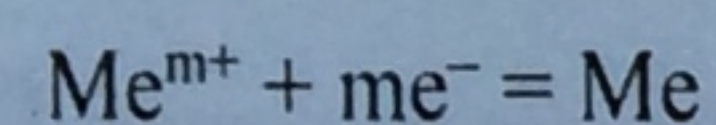


## Неорганическая химия

### Решение задачи 1 (Ельняков Д.Д.)

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

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



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

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

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

Масса образовавшегося металла равна:

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

Преобразуя получившееся равенство, получаем:

$$M = 31,97502m.$$

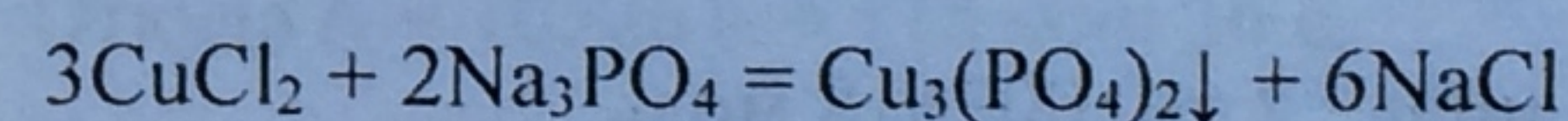
m	M, г/моль	Me	Комментарий
+1	≈ 32	S	Неметалл.
+2	≈ 64	Cu	Возможное решение.
+3	≈ 96	Mo	Стандартный электродный потенциал пары $Mo^{3+}/Mo$ выше, чем потенциал стандартного водородного электрода. То есть, при электролизе водного раствора соли хлорида молибдена (III) на катоде сразу начинает выделяться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

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

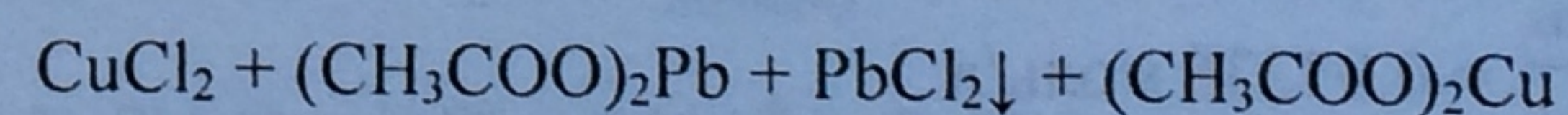
Таким образом, водный раствор содержит хлорид меди (II) в количестве  $\frac{0,006405}{2} = 0,0032025$  моль.

Однако возникает противоречие.

Во-первых, массы осадков, которые образуются при смешивании раствора X с растворами  $Na_3PO_4$  и  $(CH_3COO)_2Pb$ , рассчитанные исходя из сделанных ранее предположений, отличаются от указанных в условии.



$$m(Cu_3(PO_4)_2) = n(Cu_3(PO_4)_2) \cdot M(Cu_3(PO_4)_2) = \frac{0,0032025}{3} \text{ моль} \cdot 382 \text{ г/моль} = 0,4078 \text{ г} < 0,5080 \text{ г}$$



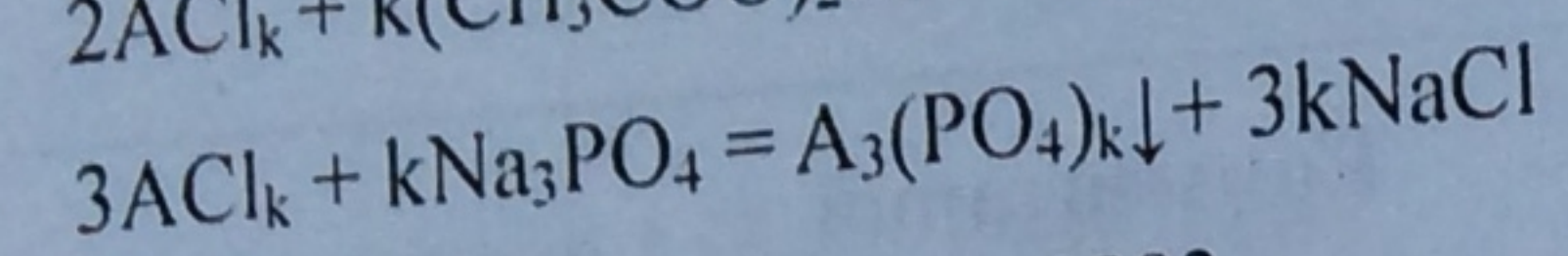
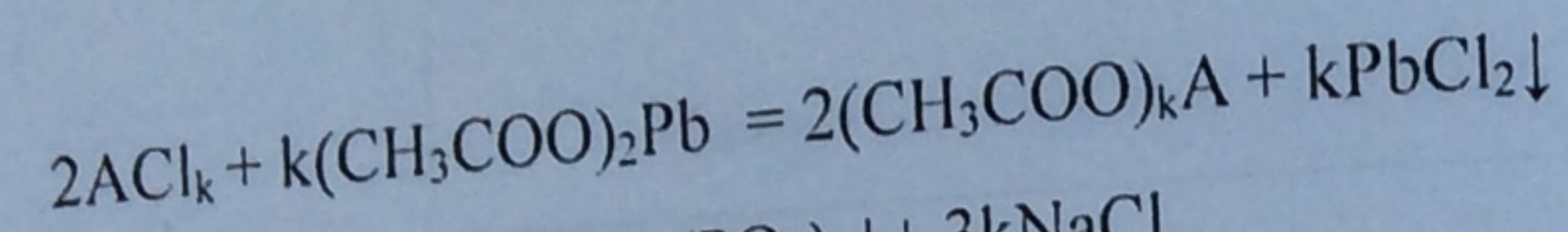
$$m(PbCl_2) = n(PbCl_2) \cdot M(PbCl_2) = 0,0032025 \text{ моль} \cdot 278 \text{ г/моль} = 0,8903 \text{ г} < 1,2541 \text{ г}$$

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

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

Пусть формула хлорида неизвестного металла –  $ACl_k$ , а формула его фосфата –  $A_3(PO_4)_k$ , где  $+k$  – заряд иона метала. Тогда:





$$n_{\text{изб.}}(\text{PbCl}_2) = \frac{1,2541 \text{ г} - 0,8903 \text{ г}}{278 \text{ г/моль}} = 0,001309 \text{ моль}$$

$$m(\text{A}_3(\text{PO}_4)_k) = n(\text{A}_3(\text{PO}_4)_k) \cdot M(\text{A}_3(\text{PO}_4)_k) = 0,001309 \cdot \frac{2}{k} \cdot \frac{1}{3} \cdot (3A + 95k) \text{ г},$$

где A – молярная масса металла.

С другой стороны  $m(\text{A}_3(\text{PO}_4)_k) = 0,5080 \text{ г} - 0,4078 \text{ г} = 0,1002 \text{ г}$ , тогда:

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

После преобразования получившегося равенства имеем:

$$A = 6,61k.$$

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

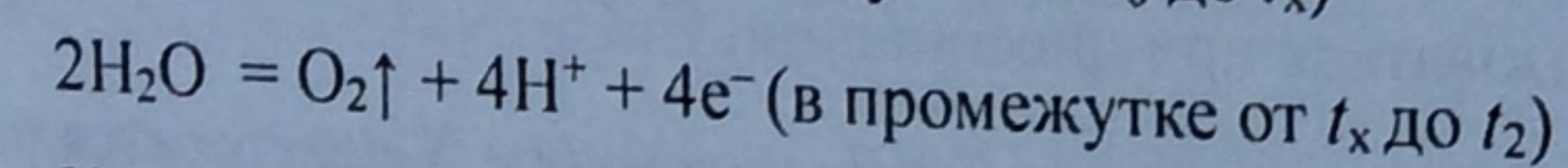
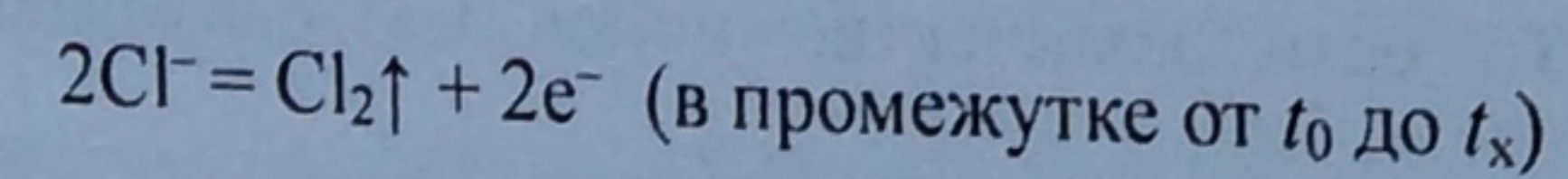
Таким образом, помимо хлорида меди (II), раствор X содержит ещё и хлорид лития в количестве  $0,001309 \text{ моль} \cdot 2 = 0,002618 \text{ моль}$ .

$$C(\text{CuCl}_2) = \frac{0,0032025 \text{ моль}}{0,05 \text{ л}} = 0,06405 \text{ моль/л}$$

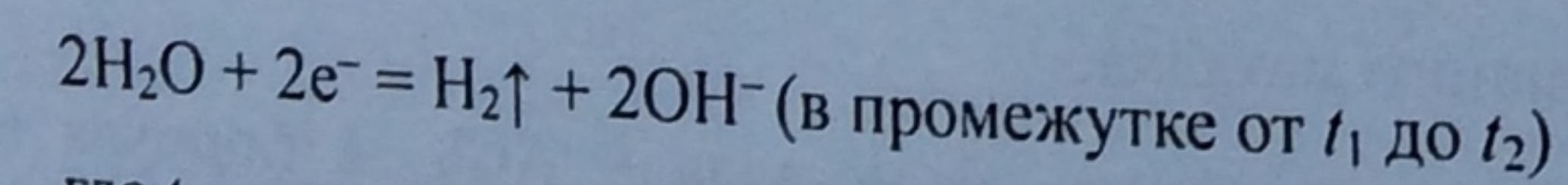
$$C(\text{LiCl}) = \frac{0,002618 \text{ моль}}{0,05 \text{ л}} = 0,05236 \text{ моль/л}$$

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

Анод:



Катод:



где  $t_x$  – момент времени, когда в растворе «закончились» ионы  $\text{Cl}^-$ .

Количество образовавшегося хлора:

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

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

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

Следовательно, момент времени, соответствующий окончанию выделения хлора:

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

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

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

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

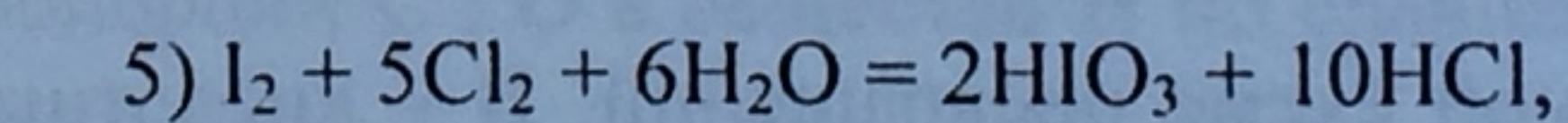
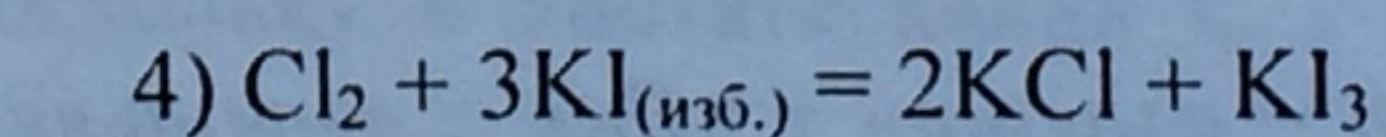
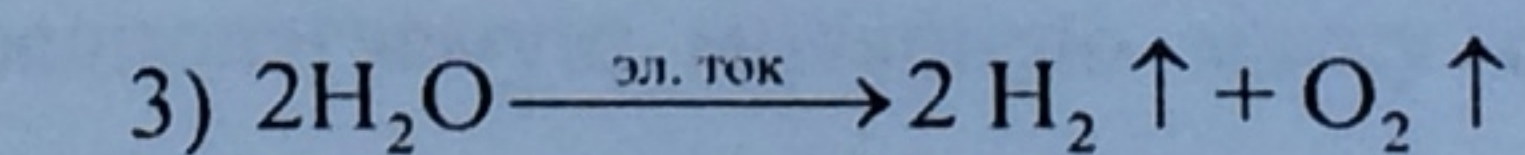
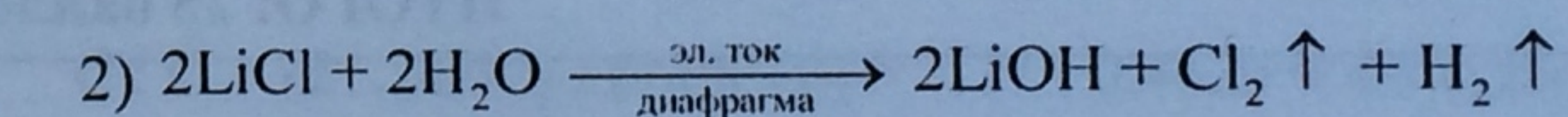
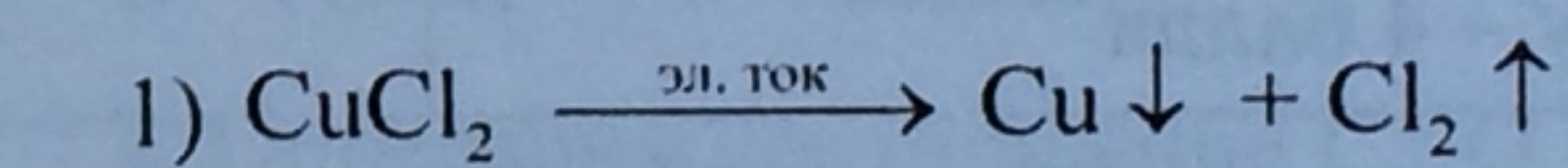
$$n(\text{H}_2) = \frac{0,2 \text{ А} \cdot (t_2 - 3090) \text{ с}}{96485 \text{ Кл/моль}} \cdot \frac{1}{2} = 1,03644 \cdot 10^{-6} \cdot (t_2 - 3090) \text{ моль}$$

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

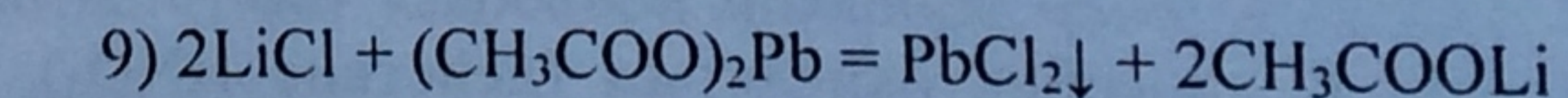
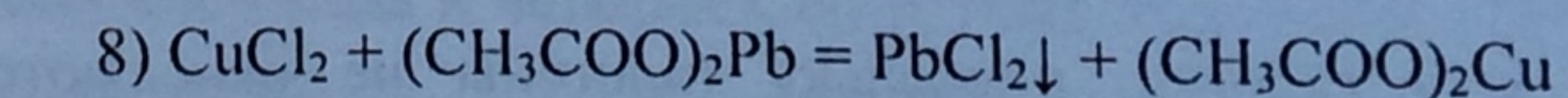
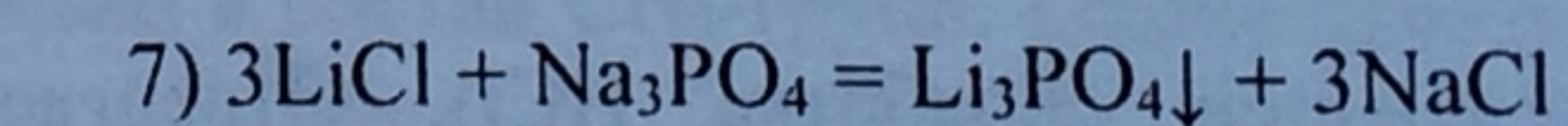
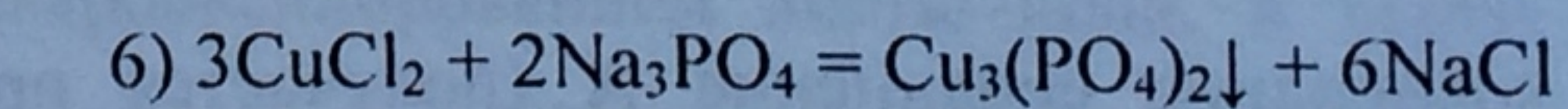
$$0,0045115 + 5,1822 \cdot 10^{-7} \cdot (t_2 - 4360) = 1,03644 \cdot 10^{-6} \cdot (t_2 - 3090)$$

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

### 3. Уравнения реакций:



засчитывать также:  $2\text{KI}_3 + \text{Cl}_2 = 2\text{KCl} + 3\text{I}_2\downarrow$





**Система оценивания:**

1.	Установление состава жидкости X: Вывод о том, что на аноде выделяется хлор – 2 балла Вывод о том, что на катоде до $t_1$ выделяется малоактивный металл – 1 балл Вывод о том, что на катоде после $t_1$ выделяется водород – 1 балл Обоснованное расчетом определение меди – 3 балла Вывод о том, что жидкость X – смесь хлоридов меди и активного металла – 2 балла Обоснованное расчетом определение лития – 3 балла Расчёт концентраций $\text{CuCl}_2$ (0,5 балла) и $\text{LiCl}$ (0,5 балла) – 1 балл	13 баллов
2.	За нахождение времени, в течение которого проводили электролиз ( $t_2$ ) – 3 балла	3 балла
3.	Уравнения химических реакций: За уравнения электродных процессов – по 1 баллу за каждое уравнение в молекулярном виде или по 0,5 балла за каждую схему процесса окисления или восстановления – 3 балла За каждое из двух уравнений, объясняющих появление и исчезновение коричневой окраски при пропускании хлора через водный раствор йодида калия, по 1 баллу – 2 балла За каждое из четырёх уравнений реакций, протекающих при смешивании жидкости X с водными растворами фосфата натрия и ацетата свинца (II), по 1 баллу – 4 балла	9 баллов
<b>ИТОГО: 25 баллов</b>		

**Решение задачи 2 (Серяков С.А.)**

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

1. Судя по описанию и приведенной схеме превращений, В – кислотный оксид (образуется при взаимодействии А с  $\text{O}_2$ ), С – соответствующая кислота (продукт гидратации В), G – водородное соединение А (получается при восстановлении А цинком и последующей обработке  $\text{HCl}$ ). Отвергаем возможность того, что А – галоген, поскольку галогены не окисляются кислородом. Поскольку кислота С способна окисляться (действие  $\text{HNO}_3$ ), а также может быть получена при восстановлении D иодид-ионом, то неметалл А

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

**Уравнения реакций:**

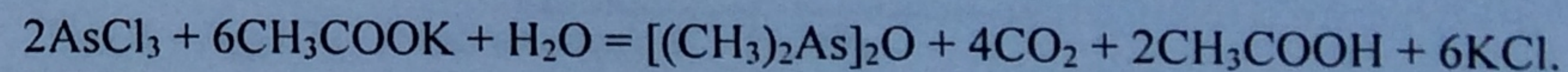
- $4\text{As} + 3\text{O}_2 = \text{As}_4\text{O}_6$  (или  $\text{As}_2\text{O}_3$ )
- $\text{As}_4\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{H}_3\text{AsO}_3$
- $\text{H}_3\text{AsO}_3 + 2\text{HNO}_3 = \text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{KI}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

**Вещества:**

А = As,      В =  $\text{As}_4\text{O}_6$  ( $\text{As}_2\text{O}_3$ )      С =  $\text{H}_3\text{AsO}_3$       D =  $\text{H}_3\text{AsO}_4$   
 E =  $\text{AsCl}_3$       F =  $\text{Zn}_3\text{As}_2$       G =  $\text{AsH}_3$

2. Определим соотношение С : O в соединении H:

