группы, а затем действием хлорида кальция получают конечный продукт – питавастатин **Y**.



Система оценивания:

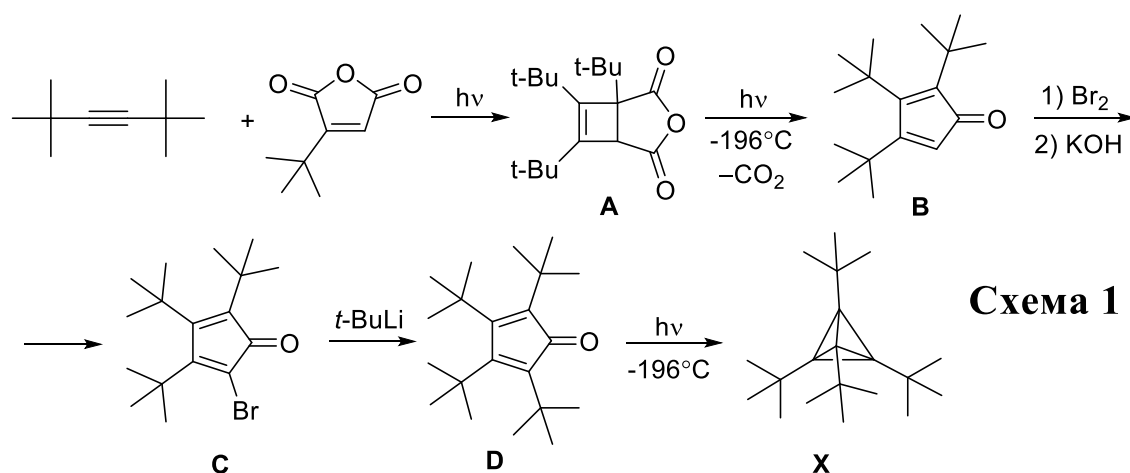
- | | |
|---|----------------|
| 1. Структурные формулы А–С и X – по 1 баллу | 4 балла |
| 3. Структурные формулы D–Q – по 1.5 балла | 21 балл |
| ИТОГО: 25 баллов | |

Решение задачи 3 (автор: Трофимов И.А.)

1. Среди представленных Платоновых тел вершины, к которым сходятся менее четырёх рёбер, содержат лишь тетраэдр, гексаэдр (куб) и додекаэдр. Именно они и могут иметь аналоги в виде веществ с аналогичным углеродным каркасом.

2. Начнём со схемы получения X. Соединение А – продукт [2+2]-циклоприсоединения. Очевидно, что в реакции участвуют тройная связь алкина

и двойная связь углерод–углерод замещенного малеинового ангидрида. Таким образом, **A** – бициклическое производное янтарного ангидрида. При облучении **A** происходит выделение CO_2 и образуется продукт **B**, содержащий пятичленный цикл. С учетом отщепления CO_2 для **B** возможна единственная структура трис(*трет*-бутил)циклопентадиенона. Обработка **B** бромом дает дибромид; последующее добавление щёлочи приводит к отщеплению HBr с образованием 2,3,4-трис(*трет*-бутил)-5-бромциклопентадиенона (**C**). Данный вывод подтверждается тем, что, согласно условию, в соединении **C** имеются три типа атомов водорода в соотношении 1 : 1 : 1. Далее происходит замещение брома на *трет*-бутильную группу с образованием **D**, о чём можно догадаться по приведенному в условии факту о наличии в его структуре двух типов атомов водорода в соотношении 1 : 1. Поскольку необходимо прийти к тому, чтобы углеродный скелет **X** имел строение, аналогичное одному из Платоновых тел, единственный вариант протекания последней стадии – отщепление от **D** молекулы CO , который, как известно, легче воздуха, с изомеризацией углеродного скелета в тетра(*трет*-бутил)тетраэдр **X**.



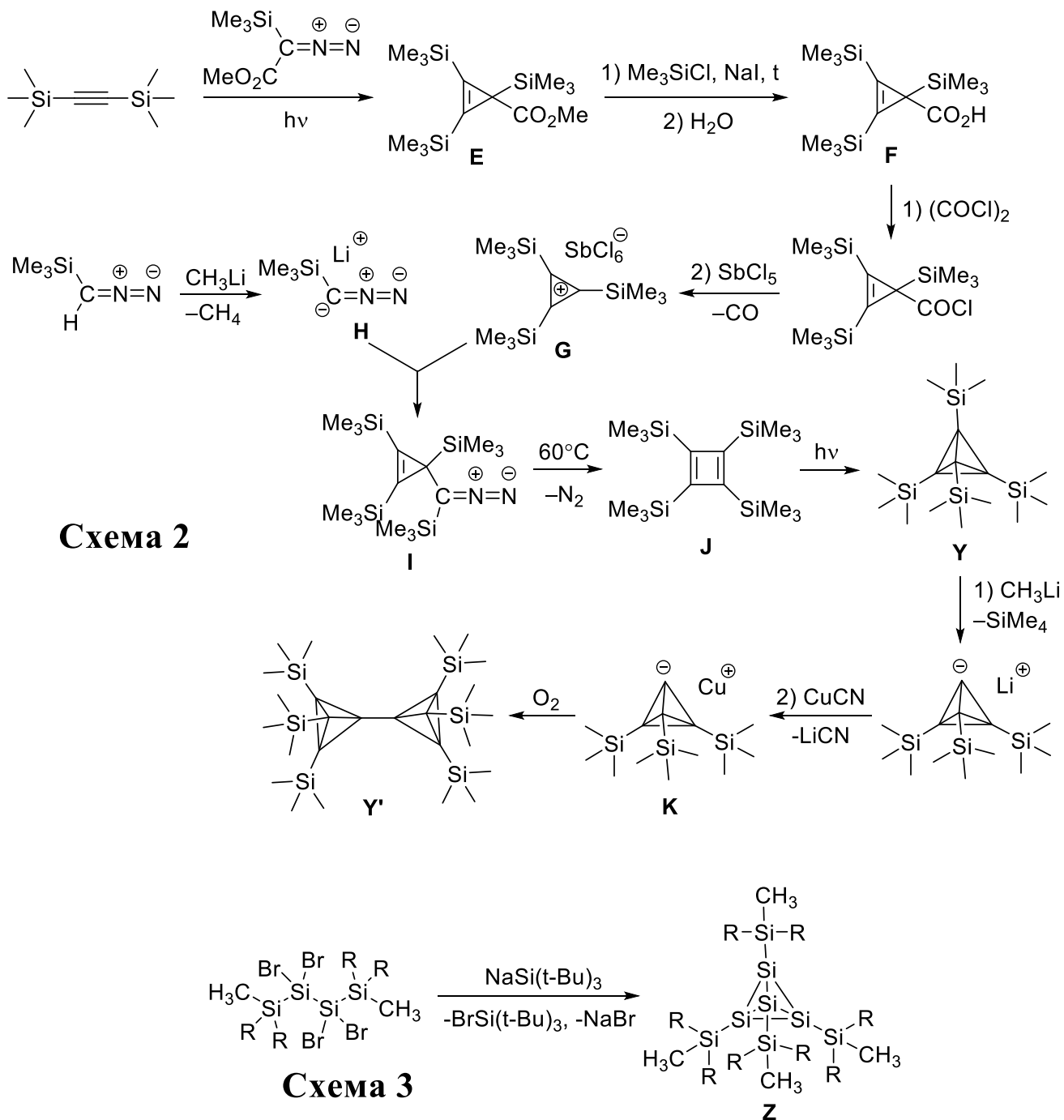
3. При облучении замещённый diazometan отщепляет молекулу азота и превращается в карбен, который вступает в реакцию [2+1]-циклоприсоединения с алкином. Чтобы соединение **G** было солью высокосимметричного катиона, в ходе превращения **E** в **G** должна отщепляться сложноэфирная группа (либо другая группа, в которую превратится сложный эфир). Из молекулярной формулы следует, что **F** является карбоновой кислотой, которая в реакции с оксалилхлоридом образует хлорангидрид. При действии пентахлорида сурьмы хлорангидрид превращается в неустойчивый ацильный катион, который

распадается с отщеплением молекулы CO до высокосимметричного ароматического циклопропенильного катиона (соединение **G** является его солью с противоионом $[\text{SbCl}_6]^-$).

Теперь установим структуру соединения **H**. Поскольку метиллитий – сильное основание, то при его действии от (триметилсилил)диазометана будет отщепляться самый кислый протон, а именно тот, который находится при атоме углерода, связанном с азотом. Полученный таким образом анион присоединяется к катиону **G** с образованием соединения **I**. При его нагревании выделяется азот и образуется нестабильный карбен. Логичным выглядело бы внутримолекулярное [2+1]-циклоприсоединение карбена к связи C=C с образованием скелета тетраэдрана, однако по условию тетраэдраном должно быть соединение **Y**. Воспользуемся данными спектроскопии ^{13}C ЯМР. Совпадающие для **J** и **Y** сигналы при 0–0.1 м.д., вероятно, принадлежат атомам углерода триметилсилильных групп. Тогда сигнал при –20.5 м. д. в спектре **Y** соответствует атомам углерода тетраэдрического каркаса. Поскольку для **J** второй сигнал наблюдается совершенно в другой области спектра (при 171.6 м. д.), можно сделать вывод, что молекула **J** имеет принципиально иной углеродный скелет, но также характеризуется высокой степенью симметрии. Единственный возможный вариант структуры **J** – тетракис(триметилсилил)цикло-бута-1,3-диен, который образуется из карбена в результате внедрения по связи C–C. Фотоизомеризация этого соединения приводит к тетракис(триметилсилил)-тетраэдру **Y**. Стандартом химических сдвигов для спектроскопии ^1H ЯМР является тетраметилсилан $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$. Очевидно, при обработке метиллитием происходит отщепление одной из триметилсилильных групп с образованием литийорганического производного, которое при дальнейшей обработке цианидом меди(I) превращается в соль **K**. По брутто-формулам **K** и **Y'** видно, что **Y'** представляет собой димер радикала, соответствующего аниону соли **K**, что позволяет установить его структуру.

Наконец, рассмотрим синтез **Z** (Схема 3). Судя по материальному балансу, в реакции получения **Z** отщепляется одна или две молекулы Br_2 . С учётом наличия в структуре **Z** тетраэдрического каркаса можно догадаться, что две молекулы исходного реагента «сшили» по местам связей кремний–бром с

образованием тетраэдра из атомов кремния.



Система оценивания:

- | | |
|---|--------------------|
| 1. Три фигуры: тетраэдр, куб и додекаэдр – по 1 баллу | 3 балла |
| 2. Структурные формулы А–Д и Х – по 1,5 балла | 7,5 баллов |
| 3. Структурные формулы Е–К, Y, Y' – по 1,5 балла | 14,5 баллов |
| Структурная формула Z – 1 балл | |

ИТОГО: 25 баллов

Решение задачи 1 (автор: Седов И.А.)

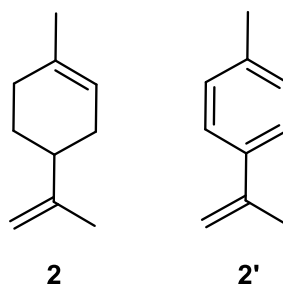
1. Каждый сигнал ЯМР-спектра каждого вещества соответствует атомам определенного типа. В случае протонного спектра нам известно число протонов (атомов водорода) каждого типа, для спектров ^{13}C и ^{17}O число сигналов дает лишь возможность дать нижнюю оценку числа атомов углерода или кислорода в молекуле. Для решения задачи также полезно знать, что в протонном спектре сигналы в виде дублетов обычно проявляются тогда, когда через две или три связи от атома водорода находится ровно один атом водорода другого типа, в виде триплета – когда таких атомов водорода два и сами они относятся к одному и тому же типу. При большем количестве соседних атомов водорода или наличии разных типов “соседей” сигналы становятся более сложными (в данной задаче они обозначены как мультиплеты). Если же через 2–3 связи нет ни одного атома водорода, то наблюдается, как правило, синглет. Значения химических сдвигов (в м. д.) тем выше, чем большими электроноакцепторными свойствами обладают соседние атомы и группы. Ароматические протоны дают сигналы с большими химсдвигами, чем алифатические.

Молекула вещества **1**, исходя из приведенных данных, содержит не менее 3 атомов углерода, 6 атомов водорода и 1 атома кислорода. До молярной массы в 90 г/моль не хватает еще 32 г/моль. Можно предположить, что это два кислорода (но тогда все кислороды должны быть идентичны) или сера. При этом наличие трех атомов водорода, дающих триплетный сигнал, двух атомов водорода с мультиплетным сигналом и одного с еще одним триплетным сигналом в протонном ЯМР-спектре свидетельствует о наличии группировки $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}$. Действительно, в таком случае водороды CH_3 - и CH - групп имеют по два идентичных «соседа», а метиленовой – 4 неидентичных.

Такая группа присутствует в S-оксиде пропантиала, удовлетворяющем требованиям об элементном составе: $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH=S=O}$. Он выделяется при разрезании луковиц и является лакриматором, существует в виде двух геометрических изомеров.

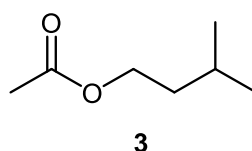
Аналогичным образом устанавливаем, что брутто-формула вещества **2**

$C_{10}H_{16}$. Исходя из молярной массы, брутто-формула **2'** – $C_{10}H_{12}$. В ЯМР-спектре вещества **2'** проявляются сигналы 4 ароматических протонов, относящихся к 2 различным типам, что говорит о пара-замещении в бензольном кольце. Присутствуют две метильных группы, соединенных с атомами углерода без водородов (т.к. сигналы метильных групп не расщеплены), а также два атома водорода при двойной связи $C=C$ вне ароматического кольца. Эти сведения дают возможность сделать вывод, что заместители в бензольном кольце – метил и 1-метилэтенил. Чтобы установить, какие 2 двойные связи образовались в ходе дегидрирования **2**, необходимо заметить, что в ЯМР-спектре **2** оба метила тоже синглеты, поэтому двойные связи рядом с метильными группами существовали и до дегидрирования. Структурные формулы **2** и **2'**:



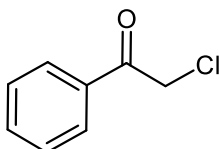
Вещество **2** – лимонен – компонент эфирных масел цитрусовых.

Соединение **3** содержит не менее 6 углеродов, 14 водородов и 2 кислорода, при этом до массы молекулярного иона остается еще 12 г/моль, т. е. еще один углерод. Исходя из сигналов в ЯМР-спектре, в структуре **3** должен присутствовать фрагмент $(CH_3)_2CHCH_2CH_2$, который, судя по высокому значению химсдвига триплетного сигнала, связан с атомом кислорода. Кроме этого, в молекуле есть группа CH_3 . Тогда **3** – изоамилацетат, используемый как грушевый ароматизатор:

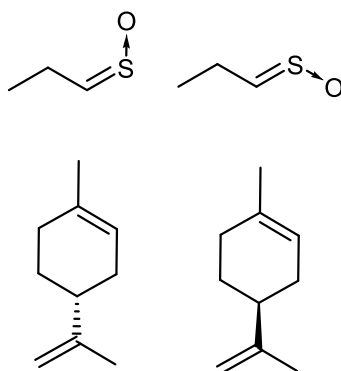


Соединение **4** содержит 5 ароматических протонов и должно представлять собой монозамещенный бензол. Тогда в ^{13}C ЯМР-спектре бензольное кольцо дает 4 сигнала и еще не менее 2 атомов углерода принадлежат заместителю, который также содержит 2 протона, проявляющихся в 1H -спектре и не менее 1

атома кислорода. Молярная масса всех перечисленных атомов ($C_6H_5 + C_2H_2O$) 119 г/моль, а на оставшиеся атомы приходится, в соответствии с массой молекулярного иона, 37 или 35 г/моль, что свидетельствует о присутствии хлора. Так протоны заместителя не расщеплены, то его структура $COCH_2Cl$ либо CH_2COCl . Здесь можно заметить, что хлорангидрид легко гидролизуется и не может присутствовать в крови. (Однако мы будем засчитывать оба варианта). Вещество **4** – хлорацетофенон – сильный лакриматор с запахом черемухи.