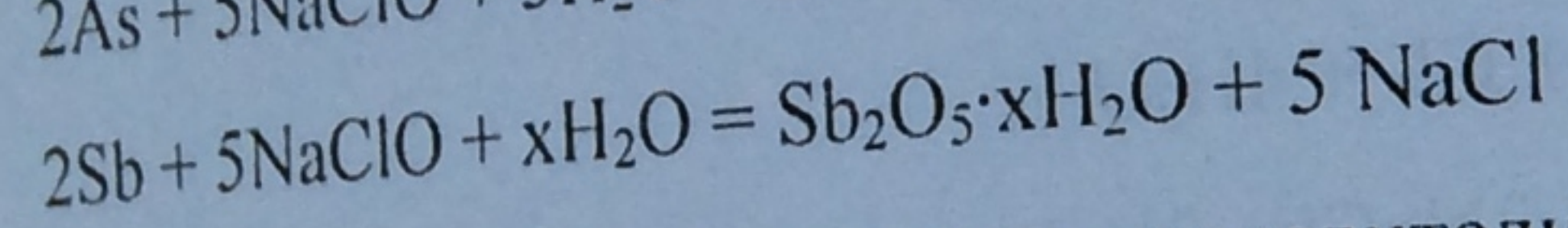
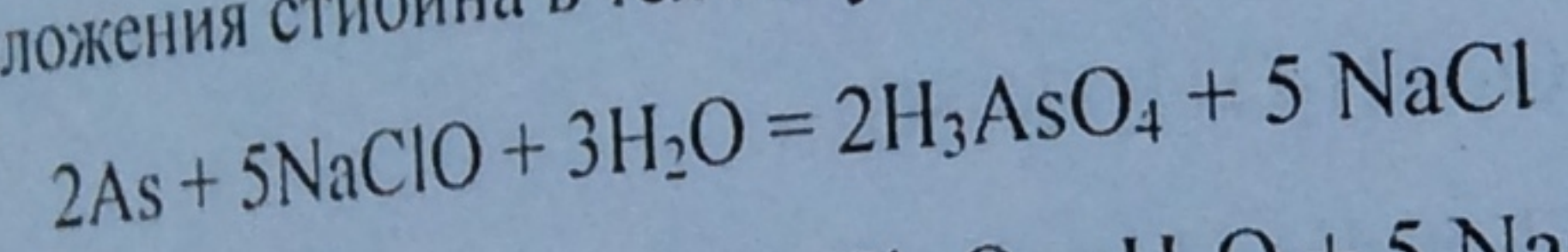
$\text{C} : \text{O} = (21.24/12) : (7.08/16) = 1.77 : 0.4425 = 4 : 1$ . По кислороду определим предполагаемую молярную массу соединения  $M = 16/0.0708 = 226$  г/моль. Поскольку в ацетате калия  $\text{C} : \text{O} = 1 : 1$ , столь существенное уменьшение пропорции  $\text{C} : \text{O}$  в веществе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





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

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



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

#### Система оценивания

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

#### Решение задачи 3 (Моторнов В.А.)

1. **А** - бинарное соединение, т.е. состоит из 2-х элементов. При взаимодействии **А** с угарным газом образуется простое вещество **З**, которое окрашивает крахмал. Можно предположить, что **З** – это  $I_2$ , тогда **А** содержит йод, **Х** - йод. Кроме **З** образуется газ **И**, входящий в состав воздуха, с молярной массой  $M_{И} = D_{H_2} \cdot M_{H_2} = 21.83 \cdot 2.016 \frac{г}{моль} = 44.01 \frac{г}{моль}$ , что соответствует  $CO_2$ . Значит второй элемент в **А** - это кислород.

Определим состав оксида иода ( $I_2O_x$ ):

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

**А** -  $I_2O_5$

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

В  $I_2O_5$  йод находится в степени окисления +5, при пропускании хлора через щелочной раствор, он окисляется до +7. При этом по условию задачи образуется соль **Б**. Соль **Б** - это натриевая соль кислоты **К**, про которую известно, что она образует среднюю соль серебра **Л**. Вычислим молекулярные массы **Б** и **Л** в расчете на один атом йода:

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

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

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

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

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

Т.е. **Л** -  $Ag_5IO_6$ . Тогда кислота **К** -  $H_5IO_6$ .



Определим теперь состав **Б**. Анион  $\text{IO}_6^{5-}$  имеет молекулярную массу  $222.90 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$ , значит на катионы приходится  $293.90 - 222.90 = 71 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$ , что соответствует 3 катионам натрия и 2 протонам:  $22.99 \cdot 3 + 2 \cdot 1.008 \approx 71 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$ .

Значит состав **Б** -  $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$ .

Металл **У** в природе встречается в виде оксида **М**, для которого известна доля металла. Предположим состав оксида  $\text{Y}_2\text{O}_n$ , тогда  $M_Y = \frac{n \cdot \omega \cdot M_O}{2(1-\omega)}$

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

Молибден не образует оксида состава  $\text{Mo}_2\text{O}_7$ , единственным разумным ответом является  $\text{MnO}_2$ , который, действительно, встречается в природе в виде минерала пиролюзита. Таким образом, **М** -  $\text{MnO}_2$ , а **У** - **Mn**.

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

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

Из получившейся массы вычтем массу  $\text{MnSO}_4$ :  $276.91 - 151.00 = 125.91 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$ , остаток соответствует 7 молекулам воды. **В** -  $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

В условии указано, что **Г** - это кристаллогидрат, а для анализа Юный химик нагревал это соединение, можно предположить, что при  $150^\circ\text{C}$  потеря массы связана только с водой.

При взаимодействии  $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$  и  $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в реакционной смеси также присутствуют  $\text{NaOH}$  и  $\text{NaOCl}$ . Известно, что гипохлорит является сильным окислителем, а так как йод уже находится в высшей степени окисления, повышать степень окисления может только марганец.

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

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

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

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

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

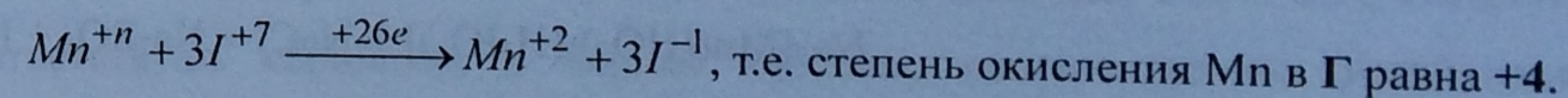
$$V_{\text{MnS}} = \frac{0.0179 \text{ г}}{87.00 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 0.206 \text{ ммоль}$$

Т.е. в полученном соединении мольные отношения  $\text{Mn} : \text{I} = 1 : 3$ .

При восстановлении сернистым газом марганец восстановился до  $\text{Mn}^{+2}$ , а йод до  $\text{I}^{-1}$ , сера при этом окисляется до  $\text{SO}_4^{2-}$ . При добавлении хлорида бария выпадает осадок **Е** -  $\text{BaSO}_4$  массой  $0.6252 \text{ г}$ .

$$V_{\text{BaSO}_4} = \frac{0.6252 \text{ г}}{233.39 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 2.68 \text{ ммоль}; \quad \frac{V_{\text{SO}_4^{2-}}}{V_{\text{Mn}^{2+}}} = \frac{2.68}{0.206} \approx 13$$

В окислительно-восстановительных реакциях число отданных электронов всегда равно числу принятых. В полуреакции  $\text{S}^{+4} \xrightarrow{-2e} \text{S}^{+6}$  участвуют 2 электрона, а т.к. на 1 моль  $\text{Mn}$  образуется 13 моль  $\text{SO}_4^{2-}$  во второй полуреакции должны участвовать 26 электронов:



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

$$M_G = \frac{0.25 \text{ г}}{0.206 \cdot 10^{-3} \text{ моль}} \approx 1213 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$



Массовая доля воды в этом соединении составляет

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

составляет

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

Кроме того в состав этого вещества входят  $Mn^{+4}$ ,  $3 IO_6^{5-}$ ,  $x Na^+$  и, возможно,  $y H^+$ :  $Na_x H_y Mn(IO_6)_3$ .

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

$$M_r = x \cdot M_{Na} + y \cdot M_H + M_{Mn} + 3 \cdot M_{IO_6^{5-}} + 18 \cdot M_{H_2O} =$$

$$= 22.99x + 1.008y + 54.938 + 3 \cdot 222.90 + 18 \cdot 18.015 = 1213 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

$$22.99x + 1.008 \cdot (11 - x) = 165.092$$

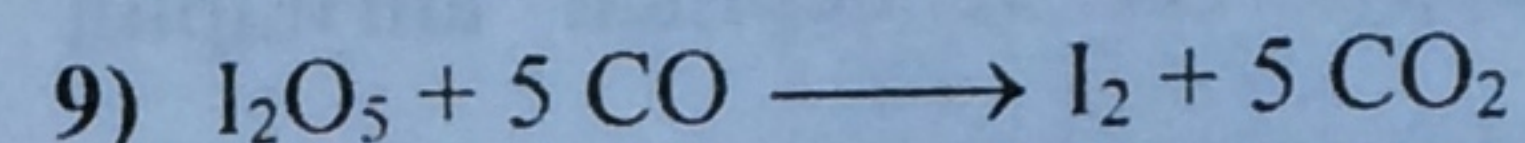
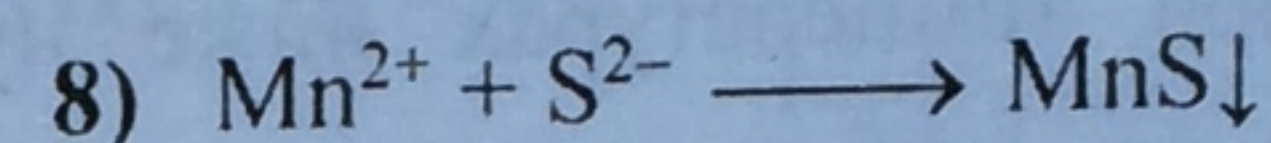
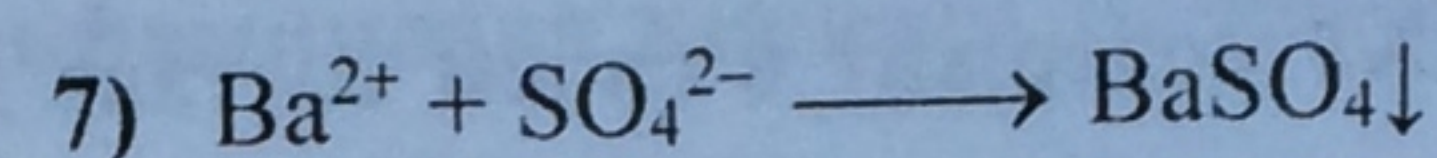
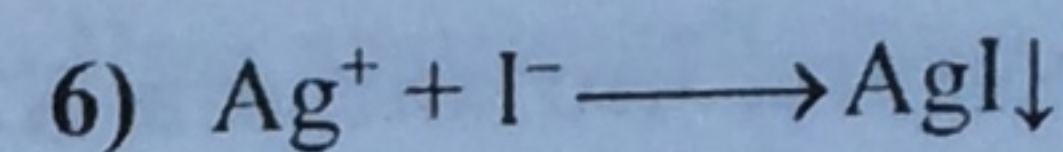
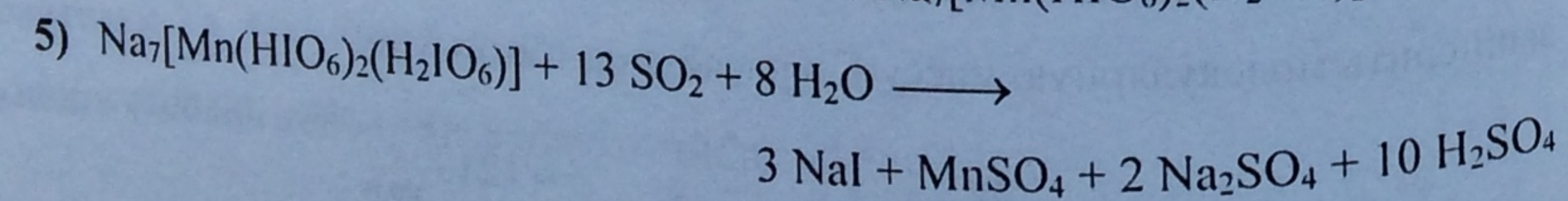
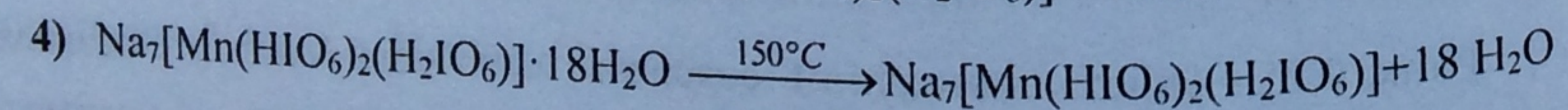
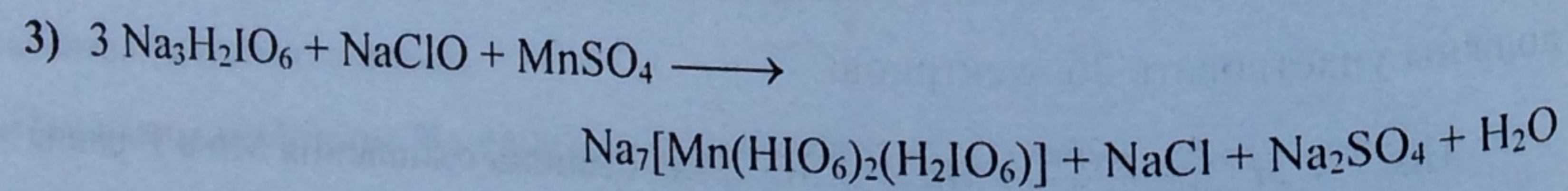
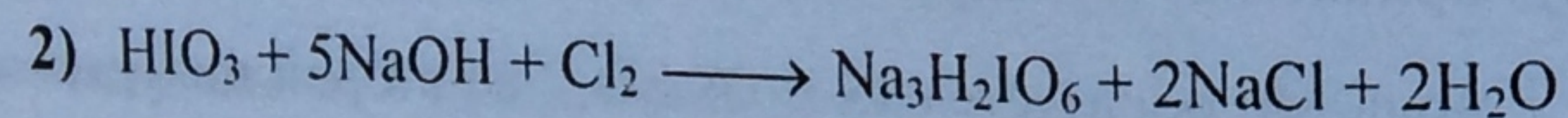
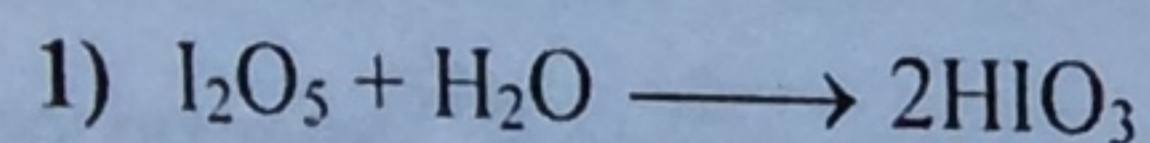
$$21.982x = 154.004$$

$$x \approx 7; y = 4$$

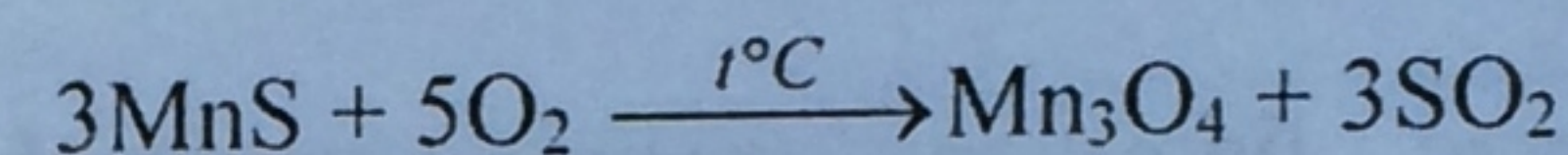
Т.е. Г -  $Na_7 H_4 Mn(IO_6)_3 \cdot 18 H_2 O$  или  $Na_7 [Mn(HIO_6)_2 (H_2 IO_6)] \cdot 18 H_2 O$

А	$I_2 O_5$	Ж	$MnS$
Б	$Na_3 H_2 IO_6$	З	$I_2$
В	$MnSO_4 \cdot 7 H_2 O$	И	$CO_2$
Г	$Na_7 [Mn(HIO_6)_2 (H_2 IO_6)] \cdot 18 H_2 O$	К	$H_5 IO_6$
Д	$AgI$	Л	$Ag_5 IO_6$
Е	$BaSO_4$	М	$MnO_2$

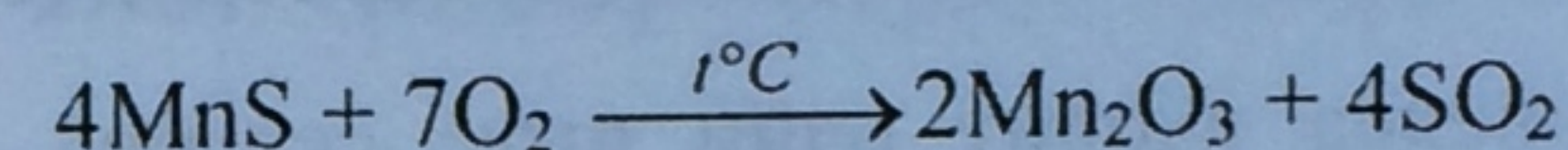
2. Уравнения реакций:



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



или



Система оценивания:

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

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

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

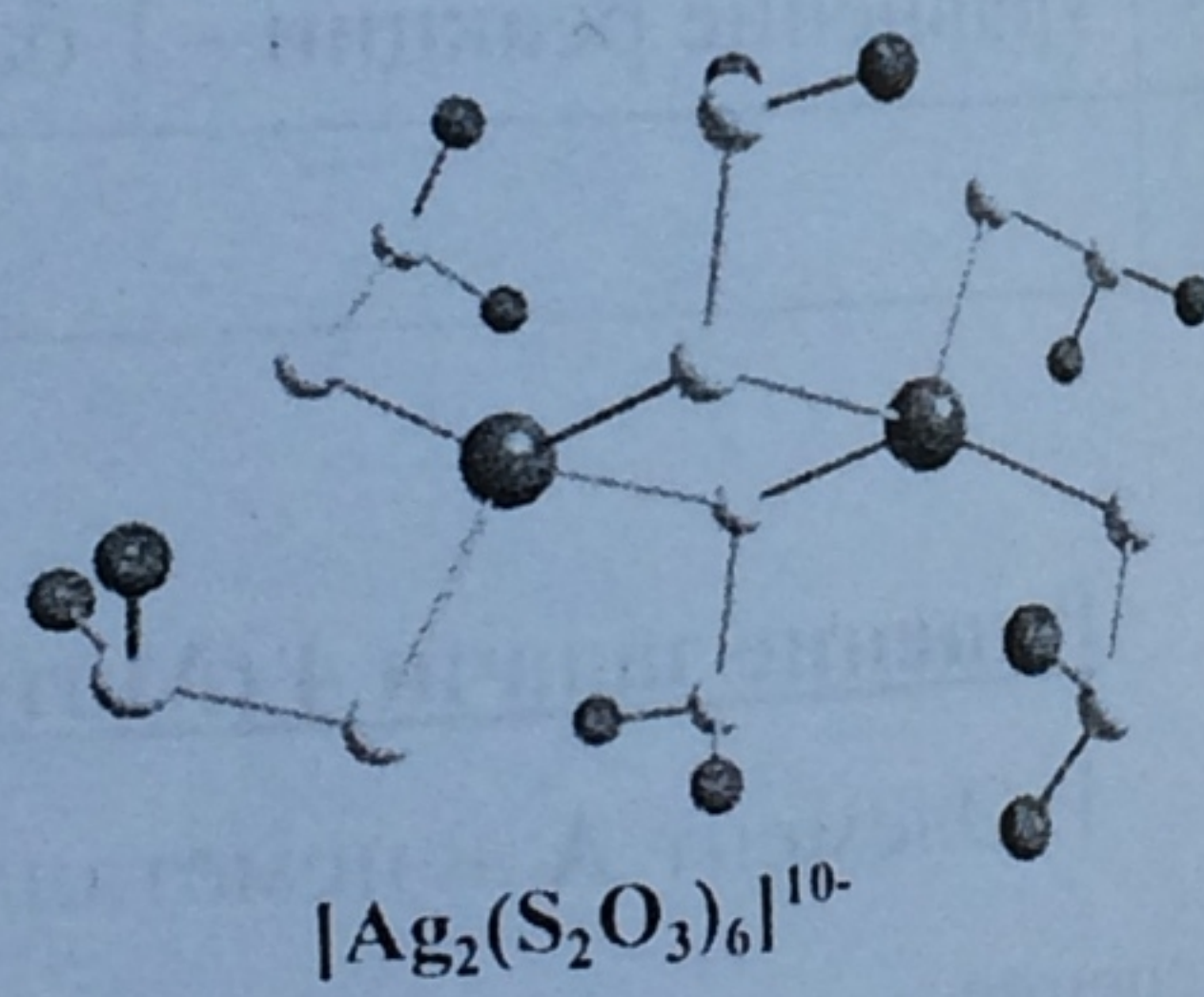
2. А2 – ангидрид кислоты, у серы их может быть два:  $SO_2$  и  $SO_3$ , которым соответствуют сернистая и серная кислоты, соответственно. Устойчивая кислота Х3 это серная кислота - ( $H_2SO_4$ ), значит, А2 это оксид серы (VI) –  $SO_3$ .

Из соли кислоты Х2 в присутствии окислителя (иода) получаются соли



серной кислоты (реакция 4). Тогда логично предположить, что кислота X2 – неустойчивая сернистая кислота. Кислота X1 содержит в своем составе два атома серы, поскольку при ее разложении при температурах ниже нуля получаются два вещества, содержащих серу: A1 и серный ангидрид A2 (реакция 2). Тогда бинарное газообразное вещество A1 должно содержать серу и водород, т.е. A1 – это сероводород H<sub>2</sub>S. Соль A3 – тиосульфат натрия Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Определим состав A4. Растворение бромида серебра происходит вследствие образования комплексной соли. В состав соли входит серебро, сера, натрий, кислород. Если в состав комплекса входит один атом серебра, то молярная масса будет 108/0.1932=559 г/моль. Содержание серы в 1 моль соли составит 559•0.3435=192 г, что соответствует 6 моль серы в одном моле соли. Тиосульфат ион может выступать как лиганд, в этом случае на 6 моль серы будет приходиться 9 моль кислорода, т.е. в состав A4 входит частица [Ag(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>5-</sup>. A4 – это Na<sub>5</sub>[Ag(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]. В литературе описана структура бинарного комплекса серебра с тиосульфатом [Ag<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>10-\*</sup>.



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

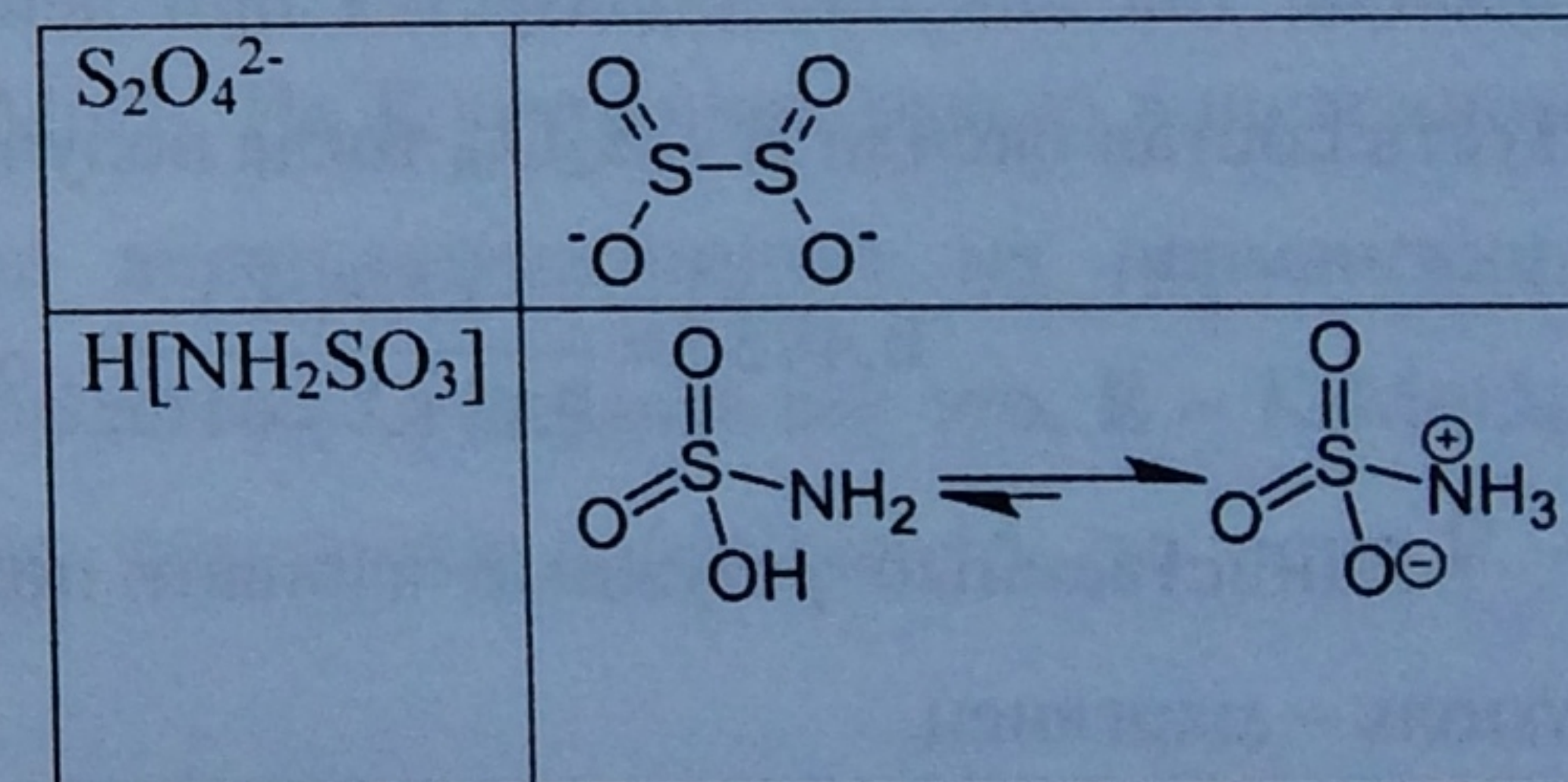
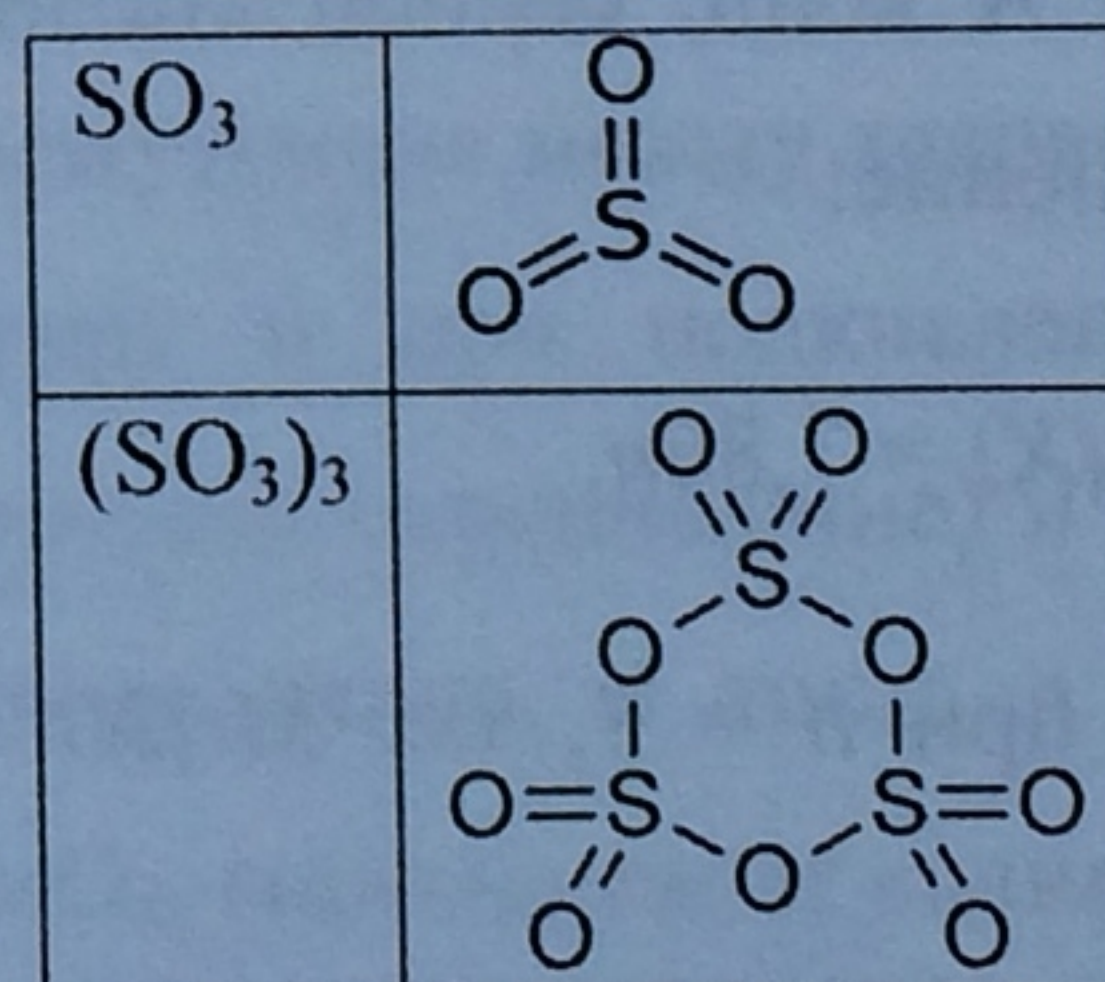
При взаимодействии эквимольных количеств аммиака и SO<sub>3</sub> получается сульфаминовая кислота H[NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>] – X5. Ее калиевая соль сульфамат калия K[NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>] – A6

X1	H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A1	H <sub>2</sub> S
X2	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	A2	SO <sub>3</sub>
X3	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	A3	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
X4	H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	A4	Na <sub>5</sub> [Ag(S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]
X5	H[NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ]	A5	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
		A6	K[NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ]

### 3. Уравнения реакций

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

### 4.



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

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



Система оценивания:

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

Решение задачи 5 (Коваленко А.Д.)

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

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

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

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

При взаимодействии перманганата калия с концентрированной соляной кислотой марганец восстанавливается. Степень окисления марганца в соединении С зависит от условий реакции, при наличии хлорида калия может

образоваться комплексный хлорид марганца. Найдем молярную массу С:  $54,938/0,1588 = 345,96$  г/моль. Это не соответствует ни целочисленному гидрату хлорида марганца(II), ни хлориду калия-марганца(III)  $K_2MnCl_5$ . При разложении С выделяется  $\frac{160 \text{ мл} \cdot 1,25 \text{ моль/л}}{1000 \cdot 2} = 0,1$  моль хлора (желто-

зеленого удушливого газа), а также  $\frac{14,9 \text{ г}}{74,5 \text{ г/моль}} = 0,2$  моль KCl. Вычтем из  $Mr(C)$  удвоенную массу KCl и массу  $Cl_2$ , получим  $345,96 - 71 - 2 \cdot 74,5 = 125,96$  – молярная масса  $MnCl_2$ , значит, С –  $K_2MnCl_6$ , гексахлорманганат(IV) калия.

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

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

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



молярную массу воды, получим  $(245,0 - 55,0 - 2 \cdot 59,0)/18,0 = 4$  – четыре молекулы воды. Тогда **G** –  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

При взаимодействии ацетата марганца с цианидом калия образуется цианидный комплекс марганца. Молярная масса **J** =  $54,938/0,1303 = 421,63$  г/моль, найдем количество молекул воды, для этого вычтем массу марганца, калия и цианид-анионов и разделим на молярную массу воды, получим  $(421,63 - 54,938 - 6 \cdot 26,025 - 4 \cdot 39,098)/18,0 = 3$  – три молекулы воды. Тогда **J** –  $\text{K}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

При взаимодействии комплекса  $\text{K}_4\text{Mn}(\text{CN})_6$  с металлическим алюминием в щелочной среде ион марганца восстанавливается до степени окисления +1, что возможно благодаря устойчивости цианидного окружения иона марганца  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{5-}$ . **K** –  $\text{K}_5[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ .

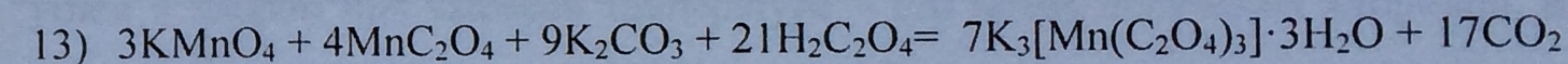
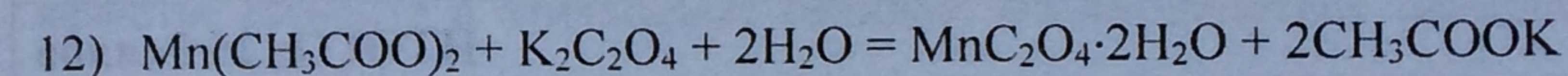
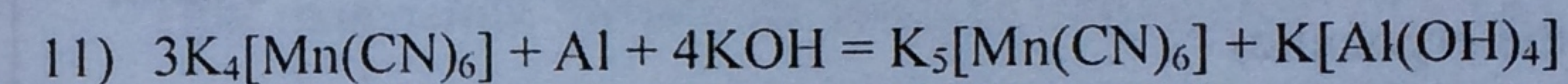
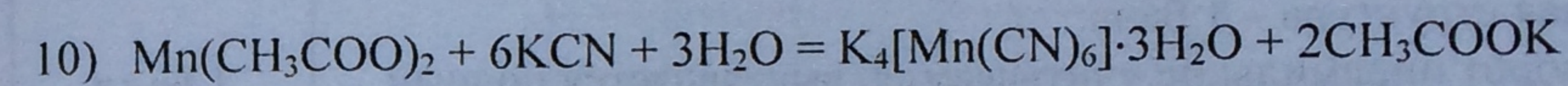
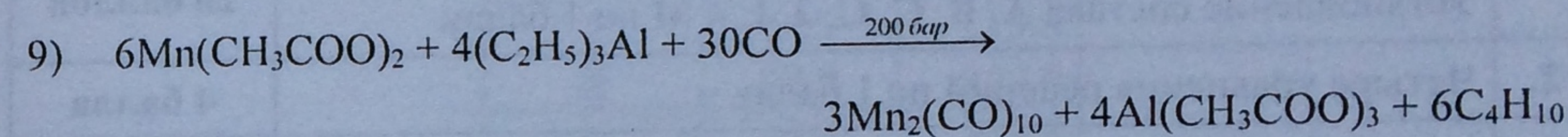
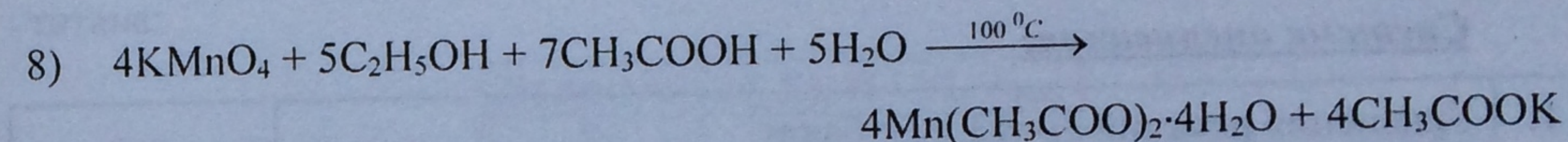
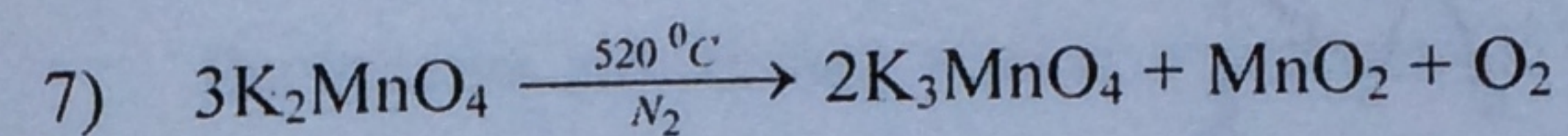
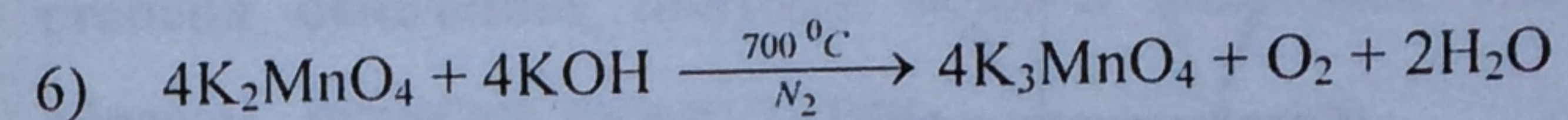
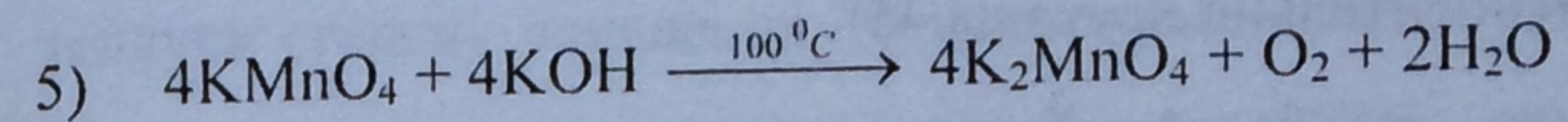
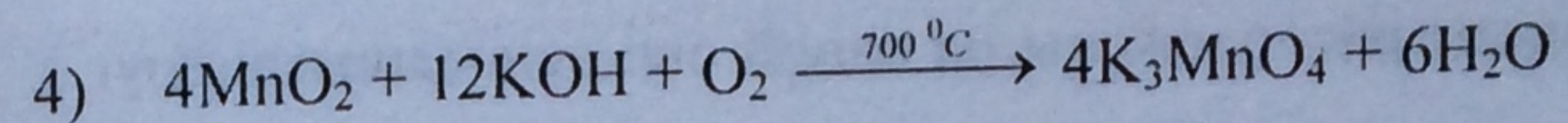
Если добавить к раствору соли марганца II щавелевую кислоту, выпадет малорастворимый оксалат марганца, **L** – оксалат марганца(II). Установим его гидратный состав. Молярная масса **L** =  $54,938/0,3069 = 179,00$  г/моль, вычтем массу марганца и оксалат-аниона и разделим на молярную массу воды, получим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

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

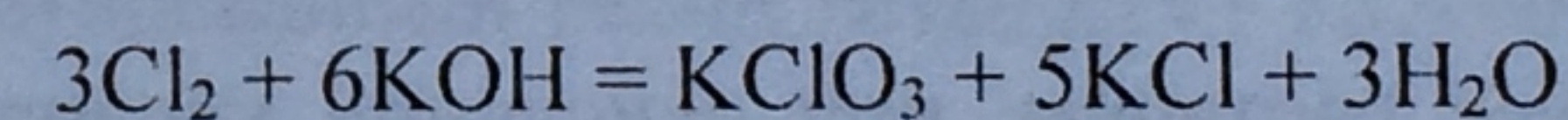
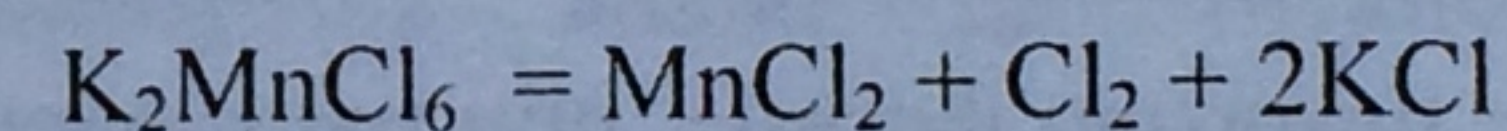
**G** → **H** – это синтез карбонила марганца, **H** –  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  (обоснование формулы см. п. 3 решения), на что указывает большое давление  $\text{CO}$ . Триэтилалюминий выступает в качестве восстановителя.