2. Как известно, стереоизомеры – это соединения с одинаковым строением, то есть с одним и тем же порядком соединения атомов, но отличающиеся расположением атомов в пространстве. Таким образом, и геометрические изомеры и энантиомеры подходят под определение стереоизомеров. Вещество **1** существует в виде двух геометрических изомеров (син- и анти-формы), а вещество **2** в виде двух энантиомеров. У других соединений стереоизомеров нет.



3. Это соотношение приблизительно равно отношению распространенностей природных изотопов хлора с относительными атомными массами 37 и 35, т. е. 1 : 3. (Что приводит к атомной массе природного хлора 35,5).

4. Расстояние между сигналами в Гц равно произведению рабочей частоты спектрометра на разность химсдвигов. Это приводит к значению частоты в $1230/(4,1-2,05) \cdot 10^6 = 600$ МГц, если речь идет о первых двух сигналах, и к значениям выше 1 ГГц, если это были другие сигналы. Однако спектрометров со столь высокой частотой не существует, поэтому правильный ответ 600 МГц.

5. Чиполлино, принц Лимон, профессор Груша, доктор Черемуха.
(Принимаются и другие отвечающие логике задачи варианты).

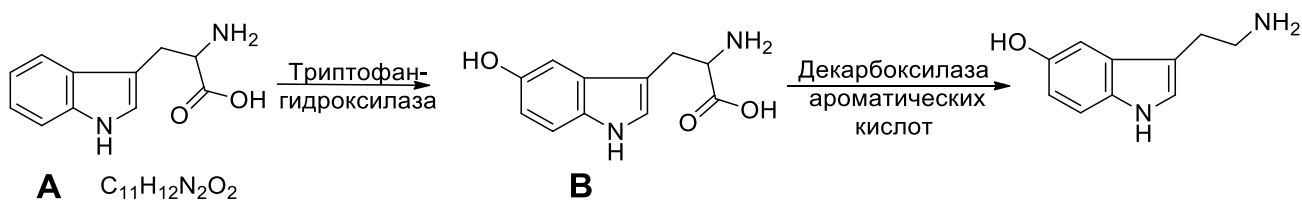
Система оценивания:

- | | |
|---|------------------|
| 1. За каждую структуру по 4 балла,
<i>если верна только брутто-формула, то по 1,5б</i> | 20 баллов |
| 2. За каждую пару изомеров по 1 баллу. | 2 балла |
| 3. Верное соотношение интенсивностей сигналов | 1 балл |
| 4. Определение рабочей частоты спектрометра | 1 балл |
| 5. Имена героев по 0.25 балла | 1 балл |

ИТОГО: 25 баллов

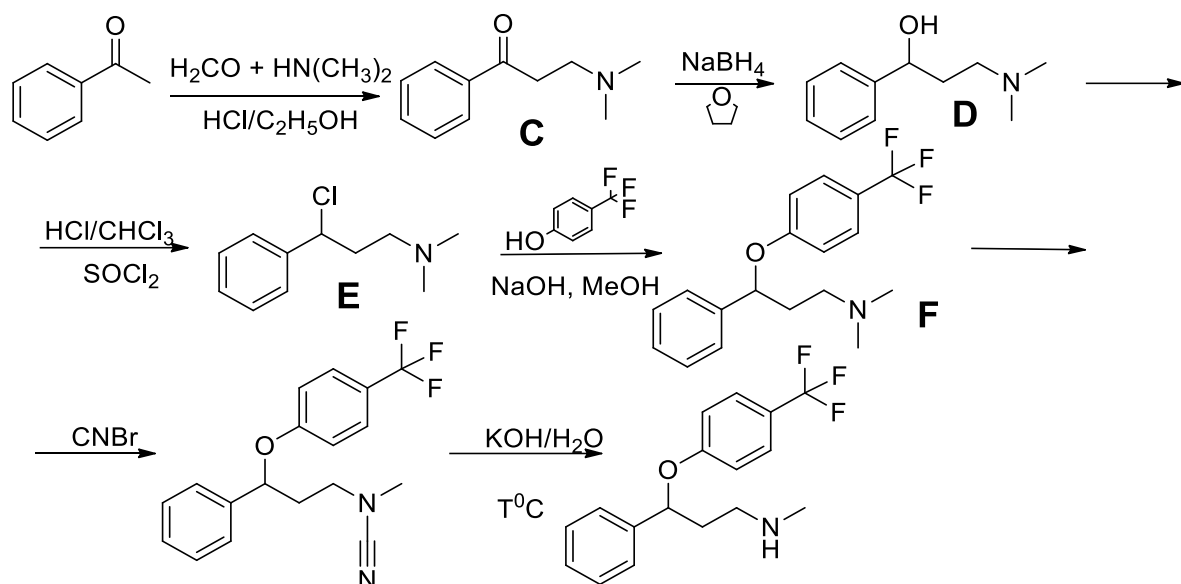
Решение задачи 2 (автор: Дихтяр Ю.Ю., Бачева А.В.)

1. Сам вид серотонина определенно напоминает триптофан. А лишние сомнения развеивает название одного из ферментов – декарбоксилаза ароматических кислот.

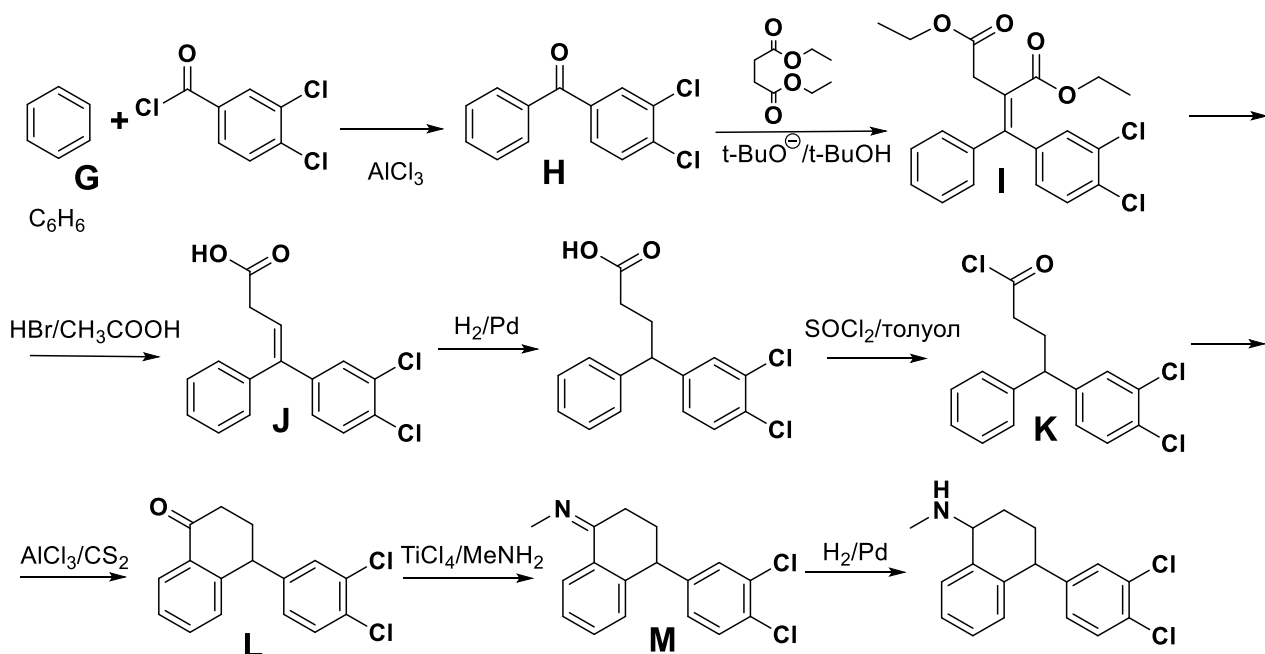


2. Расчет очень прост: если содержание триптофана в шоколаде 0,21 %, то 2 г триптофана содержится в $100 \times 2 / 0,21 = 952,38$ г (с трудом можно себе представить, что человек в день может съесть почти килограмм шоколада!). Значит, школьник получит $952,38 \times 5,46 = 5200$ ккал, что составляет 173,3 % суточной нормы.