#### Уравнения реакций:

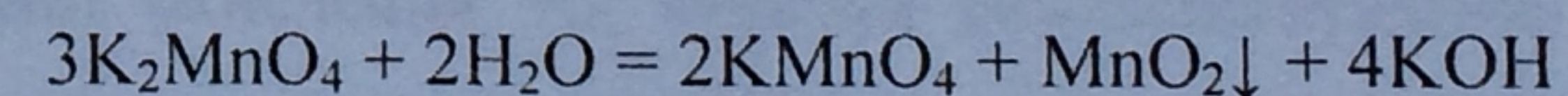
- $2\text{KMnO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.}) = \text{Mn}_2\text{O}_7 + 2\text{KHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- $2\text{KMnO}_4 + 16\text{HCl} (\text{конц.}) + 2\text{KCl} = 2\text{K}_2\text{MnCl}_6 + 3\text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$
- $\text{K}_2\text{MnCl}_6 + 3\text{O}_2 + 4\text{KOH} = \text{MnO}_2 + 2\text{KClO}_3 + 4\text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O}$



#### 2. Уравнения упомянутых реакций:



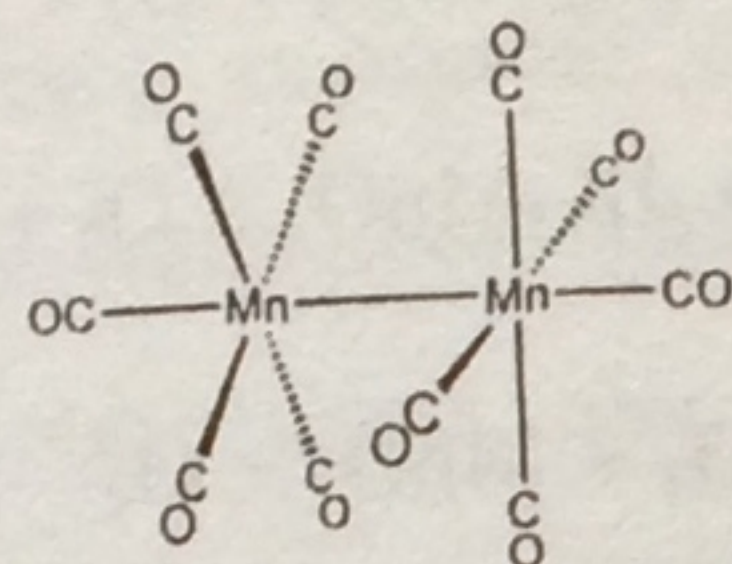
$2\text{K}_3\text{MnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2 \downarrow + 4\text{KOH}$ , после нейтрализации образовавшейся щелочи манганат калия также диспропорционирует:



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



Две тетрагональные пирамиды расположены на одной оси основаниями друг к другу и развернуты друг относительно друга на  $45^\circ$ .



**Система оценивания:**

1.	Уравнения реакций 1 – 13 по 1 баллу. Установление состава <b>A, B, C, G, J, L</b> и <b>M</b> по 1 баллу.	20 баллов
2.	Четыре уравнения реакций по 1 баллу.	4 балла
3.	Верная структура – 1 балл. (разворот пирамиды не учитывается, выставляется полный балл за димерное строение)	1 балл
<b>ИТОГО: 25 баллов</b>		

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

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

Если же перечисленных свойств недостаточно для идентификации металла проведем вычисления. При окислении металла кислородом образуется оксид **A**, спекание с которым металла **X** позволяет получить **B**. Так как никаких других элементов не привносится, то **B** – это оксид. Попробуем определить металл по его массовой доле в оксиде  $X_2O_n$ .  $M_X = \frac{8 \cdot \omega \cdot n}{1 - \omega}$ ;

n	$M_X$		n	$M_X$	
1	15.95	кислород	5	79.76	бром
2	31.90	сера	6	95.71	молибден
3	47.86	титан	7	111.66	
4	63.81	медь	8	127.62	теллур

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

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

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

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

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

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

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



Тогда молярная масса соединения **H** будет равна

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

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

$z$	$y$
1	5.087
2	3.253
3	1.420
4	-0.413

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

При взаимодействии циклопентадиенилнатрия ( $\text{NaCp}$ ) с тетрахлоридом титана ( $\text{TiCl}_4$ ) протекает реакция обмена, в которой хлорид-ионы заменяются на циклопентадиенил анионы, а движущей силой этой реакции является образование осадка хлорида натрия, который нерастворим в неполярном ТГФ. Состав образующегося соединения должен отвечать формуле  $\text{Ti}(\text{Cp})_n\text{Cl}_{4-n}$ .

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

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

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

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

Из условия следует, что в соединении **E** катион титана находится в окружении шести молекул ацетонитрила, т.к. только они имеют в составе атом азота  $[\text{Ti}(\text{CH}_3\text{CN})_6]^{4+}$ . В состав аниона должен входить иод, вычислим молярную массу анионов:  $1437.5 - 47.867 - (12.011 \cdot 2 + 14.007 + 3) \cdot 6 = 1143.5$ , что соответствует девяти атомам йода, а так как состав всех анионов должен быть идентичен, а степень окисления +9 для титана невозможно, остаётся предположить, что соединению **E** отвечает состав  $[\text{Ti}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{I}_3)_3$  в пользу степени окисления титана +3 говорит также тот факт, что данное соединение парамагнитно.

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

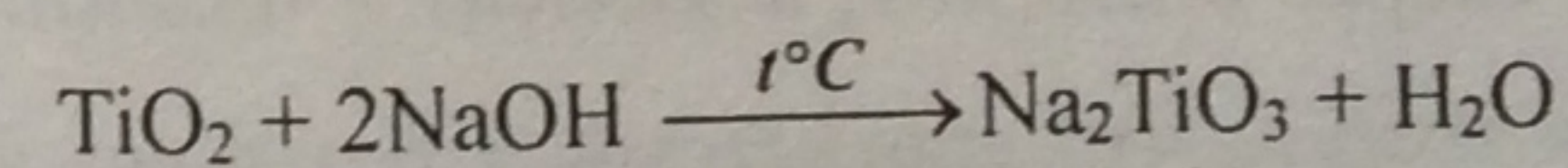
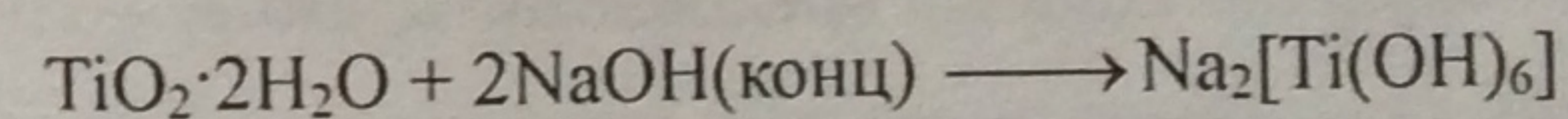
	Вещество	M, г/моль	$\omega(X)$ , %		Вещество	M, г/моль	$\omega(X)$ , %
<b>B</b>	$\text{Ti}_2\text{O}_3$	143.80	66.6	<b>H</b>	$(\text{NH}_4)_3[\text{TiF}_5(\text{O}_2)]$	228.973	27.3
<b>E</b>	$[\text{Ti}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{I}_3)_3$	1436.32	1.24	<b>I</b>	$\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$	248.96	41.3
<b>F</b>	$\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	115.93	19.2	<b>J</b>	$\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	178.053	20.9

## 2. Уравнения реакций:

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

## 3. Реакции взаимодействия со щелочью

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



4. Титан является достаточно распространенным элементом в земной коре, хотя и рассеянным. Существует огромное количество минералов



титана наиболее известными являются ильменит ( $\text{FeTiO}_3$ ), перовскит ( $\text{CaTiO}_3$ ), рутил ( $\text{TiO}_2$ ), анатаз ( $\text{TiO}_2$ ), титанит ( $\text{CaTiSiO}_5$ ).

Система оценивания:

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

Решение задачи 7 (Бушков Н.С.)

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

$$\begin{cases} \frac{n \times A_r}{M(Y)} = 0.6312 \\ \frac{n \times A_r}{M(Y) + M(X)} = 0.572 \end{cases} \Rightarrow M(Y) = M(X) \times \frac{0.572}{0.6312 - 0.572}; A_r = \frac{M(X)}{n} \times \frac{0.572 \times 0.6312}{0.6312 - 0.572}$$

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

Если предположить, что **X** – азот, то  $M(X) = 28$  г/моль,  $A_r = 171.29/n$ , разумных вариантов не получаем. Если же предположить, что **X** – кислород, то  $M(X) = 32$  г/моль,  $A_r = 195.15/n$ , скорее всего  $n=1$ , а элемент – платина, тогда на второй элемент приходится 114 г/моль, что соответствует 6 атомам фтора (это вполне согласуется с данными о высокой окислительной способности данного соединения), т.е. **Y** –  $\text{PtF}_6$ . Реакция гексафторида платины с кислородом, как

достаточно хорошо известно, приводит к гексафторплатинату (V) диоксигенила, т.е. **I** – это  $[\text{O}_2][\text{PtF}_6]$ . Из данных о потере массы, которые соответствуют потере одного атома фтора, получаем, что  $Y_1$  –  $\text{PtF}_5$ , а  $Y_2$ , вторым продуктом его диспропорционирования, скорее всего, является тетрафторид платины  $\text{PtF}_4$ . Достаточно известен факт, что опыты с гексафторидом платины и синтез первой соли диоксигенил-катиона предшествовали получению соединений благородных газов. Исходя из предполагаемых данных по содержанию платины (скорее всего, в этой соли самым тяжёлым элементом является также платина) в «соли **II**», а также того, что реакция с газом **A** предполагалась, скорее всего, в соотношении 1:1 (в условии указано, что реакция аналогична реакции с газом **X**), получаем, что  $M(A) = \frac{195.08}{0.443} - 195.08 - 6 \times 18.999 = 131.3$  г/моль, что соответствует ксенону, т.е. **A** –  $\text{Xe}$ , и элемент **Z** –  $\text{Xe}$ , т.е. речь в задаче действительно идёт о соединениях благородных газов (на это также косвенно указывает то, что данные соединения до определённого момента казались учёным чем-то необычным). Тогда «соль **II**» имеет формулу  $\text{XePtF}_6$ , а учитывая предполагаемую аналогию с гексафтороплатинатом диоксигенила, для соли скорее всего предполагалась структура  $\text{Xe}^+[\text{Pt}_2\text{F}_6]^-$ . Три бинарных соединения ксенона с одним и тем же элементом, получаемы из одних и тех же исходных веществ с изменением условий – вероятнее всего фториды. Используя данные о массовой доле ксенона в этих соединениях, получаем, что действительно **B** –  $\text{XeF}_2$ , **C** –  $\text{XeF}_4$ , **D** –  $\text{XeF}_6$ . Все фториды ксенона получают прямым синтезом из ксенона и фтора.

Соль **III**, как указано в условии, можно формально рассматривать как продукт присоединения двух молекул  $\text{PtF}_6$  и одной молекулы ксенона, т.е. брутто-формула  $\text{XePt}_2\text{F}_{12}$ . Также указано, что степень окисления ксенона такая же, как в дифториде **B**, т.е. +2, откуда логично предположить формулу  $[\text{XeF}]^+[\text{PtF}_{11}]^-$

При гидролизе  $\text{XeF}_4$ , очевидно, происходит диспропорционирование на атомарный ксенон и соединение **E**, содержащее ксенон в более высокой степени окисления. Тот факт, что при гидролизе  $\text{XeF}_6$  не выделяется ксенон, наталкивает



на мысль, что E – производное ксенона в степени окисления (+6). Используя данные по массовой доле ксенона, получаем, что молярная масса соединения в расчёте на один атом ксенона  $131.29/0.6654 = 179.29$  г/моль, что соответствует  $\text{XeO}_3$ . При реакции с недостатком щёлочи образуется монозамещённая соль, т.е. скорее всего F –  $\text{NaHXeO}_4$ . Максимальной степенью окисления для ксенона является +8, т.е. G – соль, которую можно формально представить как  $x\text{Na}_2\text{O}_y\text{XeO}_4$ . Используя данные о массовой доле ксенона в этой соли (на один атом ксенона приходится  $131.29/0.4113 = 319.2$  г/моль, что соответствует  $x:y=2:1$ ), т.е. формула соли  $\text{Na}_4\text{XeO}_6$ . Концентрированная серная при реакции с перкксенатом бария при охлаждении выступает, вероятно, одновременно как сильная кислота и как обезвоживающий агент, давая H –  $\text{XeO}_4$ .

A – Xe

B –  $\text{XeF}_2$

C –  $\text{XeF}_4$

D –  $\text{XeF}_6$

E –  $\text{XeO}_3$

F –  $\text{NaHXeO}_4$

G –  $\text{Na}_4\text{XeO}_6$

H –  $\text{XeO}_4$

I –  $[\text{O}_2][\text{PtF}_6]$

II –  $\text{Xe}[\text{PtF}_6]$

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

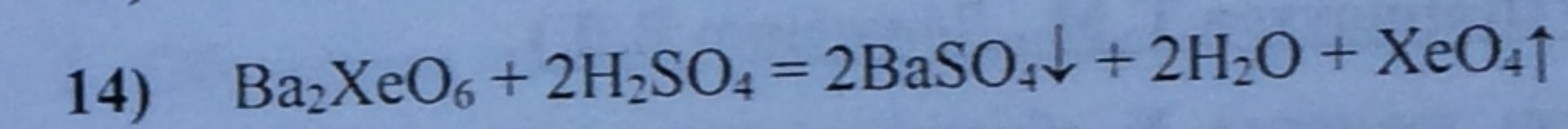
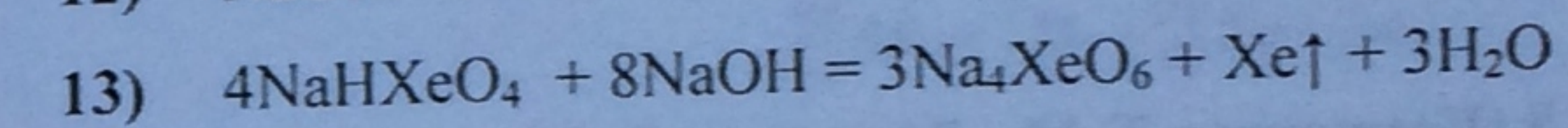
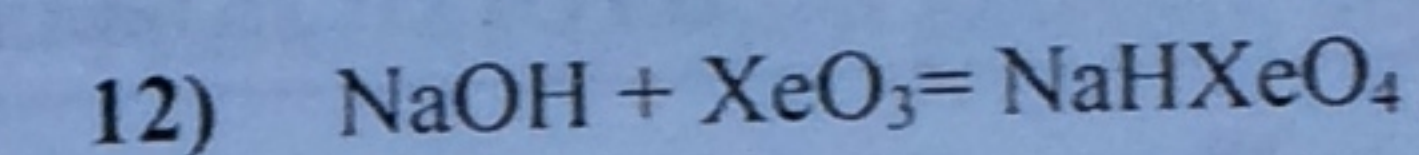
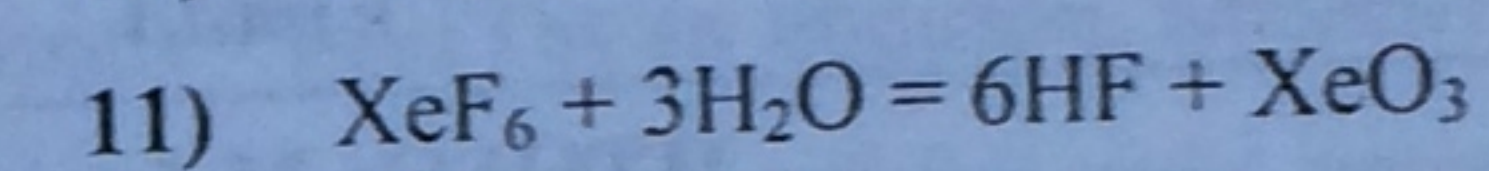
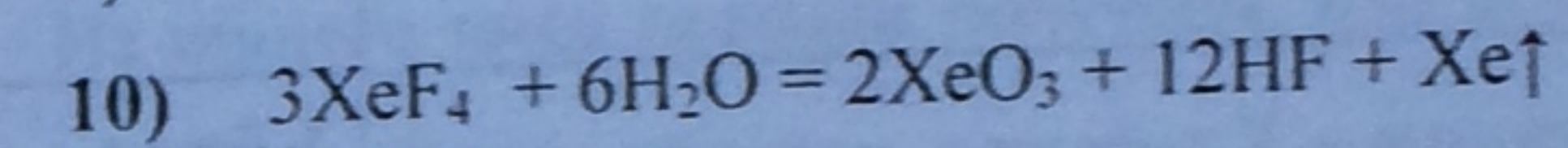
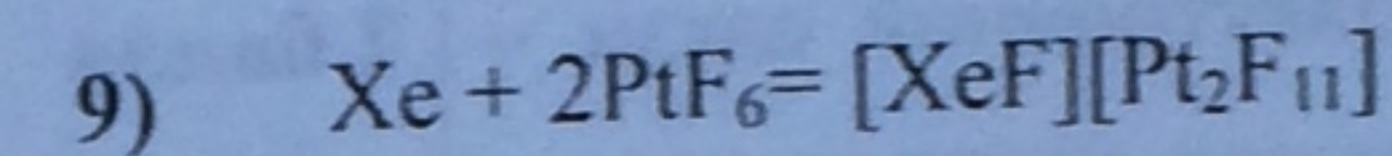
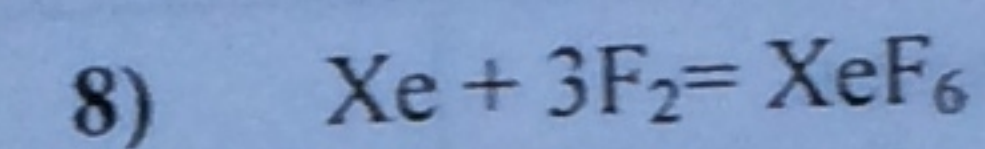
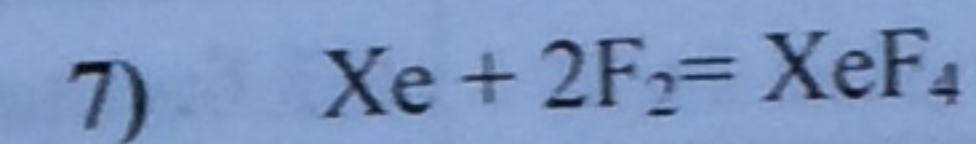
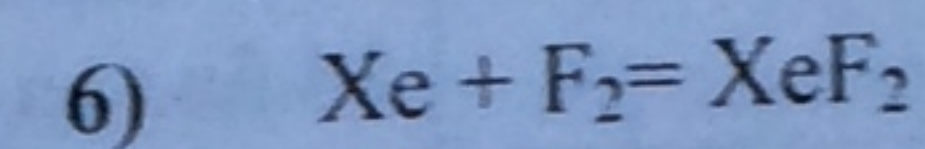
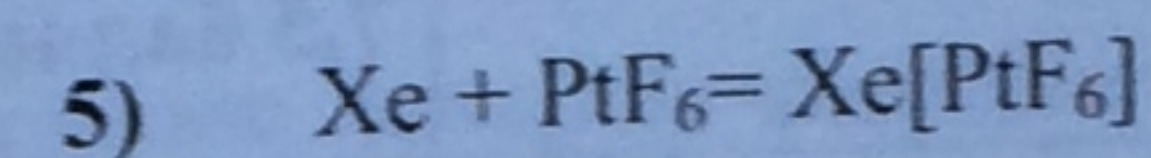
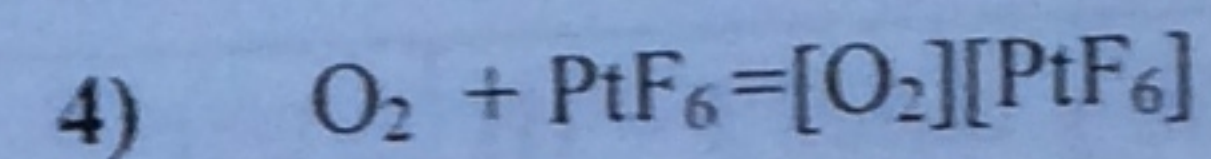
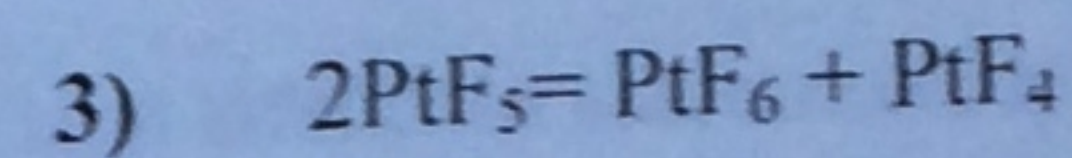
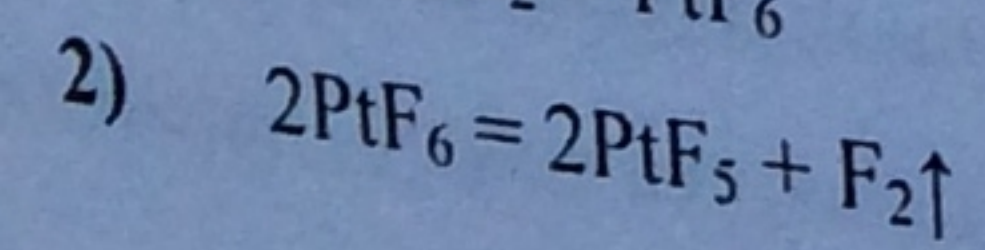
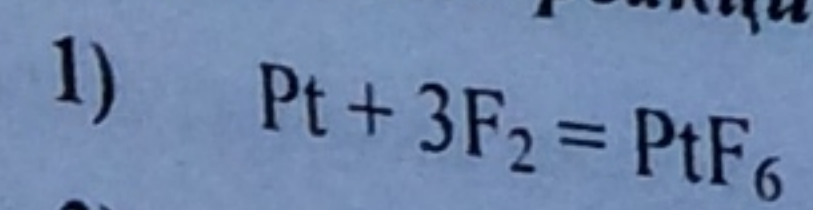
X –  $\text{O}_2$

Y –  $\text{PtF}_6$

Y<sub>1</sub> –  $\text{PtF}_5$

Y<sub>2</sub> –  $\text{PtF}_4$

2. Уравнения реакций:



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

4. По Гиллеспи,  $\text{XeF}_2$  имеет тип  $\text{AB}_2\text{E}_3$ , координационный полиэдр – тригональная бипирамида, геометрия молекулы – линейная,  $\text{XeF}_4$  – тип  $\text{AB}_4\text{E}_2$ , координационный полиэдр – октаэдр, геометрия молекулы – плоский квадрат,  $\text{XeF}_6$  – тип  $\text{AB}_6\text{E}$ , координационный полиэдр – одношапочный октаэдр, геометрия молекулы – искажённый октаэдр.

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

5. Атом ксенона и молекула кислорода имеют близкие энергии ионизации, поэтому получение соединения с ионом  $\text{O}_2^+$  позволило предположить, что возможно получение аналогичного соединения с ионом  $\text{Xe}^+$ .



Система оценивания:

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

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

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

Обозначив оксид C за  $X_2O_n$ , получим  $\omega_X = \frac{2M_X}{2M_X + M_{O_n}}$ ,

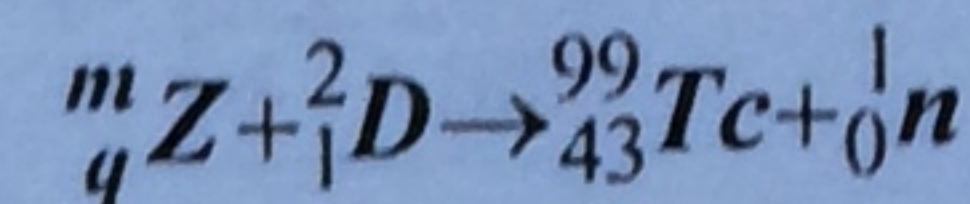
аналогично для хлорида  $XCl_m$ :  $\omega_X = \frac{M_X}{M_X + M_{Cl_m}}$

$M_X = \frac{\omega_X \cdot 15.999}{2(1 - \omega_X)} \quad n = 14.129n$			$M_X = \frac{\omega_X \cdot 35.453}{1 - \omega_X} \quad m = 24.729m$		
n	Mx	Оксид	n	Mx	Оксид
1	14.13	N <sub>2</sub> O	5	70.65	Ga <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
2	28.26	SiO	6	84.77	
3	42.39		7	98.90	Tc <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
4	56.52		8	113.0	CdO <sub>4</sub>
			m	Mx	Хлорид
			1	24.729	MgCl
			2	49.458	
			3	74.187	AsCl <sub>3</sub>
			4	98.916	TcCl <sub>4</sub>

Подходит только технеций, т.к. только он образует оксид Tc<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и хлорид

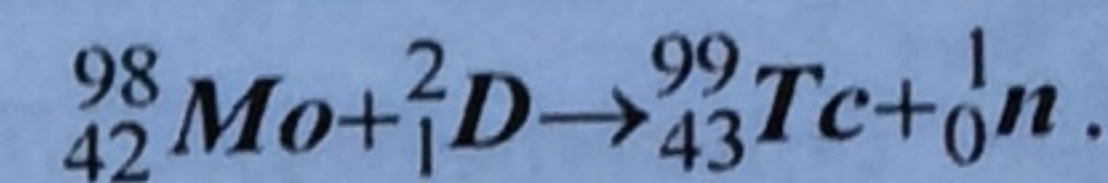
TcCl<sub>4</sub>, в которых массовые доли металла соответствует условию задачи.

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

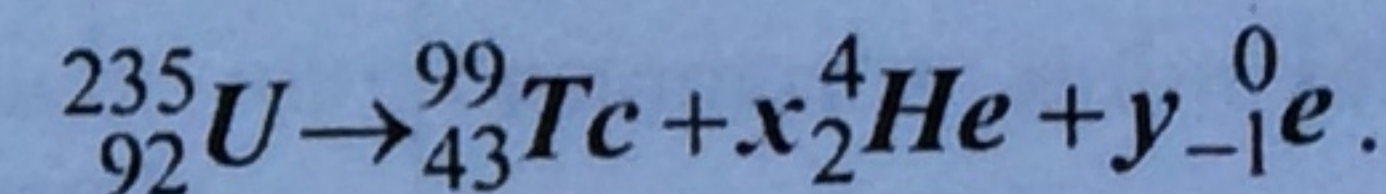


Из общего вида реакции получаем, что  $m = 98$ ,  $q = 42$ . Это соответствует изотопу <sup>98</sup>Mo. Таким образом, элемент Z – **молибден**.

Уравнение ядерной реакции, осуществлённой Сегре и Перрье:



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

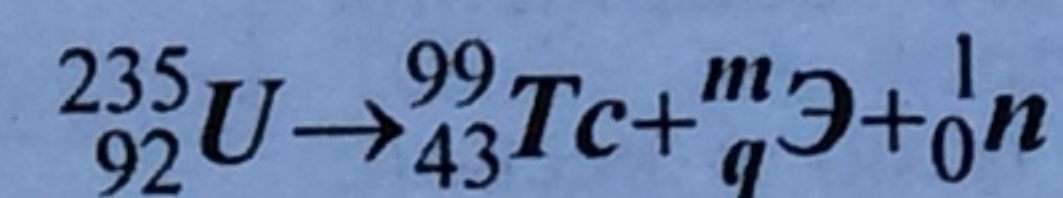


Масса меняется только за счет альфа-распадов:  $x = (235 - 99) / 4 \Rightarrow x = 34$ .

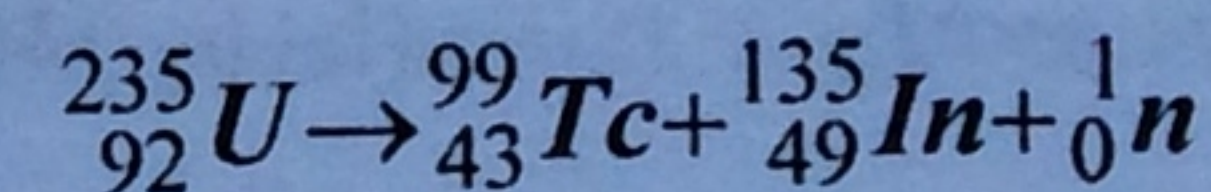
При альфа-распаде заряд ядра уменьшается на 2, а при бета-распаде увеличивается на 1:  $92 - 2x + y = 43 \Rightarrow 24 + y = 43 \Rightarrow y = 19$ .

Таким образом, ядро <sup>235</sup>U претерпевает 34 альфа-распада и 19 бета-распадов.

Определим изотоп, образующийся наряду с технецием при делении <sup>235</sup>U. Уравнение данной ядерной реакции в общем виде записывается как



откуда  $m = 135$ ,  $q = 49$ . Таким образом, наряду с технецием в данной реакции образуется изотоп <sup>135</sup>In:



3. В п. 1 мы уже определили состав веществ A – Tc<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и C – TcCl<sub>4</sub>. Растворением высшего оксида технеция в KOH и водном растворе аммиака образуются F – K<sub>2</sub>TcO<sub>4</sub> и E – NH<sub>4</sub>TcO<sub>4</sub>, соответственно. Фторид технеция B



имеет молекулярное строение в газовой и твердой фазах и  $kч = 6$ , из чего можно заключить, что В –  $TcF_6$ . При взаимодействии В с NO образуется ионное соединение, причем к.ч. Tc при это мне изменяется. Увеличение массы при этом составляет:

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

одной молекуле NO. Т.е. Состав  $L - NO^+[TcF_6^-]$ .

D получают при взаимодействии  $Cl_2$  и Tc, взятых в мольном отношении

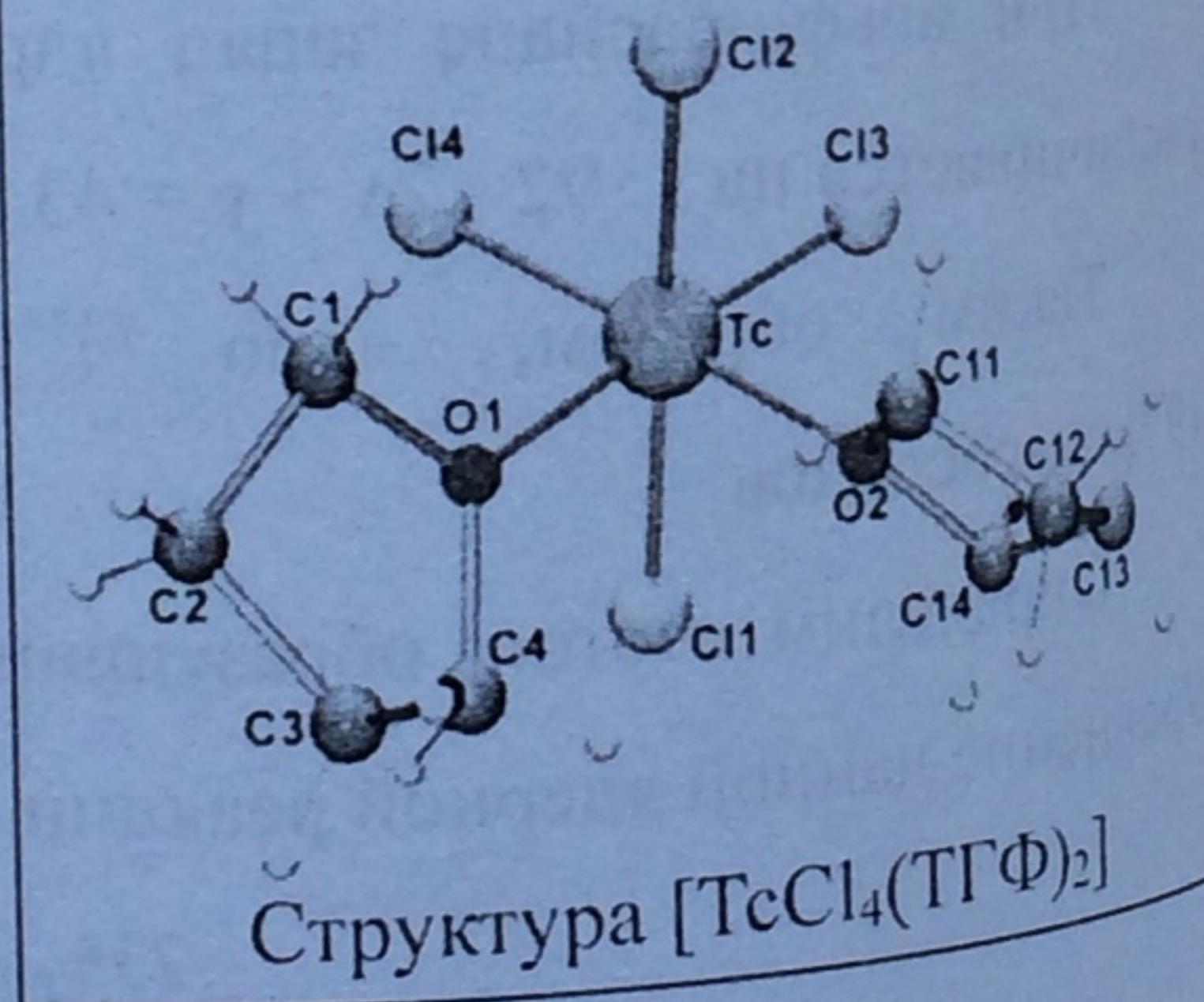
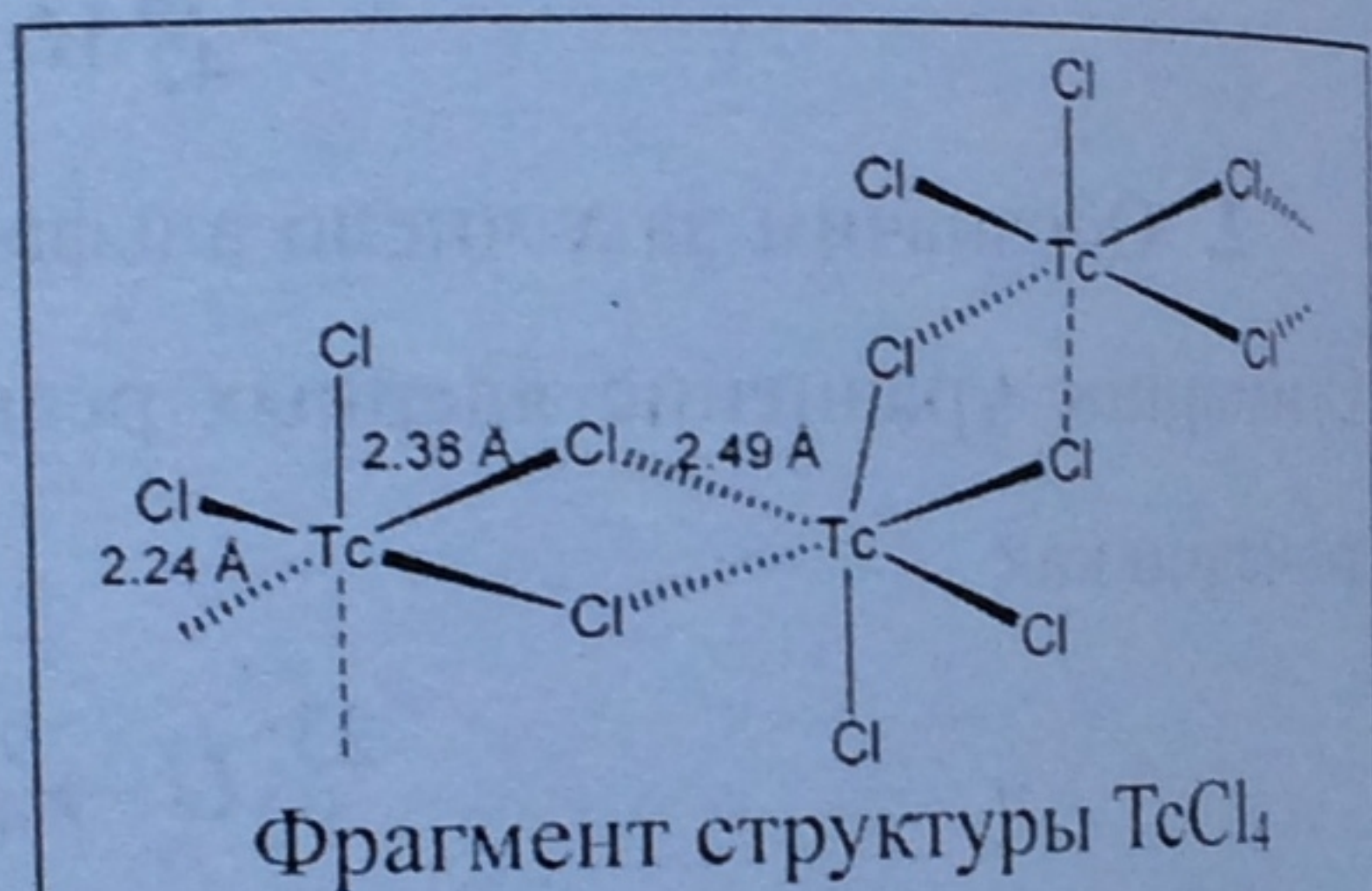
$$\frac{0.10}{70.906} : \frac{0.14}{98.906} = 1:1, \text{ что позволяет определить состав } D - TcCl_2.$$

С имеет полимерную структуру<sup>(\*)</sup> (см. рисунок), однако это соединение медленно растворяется в ТГФ при этом к.ч. остаётся равным 6, окислительно-восстановительных реакций в указанных условиях ожидать не приходится, значит  $K - [TcCl_4(ТГФ)_2]^*$  (см. рисунок).

$XeF_6$  взаимодействует с  $Tc_2O_7$  в мольном отношении  $\frac{0.3164}{245.278} : \frac{0.1332}{309.805} = 3:1$  при этом образуется соединение М, не содержащее Tc и содержащее 7.17% кислорода. В состав этого соединения могут входить кислород, фтор и ксенон:  $XeO_xF_y$ .

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

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

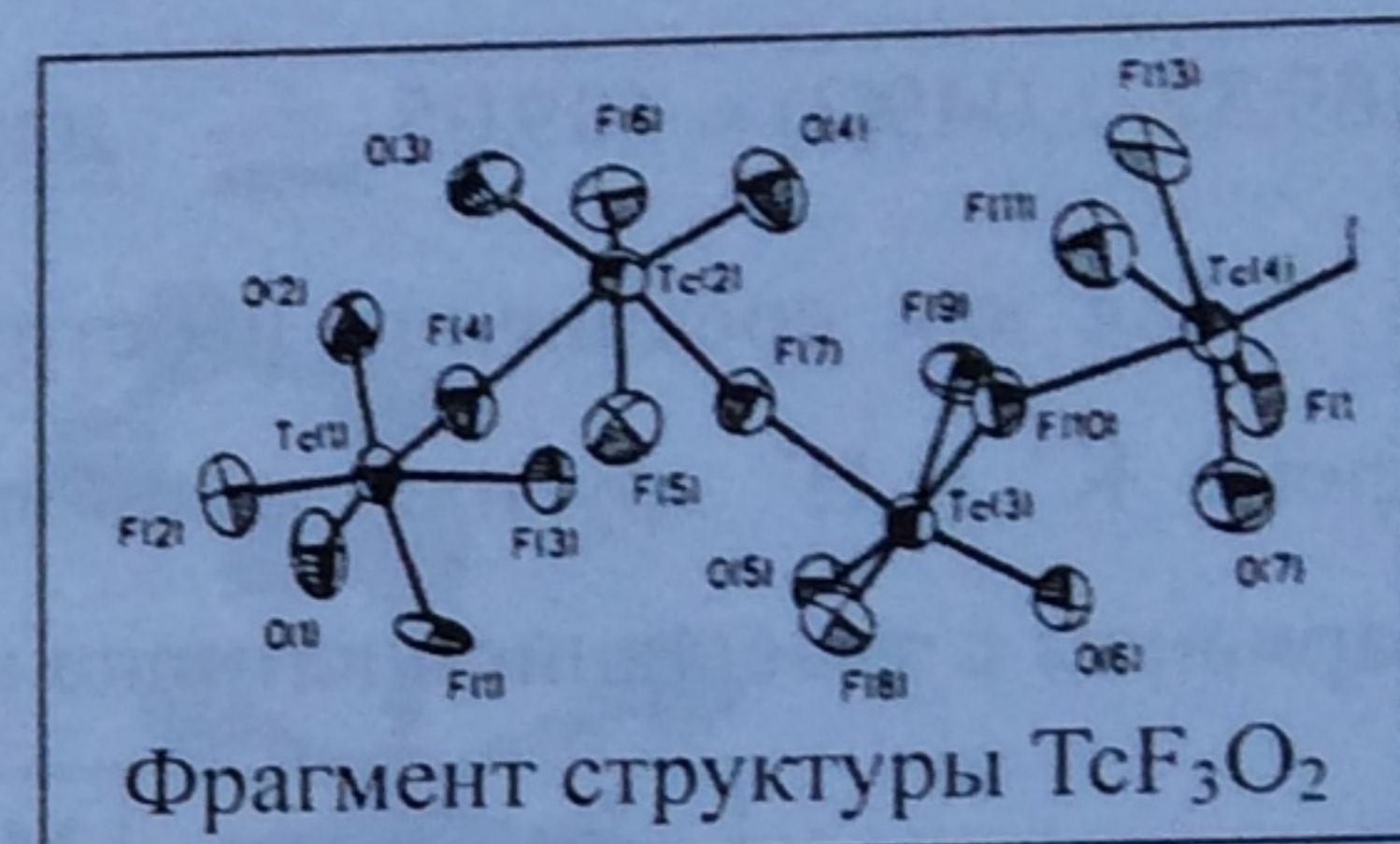


$$x = \frac{0.0717}{(1 - 0.0717) \cdot 15.999} (131.29 + 18.998y) = 0.6338 + 0.0917y$$

y	x
1	0.72
2	0.82
3	0.91
4	1.00

Таким образом,  $M - XeOF_4$ .