3. Первая стадия представляет собой конденсацию Манниха. Далее следует восстановление кето-группы. Затем, замена гидроксильной группы на хлор. После – нуклеофильная реакция присоединения нужной группировки. Потом, замена метила в аминогруппе на циано-группу и дальнейшая замена на водород.

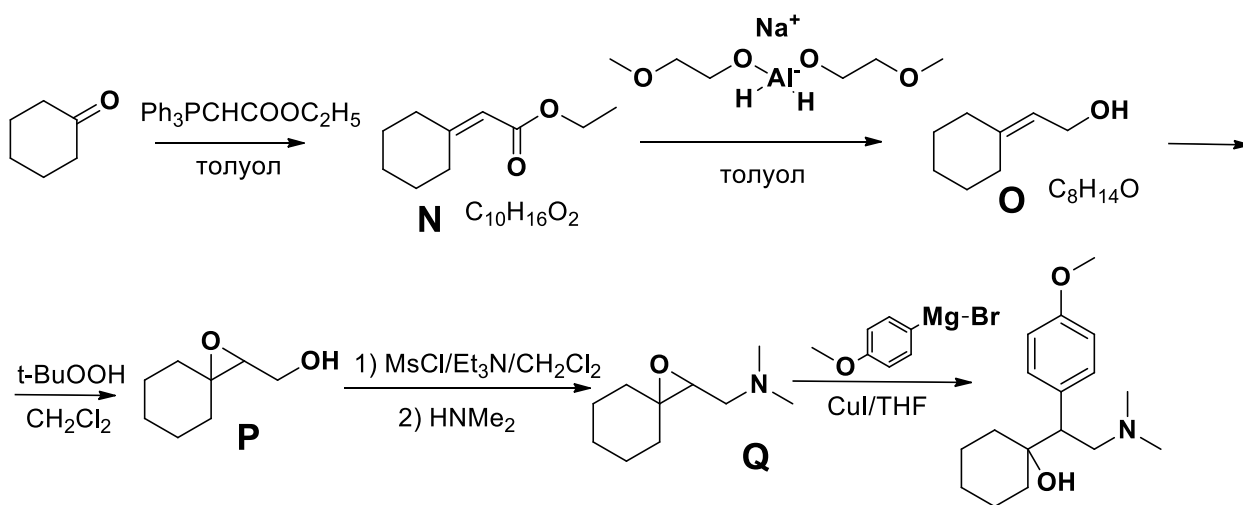


4. Вещество с формулой C_6H_6 сразу же наводит на мысль о бензоле. Первая стадия представляет собой типичное ацилирование. Далее – конденсация с диэтиловым эфиром фумаровой кислоты с последующим удалением одной карбоксиэтильной группы и немедленным гидролизом сложного эфира в кислой среде. После восстановления следует замена гидроксила на хлор и внутримолекулярное ацилирование. Далее постадийно, через образование основания Шиффа кето-группу превращают в метиламино-группу.



5. Первая стадия цепочки превращений представляет собой модифицированную реакцию Виттига. Далее следует селективное восстановление сложноэфирной группы без затрагивания двойной связи, что

понятно из брутто-формул. Пероксо-органические кислоты в синтезе используются для создания оксиранов. Далее следует метилирование гидроксильной группы для того, чтобы она стала хорошо уходящей группой в реакции нуклеофильного замещения и чтобы она же стала более предпочтительным местом атаки для нуклеофила. Далее следует раскрытие оксиранового кольца при помощи реактива Гриньяра. Направление реакции подсказывается стерическими факторами – такой объемистый реактив Гриньяра к кольцу бы не присоединился.



Система оценивания:

- | | |
|--|--------------------------------|
| 1. 2 вещества по 1 баллу | 2 балла |
| 2. Расчет доли суточной нормы | 1.5 балла |
| 3. 4 вещества по 1.5 балла | 6 баллов |
| 4. Бензол – 0.5 балла,
остальные 6 веществ по 1.5 балла | 9.5 балла |
| 5. 4 вещества по 1.5 балла | 6 баллов |
| | <u>ИТОГО:</u> 25 баллов |

Физическая химия

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

1. Из первой реакции видно, что **A** – это SO_3 . Тогда вторая реакция – это реакция разложения SO_3 на 2 вещества в соотношении 2 : 1. Эти вещества – сернистый газ и кислород. Итого имеем: **A** – это SO_3 , **B** – SO_2 , **C** – O_2 .

2. Выражения для констант равновесия реакций (1) и (2):

$$K_1 = p_{\text{SO}_3}, \quad K_2 = \frac{p_{\text{SO}_2}^2 p_{\text{O}_2}}{p_{\text{SO}_3}^2}.$$

3. Из выражения для константы равновесия первой реакции получаем напрямую давление SO_3 .

$$p_{\text{SO}_3} = K_1.$$

Тогда выражение для константы равновесия второй реакции примет вид:

$$K_2 = \frac{p_{\text{SO}_2}^2 p_{\text{O}_2}}{K_1^2}.$$

Найти выражения для давлений кислорода и сернистого газа нам поможет стехиометрия реакции (2), в которой SO_2 образуется в 2 раза больше, чем O_2 . Значит, $p_{\text{SO}_2} = 2p_{\text{O}_2}$.

$$K_2 = \frac{(2p_{\text{O}_2})^2 p_{\text{O}_2}}{K_1^2} = \frac{4p_{\text{O}_2}^3}{K_1^2}.$$

$$p_{\text{O}_2} = \sqrt[3]{\frac{K_1^2 K_2}{4}}.$$

$$p_{\text{SO}_2} = 2 \sqrt[3]{\frac{K_1^2 K_2}{4}} = \sqrt[3]{2K_1^2 K_2}.$$

4. Поскольку обе реакции имеют одинаковые по знаку тепловые эффекты, достаточно определить знак теплового эффекта любой из реакций.

Большинство реакций окисления с участием кислорода протекают с выделением теплоты. Тогда реакция, обратная реакции (2) (то есть $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$) – экзотермическая. Значит реакция (2), так же, как и реакция (1), – эндотермическая.

а) Давления газов зависят, как было выяснено в п. 3, только от констант

равновесия реакций (1) и (2). Поскольку константа равновесия не изменяется при постоянной температуре, то давления всех газов останутся **постоянными**.

б) По принципу Ле Шателье, при увеличении температуры равновесие в реакциях смещается в сторону поглощения теплоты, то есть в эндотермических реакциях (1) и (2) оно смещается вправо. Значит, давления SO_3 , SO_2 и O_2 **увеличиваются**.

5. Аргон не участвует в химических процессах, его давление изменяется лишь за счёт нагревания сосуда. Найдём начальное давление аргона в кПа и давление аргона при температуре 1050 К.

$$p_{\text{Ar}}(273 \text{ К}) = \frac{100}{760} \cdot 101.325 = 13.33 \text{ кПа.}$$

$$p_{\text{Ar}}(1050 \text{ К}) = \frac{1050}{273} \cdot 13.33 = 51.28 \text{ кПа.}$$

Найдём суммарное давление SO_3 , SO_2 и O_2 как разность общего давления и давления аргона. Далее по уравнению Менделеева–Клапейрона найдём количество газов:

$$p_{\text{SO}_3} + p_{\text{SO}_2} + p_{\text{O}_2} = 108.59 - 51.28 = 57.31 \text{ кПа} = 57310 \text{ Па.}$$

$$n_{\text{SO}_3} + n_{\text{SO}_2} + n_{\text{O}_2} = \frac{57310 \cdot 0.001}{8.314 \cdot 1050} = 6.565 \cdot 10^{-3} \text{ моль (а).}$$

С другой стороны, суммарная убыль массы твёрдой фазы равна суммарной массе SO_3 , SO_2 и O_2 , которую можно выразить через количества этих газов.

$$80n_{\text{SO}_3} + 64n_{\text{SO}_2} + 32n_{\text{O}_2} = 0,3869 \text{ г (б).}$$

Также вновь учтём стехиометрию реакции (2).

$$n_{\text{SO}_2} = 2n_{\text{O}_2} \text{ (в).}$$

Уравнения (а)–(в) образуют систему из трёх уравнений с тремя неизвестными. Ее решением являются значения:

$$n_{\text{SO}_3} = 1.379 \cdot 10^{-3} \text{ моль, } n_{\text{SO}_2} = 3.458 \cdot 10^{-3} \text{ моль, } n_{\text{O}_2} = 1.729 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

По уравнению Менделеева–Клапейрона найдём давления газов:

$$p_{\text{SO}_3} = \frac{n_{\text{SO}_3}RT}{V} = 12.04 \text{ кПа, } p_{\text{SO}_2} = \frac{n_{\text{SO}_2}RT}{V} = 30.19 \text{ кПа, } p_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2}RT}{V} = 15.10 \text{ кПа.}$$

Константы равновесия находим из давлений, выраженных в барах.

$$K_1 = p_{\text{SO}_3} = 0.1204, K_2 = \frac{p_{\text{SO}_2}^2 p_{\text{O}_2}}{p_{\text{SO}_3}^2} = \frac{0.3019^2 \cdot 0.151}{0.1204^2} = 0.949.$$

6. Соотношение количеств газов равно отношению их давлений.

$$\frac{p_{\text{SO}_2}}{p_{\text{SO}_3}} = 5 = \frac{\sqrt[3]{2K_1^2 K_2}}{K_1} = \sqrt[3]{2 \frac{K_2}{K_1}} = \sqrt[3]{2 \frac{K_2}{K_1}}.$$

$$\frac{K_2}{K_1} = 5^3 : 2 = 62.5 = e^{\frac{\Delta_r H_1^\circ - T \Delta_r S_1^\circ}{RT} - \frac{\Delta_r H_2^\circ - T \Delta_r S_2^\circ}{RT}}.$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta_r H_1^\circ - T \Delta_r S_1^\circ}{RT} - \frac{\Delta_r H_2^\circ - T \Delta_r S_2^\circ}{RT} = \frac{\Delta_r H_1^\circ - \Delta_r H_2^\circ}{RT} - \frac{\Delta_r S_1^\circ - \Delta_r S_2^\circ}{R}$$

$$\ln \frac{K_{2,1050\text{K}}}{K_{1,1050\text{K}}} - \ln \frac{K_{2,T}}{K_{1,T}} = \frac{\Delta_r H_1^\circ - \Delta_r H_2^\circ}{R} \left(\frac{1}{1050} - \frac{1}{T} \right)$$

$$\ln \frac{0.949}{0.1204} - \ln 62.5 = \frac{27000}{8.314} \left(\frac{1}{1050} - \frac{1}{T} \right)$$

Решением этого уравнения является $T = 629 \text{ К}$.

7. При температуре порядка 1400 К начинается разложение оксида меди:



8. В ходе этой реакции выделяется кислород. Значит, давление O_2 будет увеличиваться. По принципу Ле Шателье, при увеличении давления кислорода равновесие в реакции (2) сместится влево. Значит, давление SO_2 уменьшится, а давление SO_3 увеличится.

Система оценивания:

1.	Формулы веществ А, В, С – по 0.5 балла	1.5 балла
2.	Выражения для K_1 , K_2 – по 1 баллу	2 балла
3.	Выражения для давлений SO_3 , SO_2 и O_2 – по 1 баллу	3 балла
4.	Верный ответ в п. а) и б) – по 2 балла	4 балла
5.	Составление системы уравнений – 2 балла	7 баллов
	Расчет давлений SO_3 , SO_2 и O_2 – по 1 баллу	
	Расчет констант равновесия – по 1 баллу	
6.	Расчёт температуры – 3 балла	3 балла
7.	Уравнение реакции разложения CuO	1.5 балла
8.	Верное предсказание изменения давлений SO_3 , SO_2 и O_2 – по 1 баллу	3 балла
	ИТОГО:	25 баллов

Решение задачи 2 (автор: Курамшин Б.К.)

1. В первом опыте в присутствии избытка СО кинетика реакции определяется только порядком по хлору, так как $[\text{CO}] \approx \text{const}$. Поскольку период полупревращения не зависит от начальной концентрации только для реакций первого порядка, то порядок по хлору $p(\text{Cl}_2) = 1$.

Запишем скорость реакции в виде $r = k[\text{Cl}_2][\text{CO}]^n$. Во втором опыте в присутствии избытка хлора скорость процесса определяется только $[\text{CO}]$. Из экспериментальных данных видно, что убывание концентрации СО идет нелинейно, следовательно, порядок по СО не равен нулю.

Проверим, равен ли порядок единице. Найдем из формулы $\ln \frac{c_0}{c} = k_{eff}t$ эффективную константу скорости, равную $k_{eff} = k[\text{Cl}_2]$, по данным для различных моментов времени.

$[\text{CO}], \text{ ммоль/л}$	5.00	4.06	3.31	2.69
$t, \text{ с}$	0	120	240	360
$k_{eff} = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}, \text{ с}^{-1}$	–	$1.74 \cdot 10^{-3}$	$1.72 \cdot 10^{-3}$	$1.72 \cdot 10^{-3}$

Как видим, зависимость $[\text{CO}](t)$ хорошо удовлетворяет первому порядку по СО, $p(\text{CO}) = 1$. Среднее значение константы скорости, вычисленное из таблицы, составляет $k_{eff} = 1.73 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ (статистическая обработка линеаризованной зависимости $\ln[\text{CO}](t)$ даёт значение $k_{eff} = 1.72 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, верными считаются все значения в диапазоне $1.72 \cdot 10^{-3} - 1.74 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$).

Это значение соответствует эффективной константе скорости, включающей концентрацию хлора:

$$k_{eff} = k[\text{Cl}_2] = 1.73 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}, \quad k = \frac{1.73 \cdot 10^{-3}}{1.50} = 1.15 \cdot 10^{-3} \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$$

2. Механизм А. Для $[\text{Cl}]$ используем квазиравновесное приближение:

$$K = \frac{[\text{Cl}_2]}{[\text{Cl}]^2}, \quad \Rightarrow [\text{Cl}] = \sqrt{K[\text{Cl}_2]}$$

К концентрации $[\text{COCl}]$ применим квазистационарное приближение. Эта частица образуется только в реакции (2), а расходуется только в реакции (3),

значит $r_2 = r_3$.

Скорость образования фосгена равна скорости реакции (3). Из квазистационарного приближения по COCl следует, что скорость образования фосгена равна

$$r_{\text{COCl}_2} = r_3 = r_2 = k_2[\text{CO}][\text{Cl}] = k_2\sqrt{K}[\text{CO}][\text{Cl}_2]^{1/2}$$

Механизм Б. Из квазиравновесного приближения для реакции (1): $[\text{Cl}] = \sqrt{K[\text{Cl}_2]}$

Запишем квазистационарное приближения для COCl :

$$\begin{aligned} r_2 &= r_{-2} + r_3 + r_4 + r_5 \\ k_2[\text{Cl}][\text{CO}] &= [\text{COCl}] \cdot (k_{-2} + k_3[\text{Cl}_2] + [\text{Cl}](k_4 + k_5)) \\ [\text{COCl}] &= \frac{k_2[\text{CO}][\text{Cl}]}{k_{-2} + k_3[\text{Cl}_2] + \sqrt{K}[\text{Cl}_2]^{1/2}(k_4 + k_5)} \\ &= \frac{k_2K[\text{CO}][\text{Cl}_2]^{1/2}}{k_{-2} + k_3[\text{Cl}_2] + \sqrt{K}[\text{Cl}_2]^{1/2}(k_4 + k_5)} \end{aligned}$$

Скорость образования фосгена равна: $r_{\text{COCl}_2} = r_3 + r_4 = [\text{COCl}](k_3[\text{Cl}_2] + [\text{Cl}]k_4)$

$$\begin{aligned} r_{\text{COCl}_2} &= \frac{k_2\sqrt{K}[\text{CO}][\text{Cl}_2]^{1/2}(k_3[\text{Cl}_2] + [\text{Cl}]k_4)}{k_{-2} + k_3[\text{Cl}_2] + \sqrt{K}[\text{Cl}_2]^{1/2}(k_4 + k_5)} \\ r_{\text{COCl}_2} &= \frac{k_2\sqrt{K}[\text{CO}][\text{Cl}_2](k_3[\text{Cl}_2]^{1/2} + k_4\sqrt{K})}{k_{-2} + k_3[\text{Cl}_2] + \sqrt{K}[\text{Cl}_2]^{1/2}(k_4 + k_5)} \end{aligned}$$

Порядок реакции по CO довольно очевиден: $p(\text{CO}) = 1$ (0.25 балла).