Восстановление Tc в реакции с  $XeF_6$  предполагать не приходится, значит между ними протекает простая обменная реакция и I – это оксофторид технеция. Его состав можно установить используя мольные отношения



реагентов. В результате взаимодействия 3-х моль  $XeF_6$  с 1-им молем  $Tc_2O_7$  образуется 3 моль  $XeOF_4$  при этом от  $Tc_2O_7$  «отрывается» 3 кислорода и «высвобождается» 6 фторов, из чего следует состав I –  $TcO_2F_3$ <sup>(\*)</sup> (см. рисунок).

При взаимодействии  $XeF_6$  с  $Tc_2O_7$  в мольном отношении  $\frac{0.5273}{245.278} : \frac{0.1332}{309.805} = 5:1$  образуется растворимая в HF соль. Т.е. 1 моль  $XeF_6$  взаимодействует с 1 молем  $TcO_2F_3$ , окислительно-восстановительная реакция невозможна, к.ч. Tc в ионе, входящем в состав J равно 6. Присоединение фторид-иона к  $XeF_6$  с образованием  $[XeF_7]^-$  маловероятно, кроме того, при этом должен образоваться катион  $[TcO_2F_2]^+$ , в котором к.ч. технеция равно 4. Дальнейшее замещение кислорода  $TcF_3O_2$  на фтор с образованием  $TcOF_5$  противоречит утверждению, что образуется соль, значит J –  $[XeF_5^+][TcO_2F_4^-]$ .

Про G и H известно, что они изоструктурны, образуются в результате восстановления (добавление иодида калия), в состав этих соединений наряду с

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



технецием входят хлор и калий. При получении **G** йодид калия и  $\text{KTcO}_4$  берут в мольном отношении  $\frac{0.74}{166.003} \cdot \frac{0.3}{202.00} = 3:1$ , что соответствует восстановлению

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

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

соединений является  $\text{K}_2\text{TcCl}_6$ , тогда молярная масса другого соединения  $389.82 \cdot 1.049(3) = 409.05 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$  или  $389.82/1.049(3) = 371.49 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$ .

Так как соединения изоструктурные, различия возможны в катионе, но кроме  $\text{K}^+$  и  $\text{H}^+$  других катионов во втором пути синтеза **H** нет. Рассмотрим варианты с замещением катиона калия на  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ :

Вещество	M, г/моль	Вещество	M, г/моль
$(\text{H}_3\text{O})\text{KTcCl}_6$	369.75	$(\text{H}_5\text{O}_2)\text{KTcCl}_6$	387.76
$(\text{H}_3\text{O})_2\text{TcCl}_6$	330.65	$(\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{TcCl}_6$	348.66

$(\text{H}_3\text{O})\text{KTcCl}_6$  имеет близкое значение молярной массы, но тогда пришлось бы предположить, что при его перекристаллизации выпадает в осадок  $\text{K}_2\text{TcCl}_6$ , хотя концентрация ионов калия в растворе при перекристаллизации ниже, чем в исходной реакционной смеси.

Другим возможным вариантом, объясняющим изоструктурность **G** и **H** является замещение хлорид-иона. Так как реакция протекает в воде, то единственным возможным анионом является гидроксид-анион. Действительно,

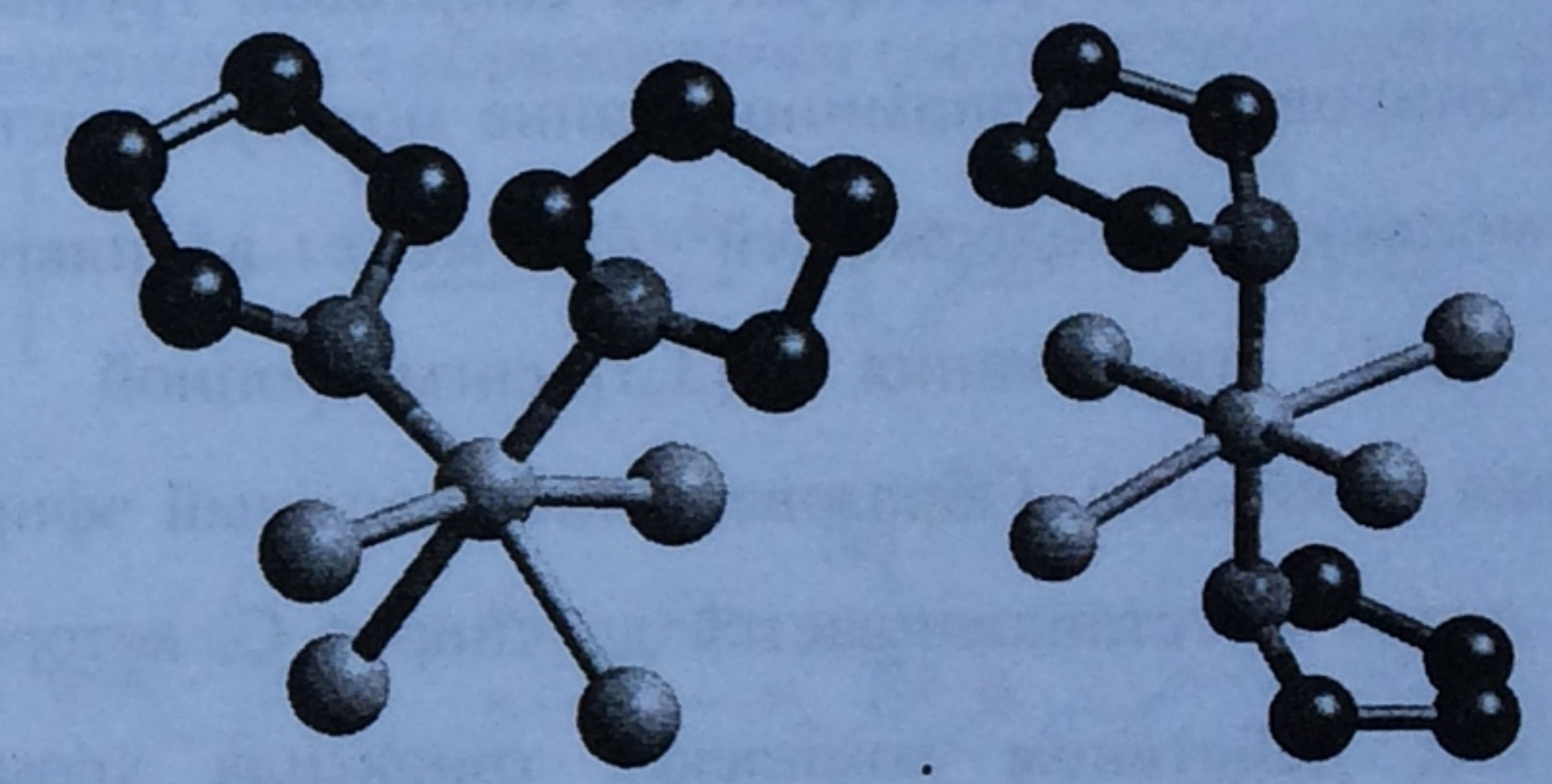
$$M(\text{K}_2[\text{TcCl}_5(\text{OH})]) = 371.37 \frac{\text{г}}{\text{моль}}, \text{ тогда } \mathbf{G} - \text{K}_2[\text{TcCl}_5(\text{OH})], \mathbf{H} - \text{K}_2[\text{TcCl}_6].$$

**Уравнения реакций:**

- $4\text{Tc} + 7\text{O}_2(\text{изб.}) \xrightarrow{450^\circ\text{C}} 2\text{Tc}_2\text{O}_7$
- $\text{Tc}_2\text{O}_7 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NH}_4\text{TcO}_4$
- $\text{Tc}_2\text{O}_7 + 2\text{KOH} \rightarrow 2\text{KTcO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- $2\text{NH}_4\text{TcO}_4 + 7\text{H}_2 \xrightarrow{600^\circ\text{C}} 2\text{NH}_3 + 8\text{H}_2\text{O} + 2\text{Tc}$
- $\text{Tc} + 2\text{Cl}_2(\text{изб.}) \xrightarrow{450^\circ\text{C}, \text{p}} \text{TcCl}_4$
- $\text{Tc} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{450^\circ\text{C}} \text{TcCl}_2$
- $\text{Tc} + 3\text{F}_2(\text{изб.}) \xrightarrow{400^\circ\text{C}, \text{p}} \text{TcF}_6$

- $\text{TcF}_6 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}^+[\text{TcF}_6]^-$
- $\text{TcCl}_4 + 2\text{TГФ} \xrightarrow{t^\circ\text{C}} [\text{TcCl}_4(\text{TГФ})_2]$
- $3\text{TcF}_6 + 20\text{NaOH} \rightarrow 2\text{NaTcO}_4 + \text{TcO}_2\downarrow + 18\text{NaF} + 10\text{H}_2\text{O}$
- $2\text{NH}_4\text{TcO}_4 + 4\text{KCl} + 16\text{HCl}_{(\text{конц.})} \xrightarrow{t^\circ\text{C}} 2\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{K}_2\text{TcCl}_6 + 8\text{H}_2\text{O} + 3\text{Cl}_2\uparrow$
- $2\text{KTcO}_4 + 6\text{KI} + 14\text{HCl}_{(\text{конц.})} \rightarrow 2\text{K}_2[\text{TcCl}_5(\text{OH})] + 6\text{H}_2\text{O} + 4\text{KCl} + 3\text{I}_2$
- $\text{K}_2[\text{TcCl}_5(\text{OH})] + \text{HCl}_{(\text{конц.})} \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{K}_2\text{TcCl}_6 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Tc}_2\text{O}_7 + 3\text{XeF}_6 \xrightarrow{\text{HF}_{(\text{ж})}} 2\text{TcO}_2\text{F}_3 + 3\text{XeOF}_4$
- $\text{TcO}_2\text{F}_3 + \text{XeF}_6 \xrightarrow{\text{HF}_{(\text{ж})}} [\text{XeF}_5^+][\text{TcO}_2\text{F}_4^-]$

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



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

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

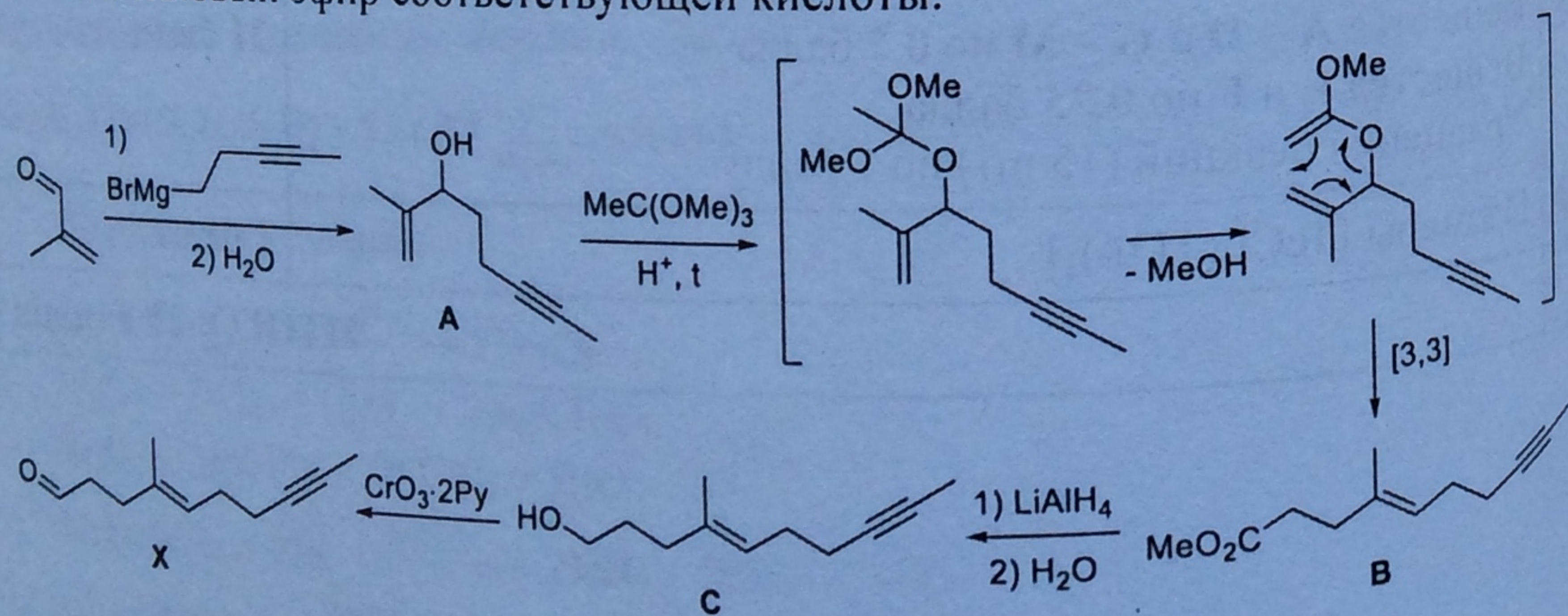
**Система оценивания:**

1	Элементы <b>X</b> и <b>Z</b> по 0.5 балла Уравнение реакции синтеза <b>X</b> – 0.5 балла	1.5 балла
2	Определение числа альфа- и бета-распадов – 1 балл Уравнение реакции распада $^{235}\text{U}$ – 0.5 балла	1.5 балла
3	Вещества <b>A</b> – <b>D</b> и <b>G</b> – <b>M</b> по 0.5 балла Вещества <b>E</b> и <b>F</b> по 0.25 балла Уравнения реакций (15 шт) по 1 баллу	21 балл
4	Изомеры $[\text{TcCl}_4(\text{TГФ})_2]$	1 балл
		<b>ИТОГО: 25 баллов</b>



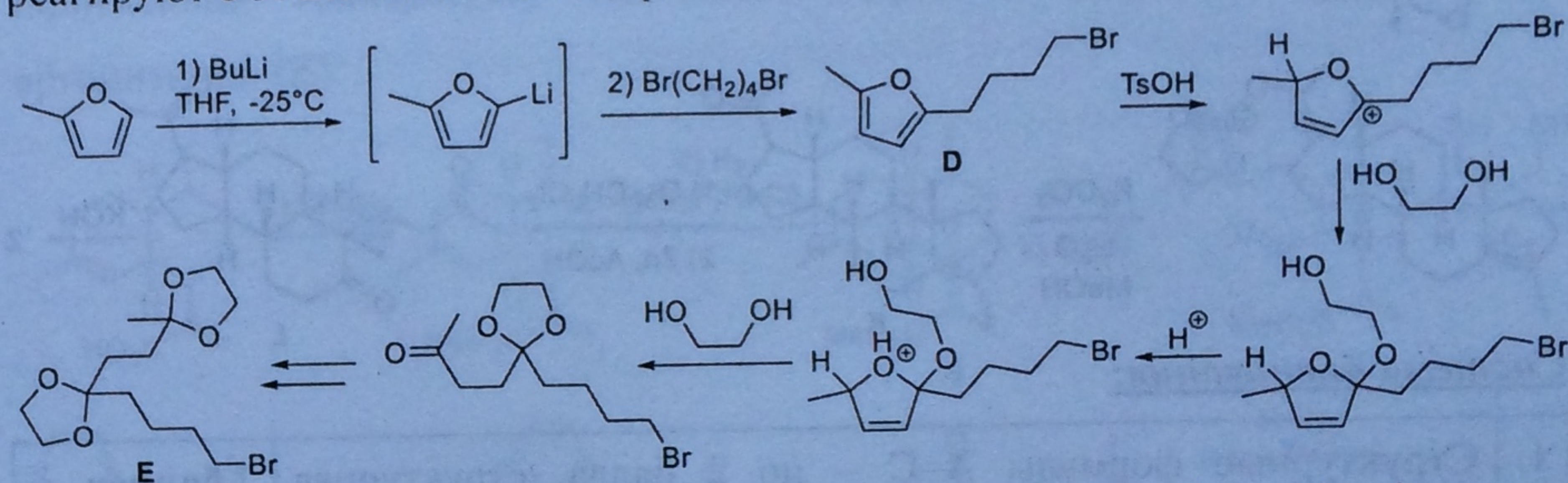
Решение задачи 1 (Андронов В.А.)