Порядок по хлору может принимать значения от 0.5 (при $k_3 \gg (k_4 + k_5)K^{1/2}$, $k_3 \gg k_{-2}$) до 1.5 (при $k_{-2} \gg k_3 \gg (k_4 + k_5)K^{1/2}$). То есть $0.5 < p(\text{Cl}_2) < 1.5$ (0.75 балла, всего 2.5 балла за п. 3).

3. Из выражения $r_{\text{COCl}_2} = k_2\sqrt{K}[\text{CO}][\text{Cl}_2]^{1/2}$ видно, что $p(\text{CO}) = 1$, $p(\text{Cl}_2) = 0.5$.

4. Порядок реакции по CO $p(\text{CO}) = 1$. Порядок по хлору может принимать значения от 0.5 (при $k_3 \gg (k_4 + k_5)K^{1/2}$, $k_3 \gg k_{-2}$) до 1.5 (при $k_{-2} \gg k_3 \gg (k_4 + k_5)K^{1/2}$). То есть $0.5 < p(\text{Cl}_2) < 1.5$.

5. Для соответствия экспериментальным данным необходимо такое соотношение констант, чтобы порядки по СО и по хлору были равны 1.

$$r_{\text{COCl}_2} = \frac{k_2 \sqrt{K} [\text{CO}] [\text{Cl}_2] (k_3 [\text{Cl}_2]^{1/2} + k_4 \sqrt{K})}{k_{-2} + k_3 [\text{Cl}_2] + \sqrt{K} [\text{Cl}_2]^{1/2} (k_4 + k_5)} \quad (1)$$

Для СО это выполняется в любом случае. Ситуация с хлором требует более подробного анализа. Рассмотрим два случая:

1) Если $k_3 \gg k_4 K^{1/2}$, то в числителе кинетического уравнения остается произведение постоянной величины на $[\text{CO}][\text{Cl}]^{3/2}$, то есть знаменатель должен быть пропорционален $[\text{Cl}]^{1/2}$. Это выполняется только тогда, когда k_{-2} и k_3 очень малы по сравнению с $K^{1/2}(k_4 + k_5)$. В итоге получаем первый вариант:

$$\begin{cases} k_3 \gg k_4 \sqrt{K} (*) \\ \sqrt{K}(k_4 + k_5) \gg k_{-2} \\ \sqrt{K}(k_4 + k_5) \gg k_3 (**) \end{cases}$$

В этом случае выражение для скорости образования (1) перейдет в следующее.

$$r_{\text{COCl}_2} = \frac{k_2 \sqrt{K} [\text{CO}] [\text{Cl}_2] \cdot k_3 [\text{Cl}_2]^{1/2}}{\sqrt{K} [\text{Cl}_2]^{1/2} (k_4 + k_5)} = \frac{k_2 k_3}{k_4 + k_5} [\text{CO}] [\text{Cl}_2] = k_{eff} [\text{CO}] [\text{Cl}_2]$$

$$k_{eff} = \frac{k_2 k_3}{k_4 + k_5} \quad (2)$$

Заметим, что комбинация условий (*) и (**) дает условие $k_5 \gg k_4$, а потому на самом деле это выражение упрощается еще более.

$$k_{eff} = \frac{k_2 k_3}{k_5} \quad (3)$$

Верными считаются оба выражения (2) и (3) с соответствующим обоснованием.

2) Если $k_3 \ll k_4 K^{1/2}$, то в числителе кинетического уравнения произведение постоянной величины на $[\text{Cl}_2][\text{CO}]$, то есть знаменатель должен быть постоянной величиной. Это возможно только в том случае, если k_{-2} очень велика по сравнению с другими слагаемыми знаменателя. В итоге получаем второй вариант:

$$\begin{cases} k_3 \ll k_4\sqrt{K} \\ \sqrt{K}(k_4 + k_5) \ll k_{-2} \\ k_3 \ll k_{-2} \end{cases}$$

В этом случае выражение для скорости образования (1) перейдет в следующее.

$$r_{\text{COCl}_2} = \frac{k_2\sqrt{K}[\text{CO}][\text{Cl}_2] \cdot k_4\sqrt{K}}{k_{-2}} = \frac{k_2k_4K}{k_{-2}} [\text{CO}][\text{Cl}_2] = k_{eff}[\text{CO}][\text{Cl}_2]$$

$$k_{eff} = \frac{k_2k_4K}{k_{-2}}$$

6. Если k_4 и k_5 имеют близкие значения, то невозможно одновременное выполнение условий (*) и (**), так как их комбинация дает $K^{1/2}(k_4 + k_5) \gg k_4K^{1/2}$, что эквивалентно условию $k_5 \gg k_4$, на что уже было указано в п. 5. Значит, первая система условий не выполняется.

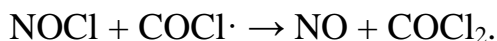
В случае же второго варианта такого противоречия не возникает. Значит, на самом деле реализуются соотношения:

$$\begin{cases} k_3 \ll k_4\sqrt{K} \\ \sqrt{K}(k_4 + k_5) \ll k_{-2} \\ k_3 \ll k_{-2} \end{cases}$$

7. Кислород является ингибитором радикальных цепных процессов, так как реагирует с радикалами с образованием более инертных пероксо-радикалов $\text{ROO}\cdot$.

Пероксид бензоила наоборот за счёт диссоциации на радикалы $\text{PhCOO}\cdot$ ускоряет радикальные процессы, вводя в реакционную смесь большее количество радикалов и ускоряя инициацию цепи (стадия 1).

Хлорид нитрозила будет ускорять процесс за счёт реакции с $\text{COCl}\cdot$:



Итак, ускорять реакцию будут **пероксид бензоила и хлорид нитрозила.**

Система оценивания:

1.	Порядок по CO и Cl ₂ – по 1 баллу Константа скорости – 1 балл	3 балла
2.	Выражение для скорости образования COCl ₂ по механизму А – 2 балла Выражение для скорости образования COCl ₂ по механизму Б – 3 балла	5 баллов
3.	Порядок по CO и Cl ₂ для механизма А – по 1 баллу	2 балла
4.	Порядок по CO – 1 балл Нижняя и верхняя границы возможных значений порядка по Cl ₂ – по 1.5 балла	4 балла
5.	2 варианта соотношений между константами скорости – по 2 балла 2 выражения для константы эффективности – по 1.5 балла	7 баллов
6.	Выбор набора условий с обоснованием – 2 балла	2 балла
7.	Выбор пероксида бензоила и хлорида нитрозила с обоснованием – по 1 баллу Выбор кислорода – минус 1 балл (Суммарно не меньше 0 баллов)	2 балла
	ИТОГО:	25 баллов

Решение задачи 3 (автор: Зима А.М.)

1. Как известно из справочных данных, в насыщенном при 40 °С растворе CuSO₄ должно содержаться **28.5 г соли на каждые 100 г воды, или 28.5 г соли на 128.5 г раствора. По условию необходимо приготовить 50 мл насыщенного раствора, что соответствует его массе $50 \text{ мл} \cdot 1.2 \frac{\text{г}}{\text{мл}} = 60 \text{ г}$.**

Тогда для приготовления раствора потребуется $\frac{60 \text{ г} \cdot 28.5 \text{ г}}{128.5 \text{ г}} = 13.3 \text{ г CuSO}_4$,

или $13.3 \text{ г} \cdot \frac{249.5}{159.5} = 20.8 \text{ г CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

2. В стакане Лизы происходило испарение воды с поверхности в атмосферу воздуха. Увеличение массы кристалла произошло за счет концентрирования раствора при уменьшении его объема. Количество испарившейся воды можно рассчитать как произведение площади поверхности жидкости S на высоту

столбика испарившейся воды $h_{\text{исп}}$ из приведенной в условии формулы. Подставляя давление насыщенных паров воды при температуре 25°C в формулу для испарения воды, получим $h_{\text{исп}} = 391.8 \cdot (1 - 0.8) \cdot 0.0313 \cdot 3 = 7.36$ мм. Тогда объем испарившейся воды будет равен $V_{\text{исп}} = S \cdot h_{\text{исп}} = \frac{\pi d^2}{4} \cdot h_{\text{исп}} = \frac{3.14 \cdot 4.7^2}{4} \cdot 0.736 = 12.8 \text{ см}^3$, а количество вещества $\nu_{\text{исп.}} = \frac{12.8 \text{ см}^3 \cdot 1 \text{ г/мл}}{18 \text{ г/моль}} = 0.71$ моль. Тогда в оставшейся воде сможет раствориться следующее количество сульфата меди $m = (17/249.5 - x) \cdot 159.5 = \frac{(50/18 + 5 \cdot 17/249.5 - 0.71 - 5x) \cdot 18 \cdot 22.3}{100} = \frac{(3.12 - 0.71 - 5x) \cdot 18 \cdot 22.3}{100}$, где x – количество вещества кристалла $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Решая уравнение, получим, что $x = 0.0086$ моль. Значит, масса кристалла составит $0.0086 \cdot 249.5 = 2.1$ г. Поскольку масса образующегося кристалла невелика относительно массы исходного $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, можно провести расчет и приближенно. Исходя из растворимости CuSO_4 , его в растворе будет находиться $m = \frac{(3.12 - 0.71) \cdot 18 \cdot 22.3}{100} = 9.67$ г, значит, масса кристалла составит $17 - 9.67 \cdot \frac{249.5}{159.5} = 1.9$ г. Масса кристалла получилась немного меньше, чем рассчитанная предыдущим способом, поскольку приближенное решение не учитывает уменьшение количеств веществ воды и CuSO_4 , затраченные на выпадение кристалла.

В сухом боксе равновесное состояние системы будет достигнуто, когда давление пара воды над раствором будет равно его равновесному значению при этой температуре. Равновесное давление паров воды над раствором соли описывается выражением $p = p^0 \cdot \frac{\nu_{\text{H}_2\text{O}}}{\nu_{\text{H}_2\text{O}} + 2\nu_{\text{CuSO}_4}}$. С другой стороны, давление паров воды можно найти как $p = \frac{\nu_{\text{исп.}} RT}{V}$. Тогда, комбинируя выражения, получим $p^0 \cdot \frac{\nu_{\text{H}_2\text{O}}^0 - \nu_{\text{исп.}}}{\nu_{\text{H}_2\text{O}}^0 - \nu_{\text{исп.}} + 2\nu_{\text{CuSO}_4}} = \frac{\nu_{\text{исп.}} RT}{V}$. Подставим значения в формулу $0.0313 \cdot \frac{3.12 - \nu_{\text{исп.}}}{3.12 - \nu_{\text{исп.}} + 2 \cdot 0.0681} = \frac{\nu_{\text{исп.}} \cdot 0.082 \cdot 298}{400}$. Решая квадратное уравнение, получим, что испарилось $\nu_{\text{исп.}} = 0.49$ моль. Аналогично нахождению массы кристалла Лизы, подставим в приведенные выше формулы 0.49 моль испарившейся воды вместо

0.71 моль и по обеим формулам (для точного и приближенного расчетов) получим массу кристалла Антона 0.5 г.

3. Логично предположить, что Антон понадеялся на более быстрое испарение воды из стакана в сухом боксе, чем в открытой атмосфере. Испарение в сухую, не содержащую воды, атмосферу происходило бы быстрее за счет большей разницы между насыщенным (0.0313 атм) давлением паров воды и текущим значением (0). Для атмосферы кабинета химии эта разность меньше (0.0313 атм – 0.8 · 0.0313 атм). Однако Антон не учел, что бокс представляет собой замкнутую систему и после установления равновесия испарение прекратится. По условию задачи, влажность в кабинете химии задана как постоянная величина. Это значит, что равновесное значение давления паров воды в помещении, значительно превышающем объем бокса, за указанный промежуток времени установиться не может. Поэтому кристалл Антона вырос мельче, чем у Лизы.

4. Одним из факторов, способствующих растворению кристалла Антона, является понижение значения pH раствора. В кислой среде произойдет смещение равновесия $\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ в сторону образования гидросульфат-анионов по принципу Ле Шателье, поэтому концентрация сульфат-анионов в растворе станет меньше. При этом концентрация Cu^{2+} сильно не изменится, поскольку равновесие $\text{Cu}(\text{OH})^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{OH}^-$ при понижении pH будет смещаться вправо. Тогда раствор перестанет быть насыщенным относительно сульфат-анионов, ионное произведение $[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$ станет меньше, чем значение для насыщенного раствора, и кристалл растворится.

В качестве еще одного фактора, влияющего на уменьшение ионного произведения $[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$, можно учесть реакции комплексообразования Cu^{2+} с хлорид-анионом, которые приведут к уменьшению концентрации Cu^{2+} в растворе.

Если бы Антон использовал серную кислоту, то помимо понижения pH раствора, он внес бы в стакан дополнительное количество сульфат-анионов. Равновесная концентрация сульфат-анионов с учетом смещения равновесия все

равно будет определяться как доля от исходного количества сульфат-анионов в растворе (суммы количеств из имеющейся в растворе соли и внесенной кислоты). А поскольку исходное количество сульфат-анионов стало больше, то может возникнуть ситуация, когда равновесная концентрация сульфат-анионов окажется достаточной для выполнения условия осаждения кристалла CuSO_4 . Значит, кристалл Антона полностью не растворится, т. е. «спасти» кристалл было возможно.

5. Из условия ясно, что испарение и конденсация воды будет проходить с поверхности обоих растворов до тех пор, пока давление паров воды во внешнем стакане и над каждым из растворов не станет равно давлению его насыщенного пара при этой температуре. Поскольку воздушное пространство над растворами единое и изолированное от атмосферы, то имеющаяся в системе вода перераспределится между растворами таким образом, чтобы для обоих растворов давление насыщенных паров над ними совпадало. Из этого следует, что мольная доля воды в обоих растворах должна быть одинаковой. Тогда

запишем это утверждение в виде формулы и преобразуем его $\frac{v_{\text{H}_2\text{O}}^1}{v_{\text{H}_2\text{O}}^1 + 2 \cdot v_{\text{соль}1}} = \frac{v_{\text{H}_2\text{O}}^2}{v_{\text{H}_2\text{O}}^2 + 2 \cdot v_{\text{соль}2}}$ или $\frac{v_{\text{H}_2\text{O}}^1 + 2 \cdot v_{\text{соль}1}}{v_{\text{H}_2\text{O}}^1} = \frac{v_{\text{H}_2\text{O}}^2 + 2 \cdot v_{\text{соль}2}}{v_{\text{H}_2\text{O}}^2}$, откуда $\frac{v_{\text{соль}1}}{v_{\text{H}_2\text{O}}^1} = \frac{v_{\text{соль}2}}{v_{\text{H}_2\text{O}}^2}$. Поскольку

соли нелетучи и их содержание в стаканах не меняется, то количество воды в стаканах в процессе достижения равновесия будет увеличиваться пропорционально количеству соли в каждом стакане. Таким образом, вся содержащаяся в системе вода перераспределится между стаканами с CuSO_4 и

RbCl в соотношении $\frac{v_{\text{RbCl}}}{v_{\text{H}_2\text{O}}^{250} + v_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\frac{10 \cdot 94}{121 \cdot 100}}{\frac{10}{18} + v_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{18 \cdot 22.3}{100 \cdot 159.5}$, откуда $v_{\text{H}_2\text{O}} = 2.53$ моль

– количество воды, испарившейся из внутреннего стакана. Тогда в оставшейся воде сможет раствориться следующее количество сульфата меди $m = (0.0681 - x) \cdot 159.5 = \frac{(3.12 - 2.53 - 5x) \cdot 18 \cdot 22.3}{100}$, где x – количество вещества кристалла $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Решая уравнение, получим, что $x = 0.0610$ моль. Значит, масса кристалла составит $0.0610 \cdot 249,5 = 15.2$ г.