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



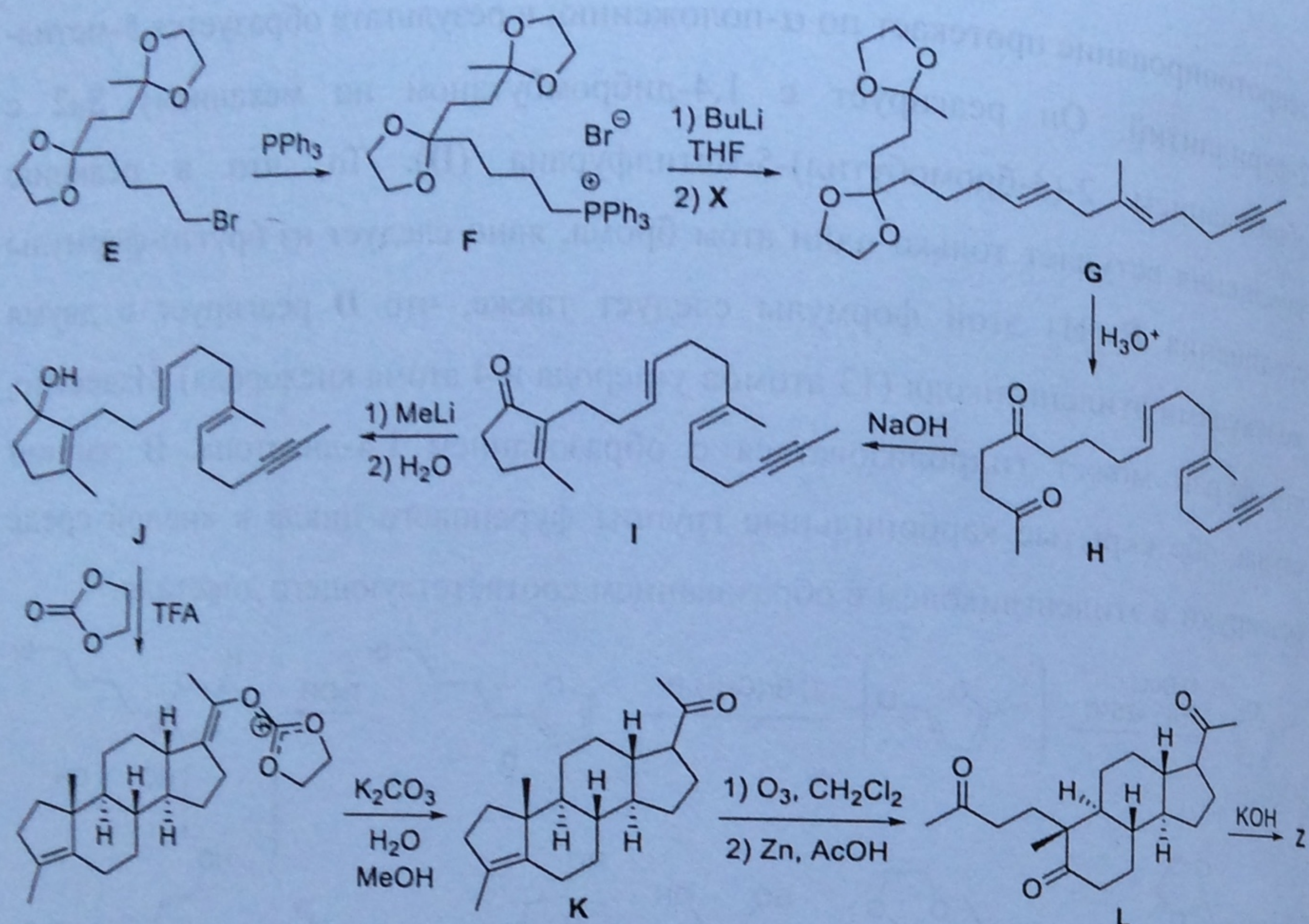
2. Вторая цепочка начинается с реакции 2-метилфурана с бутиллитием. Поскольку катион лития координируется по атому кислорода фурана,

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



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





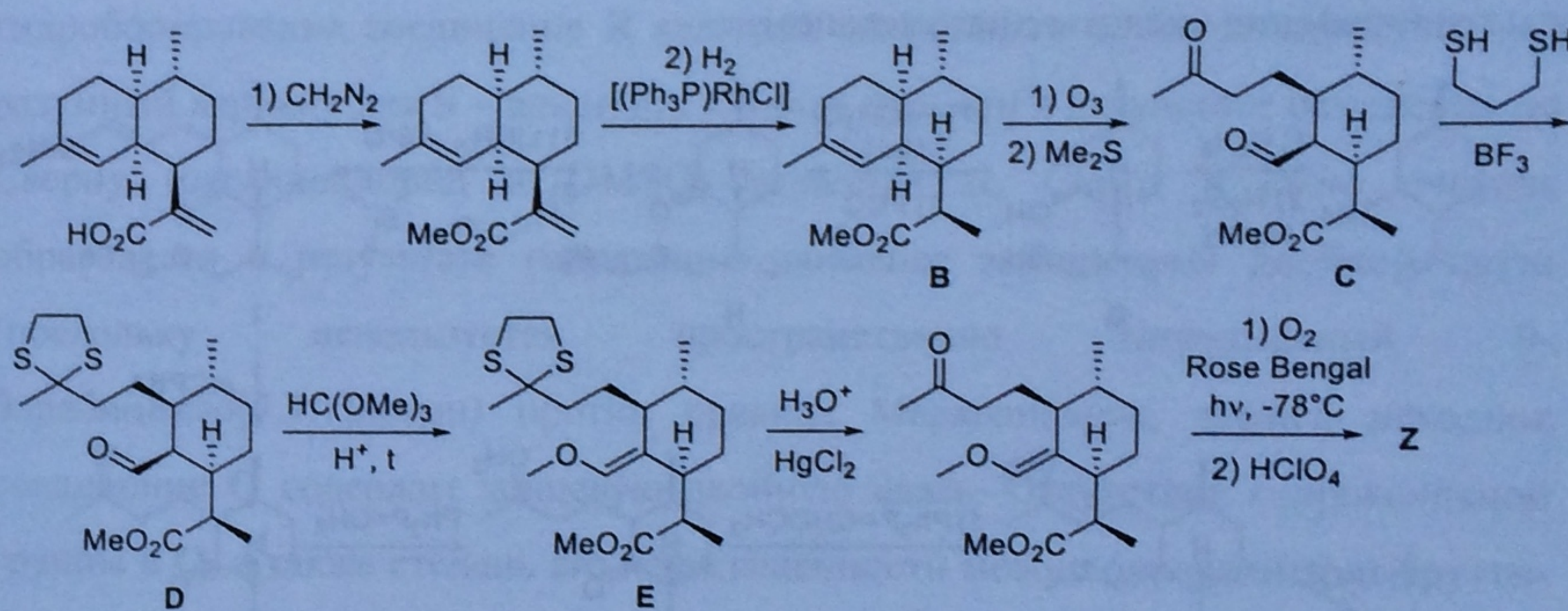
**Система оценивания:**

1. Структурные формулы А–С – по 2 балла, структурная формула X – 1 балл	7 баллов
2. Структурные формулы D–L – по 2 балла.	18 баллов
<b>ИТОГО:</b>	<b>25 баллов</b>

**Решение задачи 2 (Зима А.М.)**

1. Структуры всех интермедиатов первой цепочки можно установить, рассматривая открытую структуру соединения F, прямого предшественника артемизинина. На первой стадии цепочки происходит метилирование карбоксильной группы артемизининовой кислоты под действием  $\text{CH}_2\text{N}_2$  с последующим селективным гидрированием стерически наиболее доступной двойной связи на катализаторе Уилкинсона. Затем полученный продукт B подвергается озонолузу с последующей восстановительной обработкой диметилсульфидом, которая используется для получения альдегидов и кетонов. Добавление 1,3-пропандитиола к C используется для защиты карбонильной группы и может привести к образованию тиоацетала или тиокетала. Поскольку

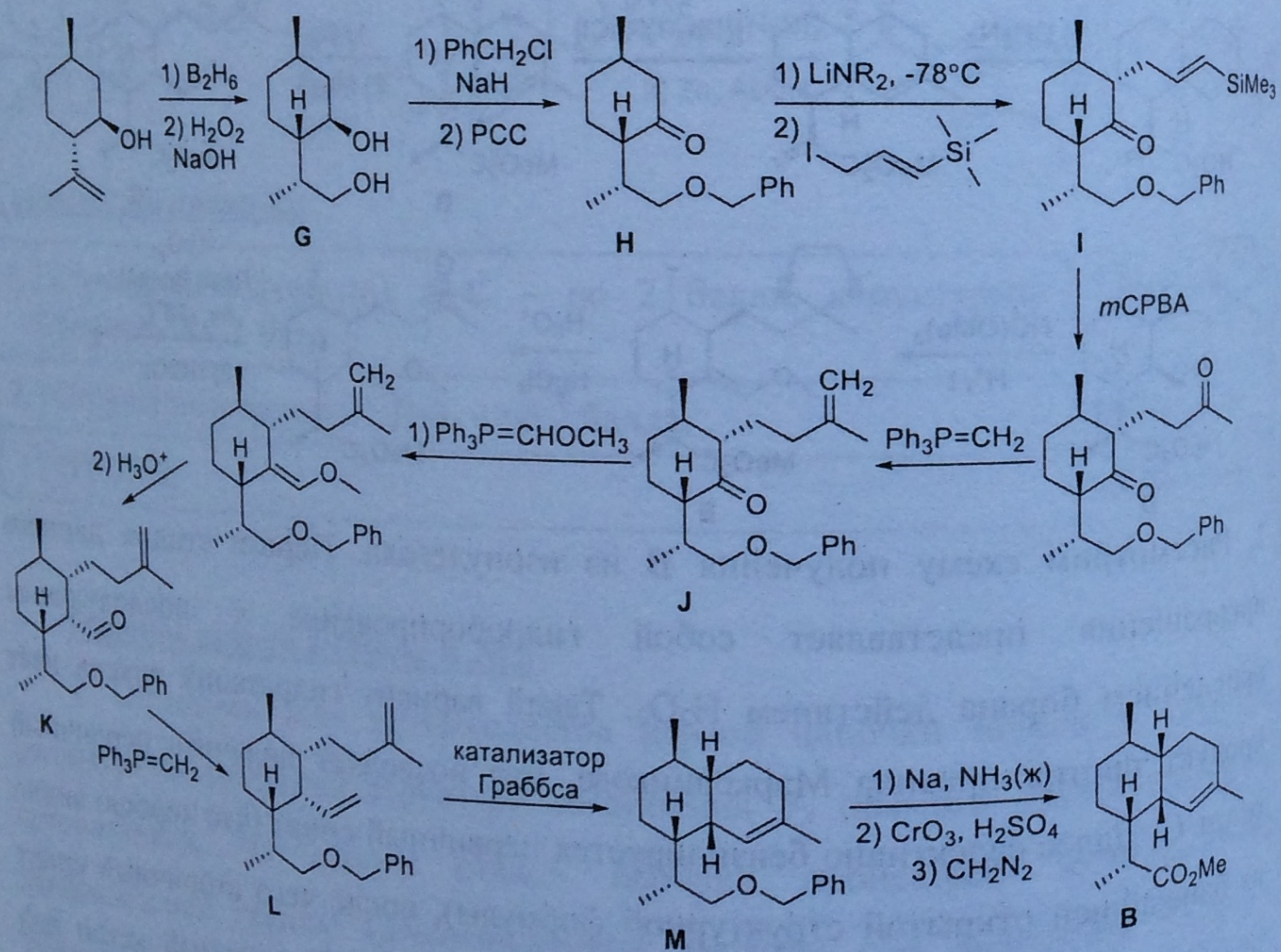
кетогруппа остается в F, она не вступала в реакцию на следующей стадии. Следовательно, был получен именно тиокеталь. Триметиловый эфир ортомуравьиной кислоты в условиях кислотного катализа вначале дает ацеталь, который отщепляет метанол с образованием простого эфира енола. Раствор хлорида ртути(II) необходим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



2. Рассмотрим схему получения B из изопулегола. Первая стадия данного превращения представляет собой гидроборирование с последующим окислением борана действием  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Такой вариант гидратации алкена даёт продукт против правила Марковникова, что позволяет получить первичный спирт G. Далее селективно бензилируется первичный спирт (что хорошо видно из ближайшей открытой структурной формулы), после чего вторичный спирт окисляется хлорохроматом пиридиния до кетона H. Полученный кетон под действием сильного основания (диалкиламида лития) депротонируется по более доступной метиленовой группе, а енолят-ион алкилируется, превращаясь в I. Окислитель *m*-CPBA вначале приводит к образованию эпоксида, который *in situ* превращается в дикетон, приведенный на схеме в условии. Три последующие стадии представляют собой реакции Виттига (в качестве реагентов приведены



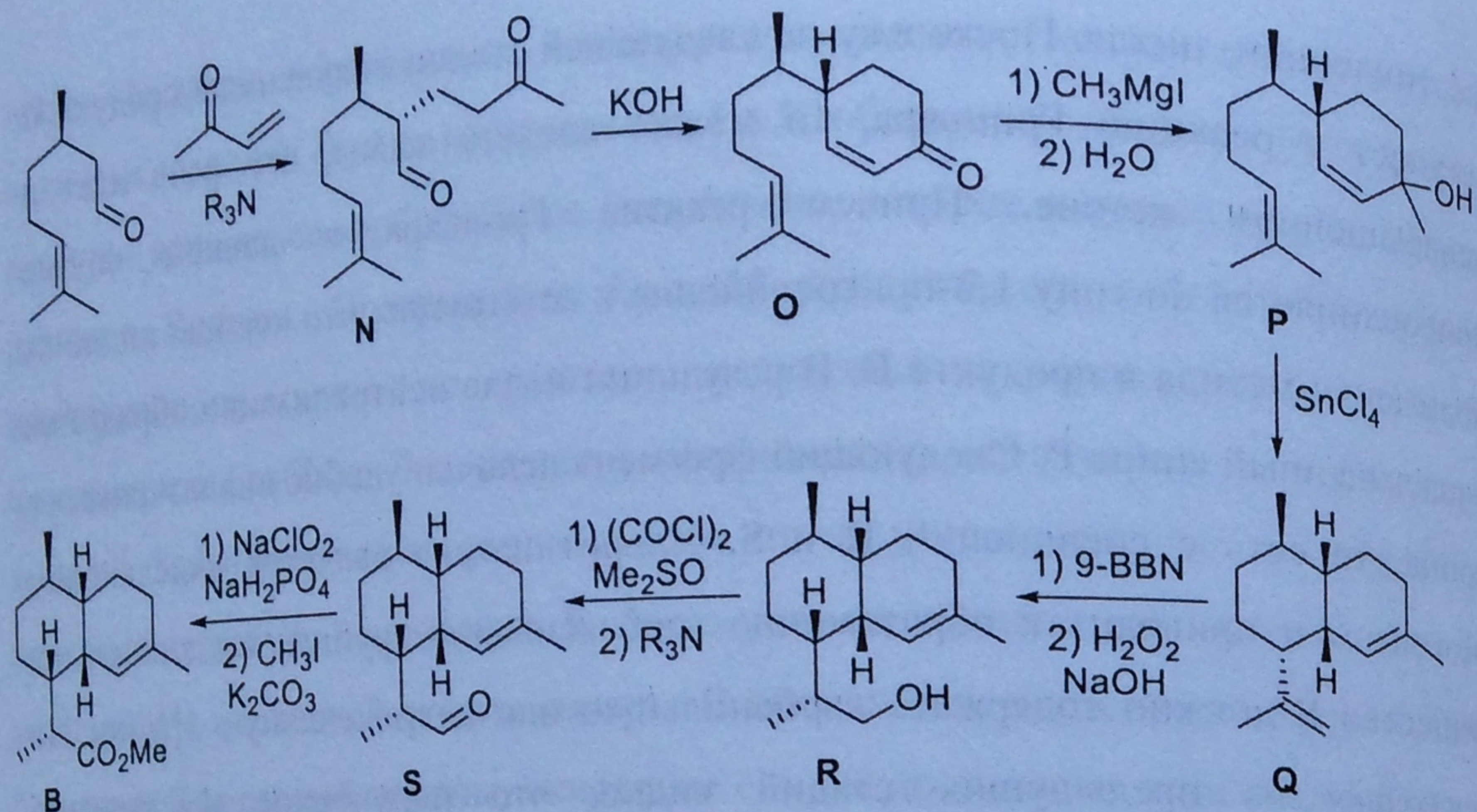
илиды фосфора, хотя реально используются соответствующие фосфониевые соли и основания). В ходе превращения **J** в **K** образуется эфир енола, гидролиз которого даёт новое карбонильное соединение, которое вступает в следующую реакцию Виттига. Превращение **L** в **M** представляет собой образование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



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

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





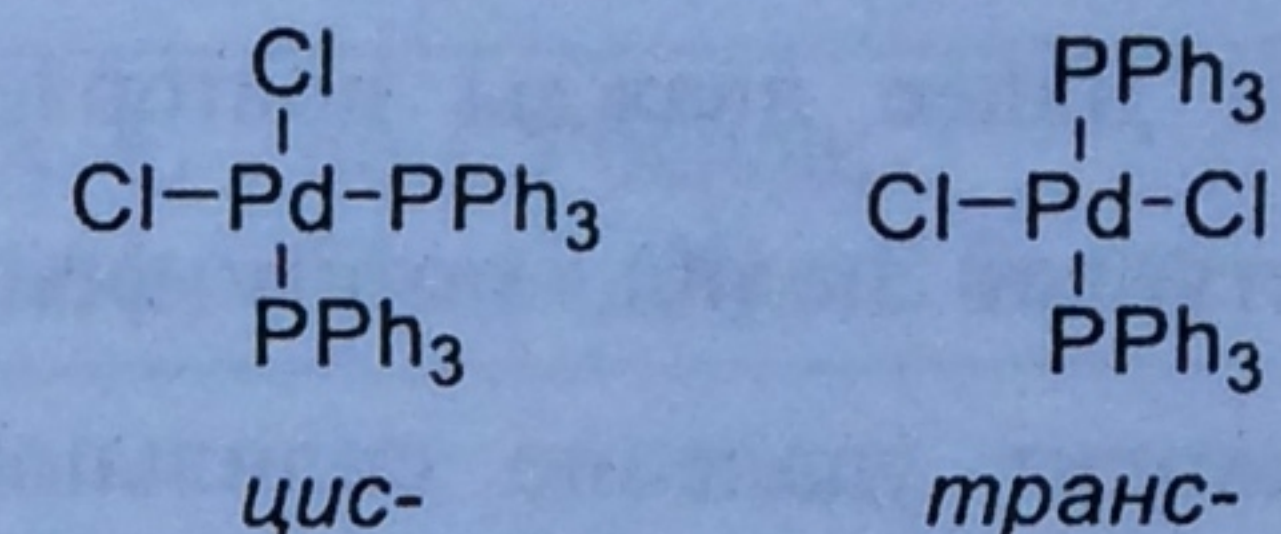
**Система оценивания:**

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

**Решение задачи 3 (Плодухин А.Ю.)**

1. Определим галогенид **Q**. Его формулу можно представить, как  $\text{MeHal}_n$ , где  $n=1,2,3...$  Зная массовую долю металла, её можно выразить, используя приведенную ниже формулу:  $0.6001 = \frac{M(\text{Me})}{M(\text{Me})+n \cdot M(\text{Hal})}$ . Отсюда получаем:  $0.6001 \cdot n \cdot M(\text{Hal}) = 0.3999 M(\text{Me})$ . Решая это соотношение, приходим к выводу, что  $n = 2$ , Hal – хлор ( $M = 35.453$ ), а металл – палладий ( $M = 106.42$ ). Тогда молекулярная масса соли **Z** равна  $106.42 \cdot n / 0.3617 = 294.2 \cdot n$  г/моль, где  $n$  – число атомов палладия в **Z**. При совместной кристаллизации  $\text{PdCl}_2$  и другого хлорида образуется комплексная соль типа  $\text{M}_m\text{Pd}_n\text{Cl}_p$ . При  $n = 1$  на  $m$  атомов второго металла и  $p$  атомов хлора приходится примерно 187.8 г/моль. Единственно возможным решением является  $p = 4, m = 2$ , M – натрий, то есть **Z** –  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ . Молекулярная масса комплекса с трифенилфосфином ( $M \approx 262.3$ ) равна  $106.42 \cdot n / 0.1516 = 702 \cdot n$ . Эта масса соответствует комплексу  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ .

Комплексы палладия имеют квадратно-планарную геометрию. Для комплекса  $\text{PdL}^1_2\text{L}^2_2$  возможно два изомера с *цис*- и *транс*-расположением одинаковых лигандов.