6. Для того, чтобы Антону опередить Лизу, ее кристалл должен весить

меньше, чем 15.2 г. Подставляя значения в формулу по аналогии с пунктом 2, найдем время, за которое кристаллы ребят сравняются по массе $t = \frac{4 \cdot m_{\text{исп}}}{\pi d^2 \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 391.8 \cdot (1-a) \cdot p^0} = \frac{4 \cdot 2.53 \cdot 18 \cdot 10}{3.14 \cdot 4.7^2 \cdot 391.8 \cdot (1-0.8) \cdot 0.0313} = 10.7$ дней. Значит, равновесие в системе Антона должно установиться меньше, чем за $10.7 - 3 - 1 = 6.7$ дней, или, округляя до целого значения, меньше, чем за 6 дней.

Система оценивания

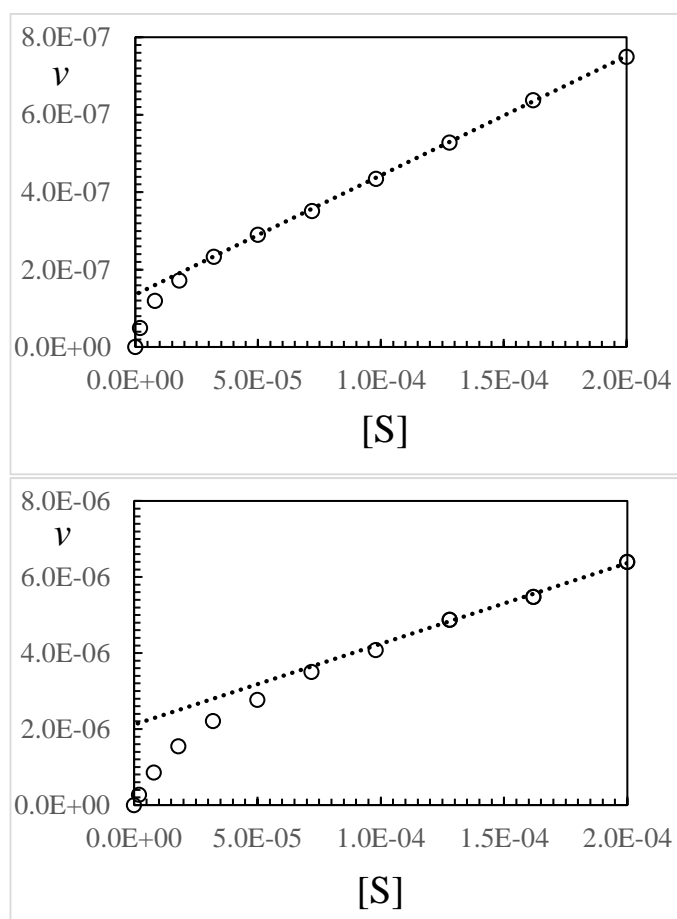
- | | |
|---|---------|
| 1. Масса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ для затравки | 2 балла |
| 2. Выражение для нахождения количества вещества воды в сухом боксе | 2 балла |
| Количества вещества испарившейся воды у Лизы и Антона | 4 балла |
| Масса кристалла Лизы (точный или приближенный расчет) | 2 балла |
| Масса кристалла Антона | 2 балла |
| 3. Объяснение, почему Антон надеялся на кристалл большего размера | 1 балл |
| Неучтенный Антоном замкнутый объем бокса | 1 балл |
| 4. Фактор, способствующий растворению кристалла | 1 балл |
| Объяснение влияния выбранного фактора | 2 балла |
| Указание возможности «спасти» кристалл с обоснованием | 2 балла |
| 5. Количество вещества испарившейся из внутреннего стакана воды | 2 балла |
| Масса кристалла | 2 балла |
| 6. Время установления равновесия (приближенное 6 или точное 6.7 дней) | 2 балла |
| <i>(округление в большую сторону до 7 дней 1 балл)</i> | |

**ИТОГО: 25
баллов**

Решение задачи 4 (автор: Седов И.А.)

1. Гидроортофосфат-анион HPO_4^{2-} .

2. Поскольку пирофосфат способен гидролизаться и без участия фермента, то общая скорость гидролиза равна сумме скоростей ферментативного и неферментативного гидролиза. Для последнего следует предположить первый порядок по пирофосфату: $v_{\text{nonenz}} = k[S]$, что далее будет подтверждено. Тогда общая скорость $v = \frac{k_{\text{cat}}[E]_0[S]}{K_M + [S]} + k[S]$. При $[S] \gg K_M$ $v \approx k_{\text{cat}}[E]_0 + k[S]$, поэтому график зависимости скорости от концентрации субстрата при ее высоких значениях должен переходить в прямую с угловым коэффициентом k и свободным членом $k_{\text{cat}}[E]_0$. Строя графики по приведенным данным, убеждаемся, что так и происходит:



Это также доказывает, что порядок неферментативного гидролиза действительно первый, иначе бы при высоких концентрациях кривая оставалась нелинейной.

По 2–3 точкам, соответствующим максимальным концентрациям, определяем уравнение вышеупомянутой прямой. При 25 °С $k = 3.08 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $k_{cat}[E]_0 = 1.35 \cdot 10^{-7} \text{ М} \cdot \text{с}^{-1}$, $k_{cat} = 205 \text{ с}^{-1}$, при 45 °С $k = 2.12 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$, $k_{cat}[E]_0 = 2.13 \cdot 10^{-6} \text{ М} \cdot \text{с}^{-1}$, $k_{cat} = 3230 \text{ с}^{-1}$.

3. При использовании уравнения Аррениуса $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$, откуда

$$E_a = R \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \ln \frac{k_2}{k_1}. \quad \text{При использовании уравнения Эйринга}$$

$$\ln \frac{k}{T} = \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT}, \quad \text{откуда } \Delta H^\ddagger = R \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \ln \frac{k_2 T_1}{k_1 T_2}.$$

4. Нужно использовать координаты $\ln \frac{k}{T}$ против $1/T$.

5. Используя вышеприведенное уравнение, можно рассчитать, что для ферментативного процесса $\Delta H^\ddagger = 8,314 \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{318} \right) \ln \frac{3230 \cdot 298}{205 \cdot 318} = 106000 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$,

а в случае гидролиза без участия фермента

$$\Delta H^\ddagger = 8,314 \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{318} \right) \ln \frac{2,12 \cdot 10^{-2} \cdot 298}{3,08 \cdot 10^{-3} \cdot 318} = 73400 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

$$\Delta S^\ddagger = R \ln \frac{kh}{k_B T} + \frac{\Delta H^\ddagger}{T} = 155 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \quad \text{для ферментативного и } -47$$

$\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ для неферментативного процесса. $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger = 59800 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $87300 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно. Катализатор снижает энергию Гиббса активации за счет повышения энтропии активации, энтальпия активации также повышается (что невыгодно), но энтропийный выигрыш гораздо больше. Таким образом, ферментативный катализ в данном случае имеет чисто энтропийную природу.

6. Верный ответ г). Катализатор влияет только на термодинамические функции активации, термодинамические функции гидролиза не меняются.

Система оценивания:

1.	За верный ответ – 2 балла , за другое протонированное состояние ортофосфат-иона – 1 балл	2 балла
2.	За верное выражение для общей скорости – 3 балла , за верный способ определения – 2 балла , за верные значения констант по – по 1 баллу	9 баллов
3.	За верные формулы по – по 2 балла	4 балла
4.	За верный ответ – 2 балла	2 балла
5.	За каждое верное значение термодинамической функции по 1 баллу , за верный вывод – 1 балл	7 баллов
6.	За верный выбор – 1 балл	1 балл
	ИТОГО:	25 баллов