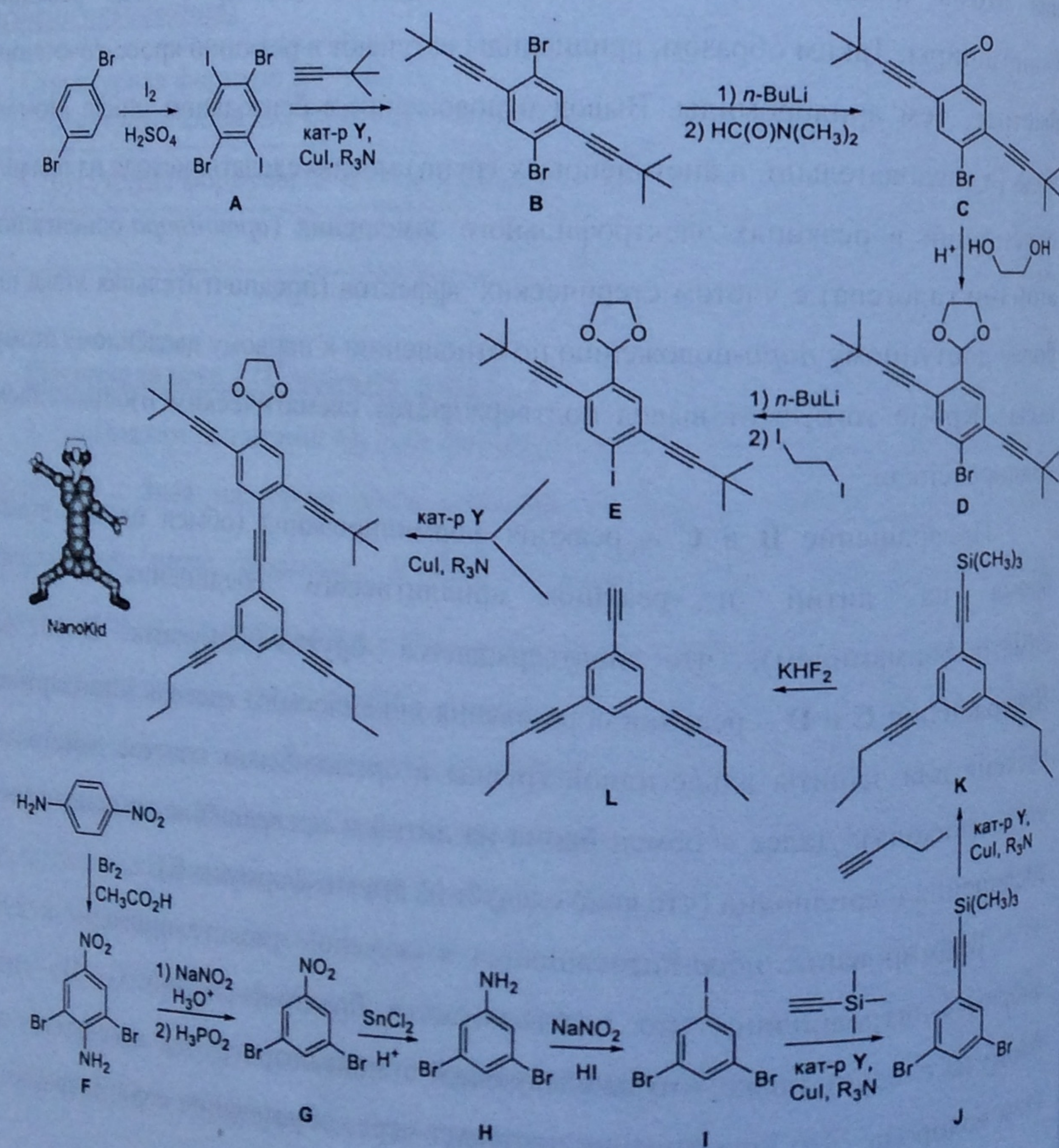
2. Первая стадия – иодирование *пара*-бромбензола ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$ ) приводит к **A**. Превращение **A** в **B** – реакция Соногаширы. Соединение **B** имеет брутто-формулу  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{Br}_2$ . Отсюда можно сделать вывод, что соединение **A** содержит два атома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

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

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



последующим замещением группы  $-N_2^+$  на гидрид-ион из фосфорноватистой кислоты. При обработке нитробензола **G** хлоридом олова(II) происходит его восстановление до анилина **H**, который через диазониевую соль превращали в соответствующий иодид. Далее дважды повторяется реакция Соногаширы. Вначале в реакцию вступает иодид, потом фрагменты арилбромида. Под действием  $KHF_2$  происходит удаление силильной группы с образованием углеводорода **L**, чья брутто-формула соответствует тризамещённому бензольному циклу, содержащему два фрагмента пентина ( $C_5H_7$ ) и один этинила ( $C_2H$ ). Синтез «нанорёбёнка» завершает соединение его «верхней» и «нижней» половинок с помощью реакции Соногаширы.



### Система оценивания:

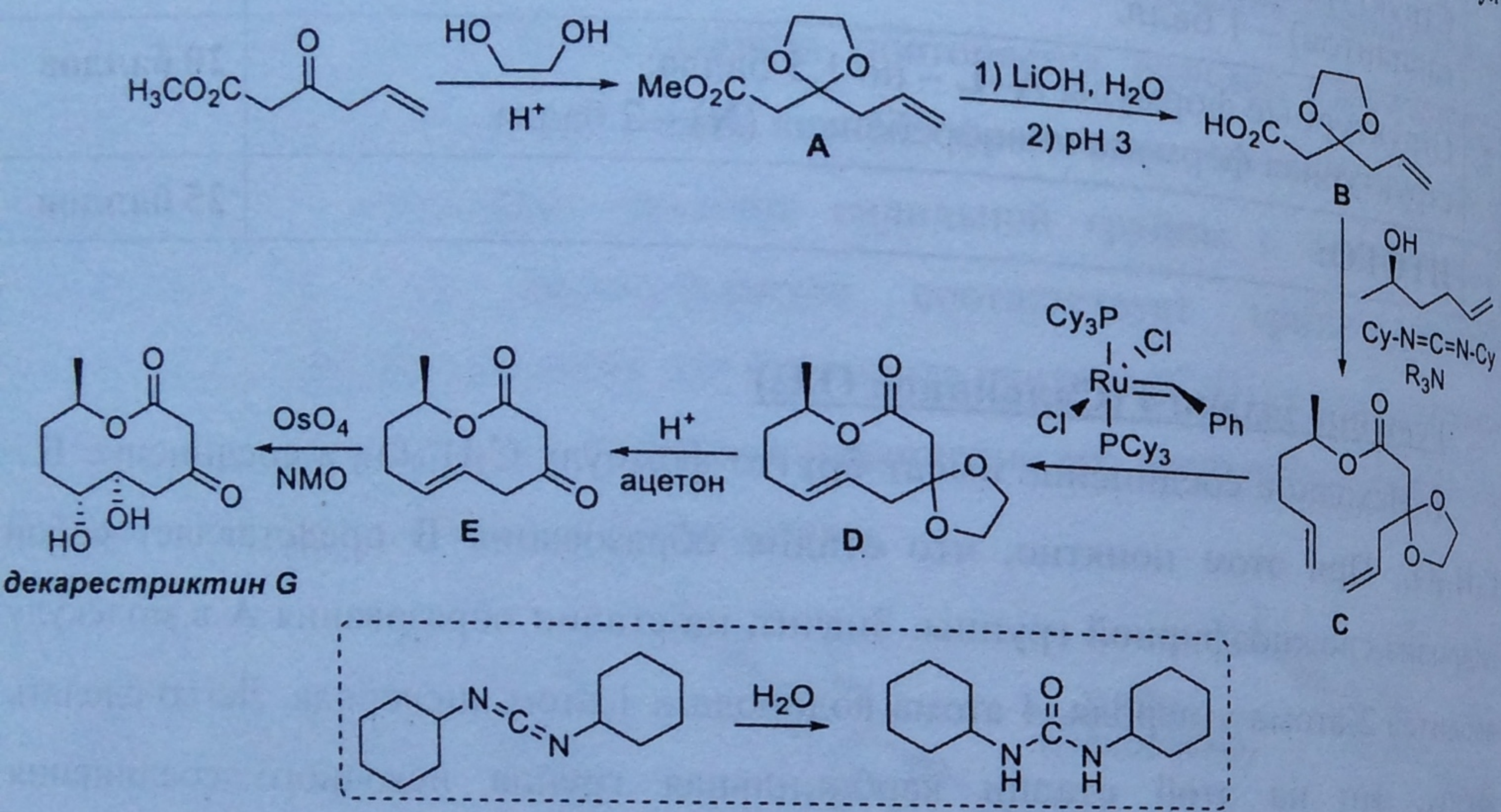
1.	Молекулярные формулы <b>Q, R, Y, Z</b> – по 1 баллу. Структурная формула комплекса <b>Y</b> (один из двух возможных вариантов) – 1 балл.	5 баллов
2.	Структурные формулы <b>A–L</b> – по 1.5 балла; структурная формула «нанорёбёнка» ( <b>N</b> ) – 2 балла	20 баллов
<b>ИТОГО:</b>		<b>25 баллов</b>

### Решение задачи 4 (Сальников О.Г.)

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

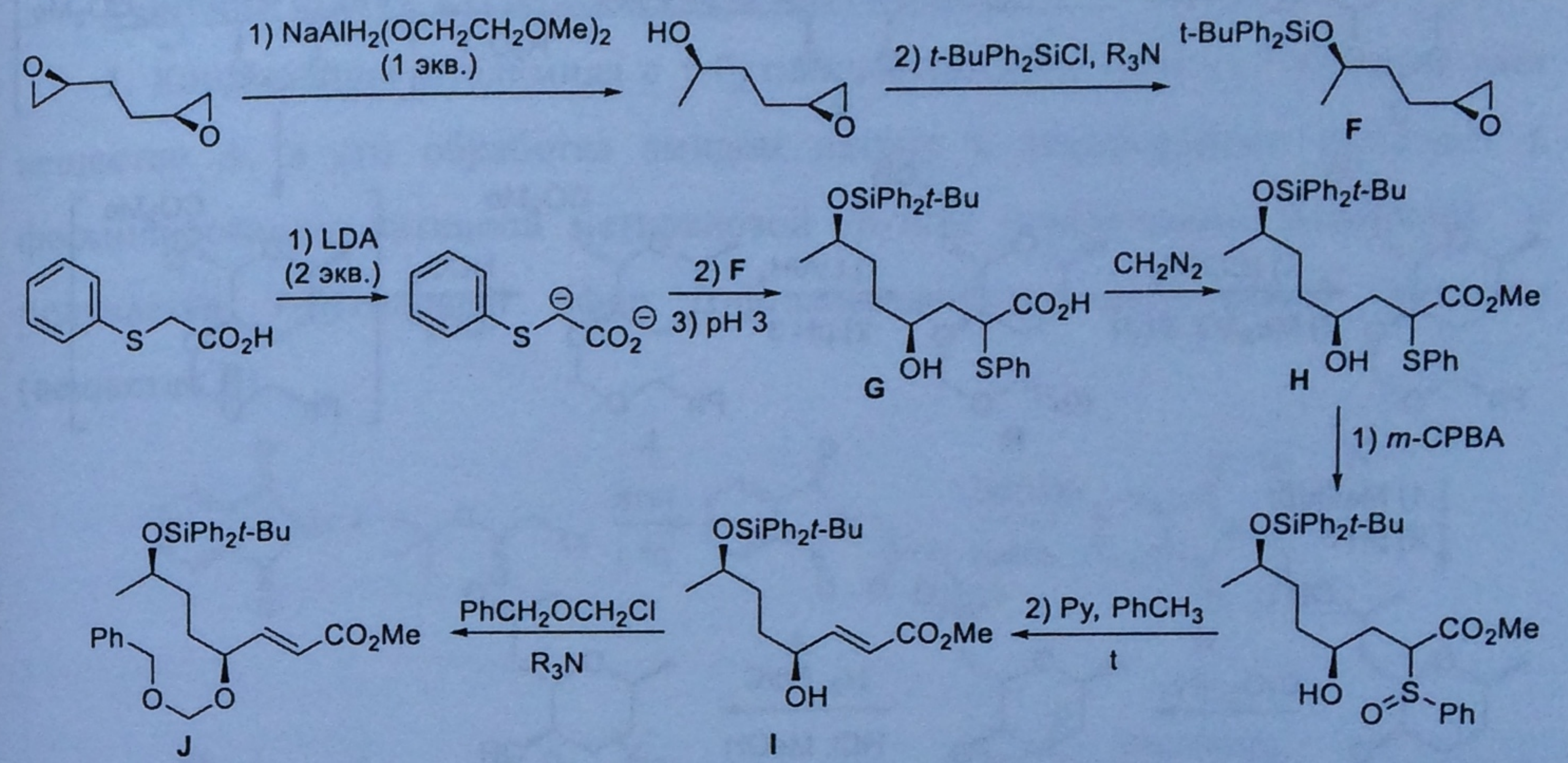


молекулы воды атом кислорода присоединяется к несущему положительный заряд атому углерода, а атомы водорода – к двум атомам азота, образуя дициклогексилмочевину.



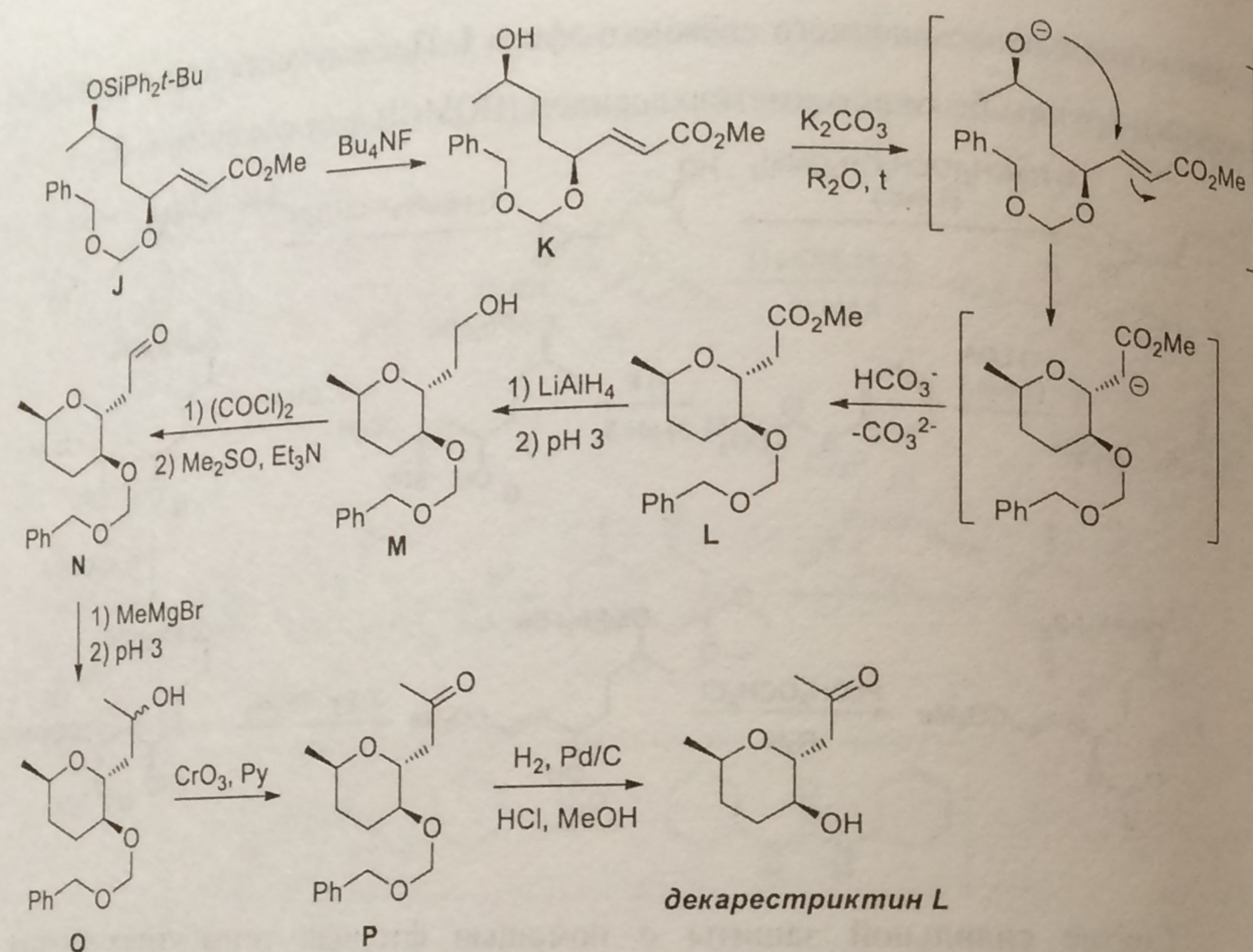
2. На первой стадии синтеза декарестриктина L на 1,2,5,6-диэпоксигексан действуют одним эквивалентом  $\text{NaAlH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2$  (торговые названия этого реагента Red-Al или Vitride). Это замещённый алюмогидрид, поэтому он должен обладать восстановительными свойствами. Он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

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



Снятие силильной защиты с помощью фторида тетрабутиламмония позволяет получить спирт K, который при действии основания вступает во внутримолекулярную реакцию присоединения по Михаэлю. При этом образуется второй цикл (первый – бензольное кольцо). На следующей стадии сложноэфирную группу восстанавливают алюмогидридом лития. Образующийся при этом первичный спирт M окисляют по Сверну. Затем из альдегида N присоединением метилмагнийбромида получают вторичный спирт O, окисление которого системой  $\text{CrO}_3$ -пиридин даёт кетон P. На последней стадии синтеза снимают защитную группу восстановлением водородом на палладиевом катализаторе в кислой среде (водород восстанавливает бензильную группу до толуола и спирта, а кислота гидролизует образующийся при этом полуацеталь). Приведённая брутто-формула помогает дать правильный ответ.





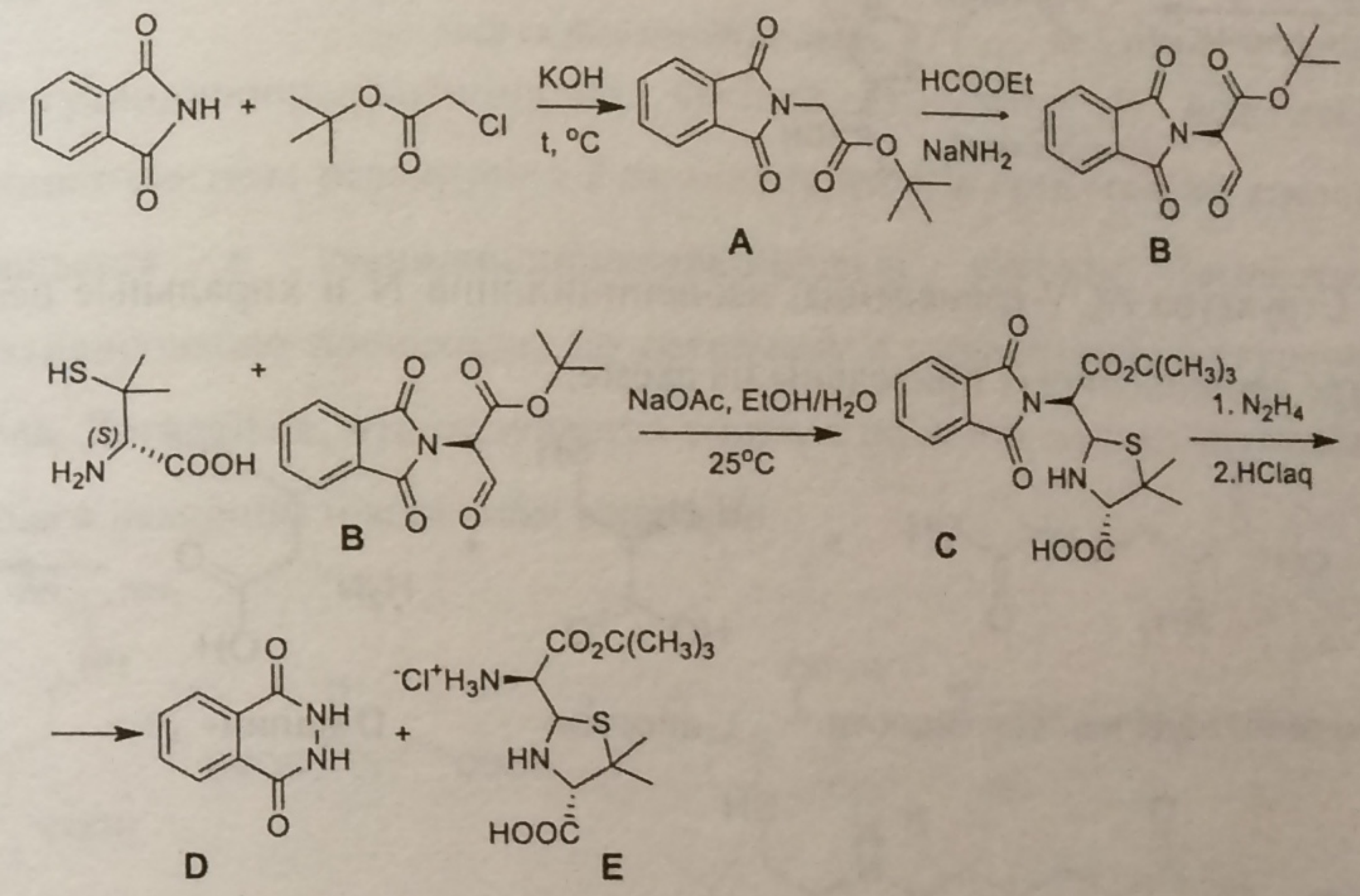
Система оценивания:

1.	Структурные формулы А–Е и декарестриктина G – по 1 баллу. Структурная формула продукта, образующегося из $Cu-N=C=N-Cu$ – 1 балл	7 баллов
2.	Структурные формулы F–P и декарестриктина L – по 1.5 балла	18 баллов
	<b>ИТОГО:</b>	<b>25 баллов</b>

**Химия и жизнь**

Решение задачи 1 (Родкина Н.В., Бачева А.В.)

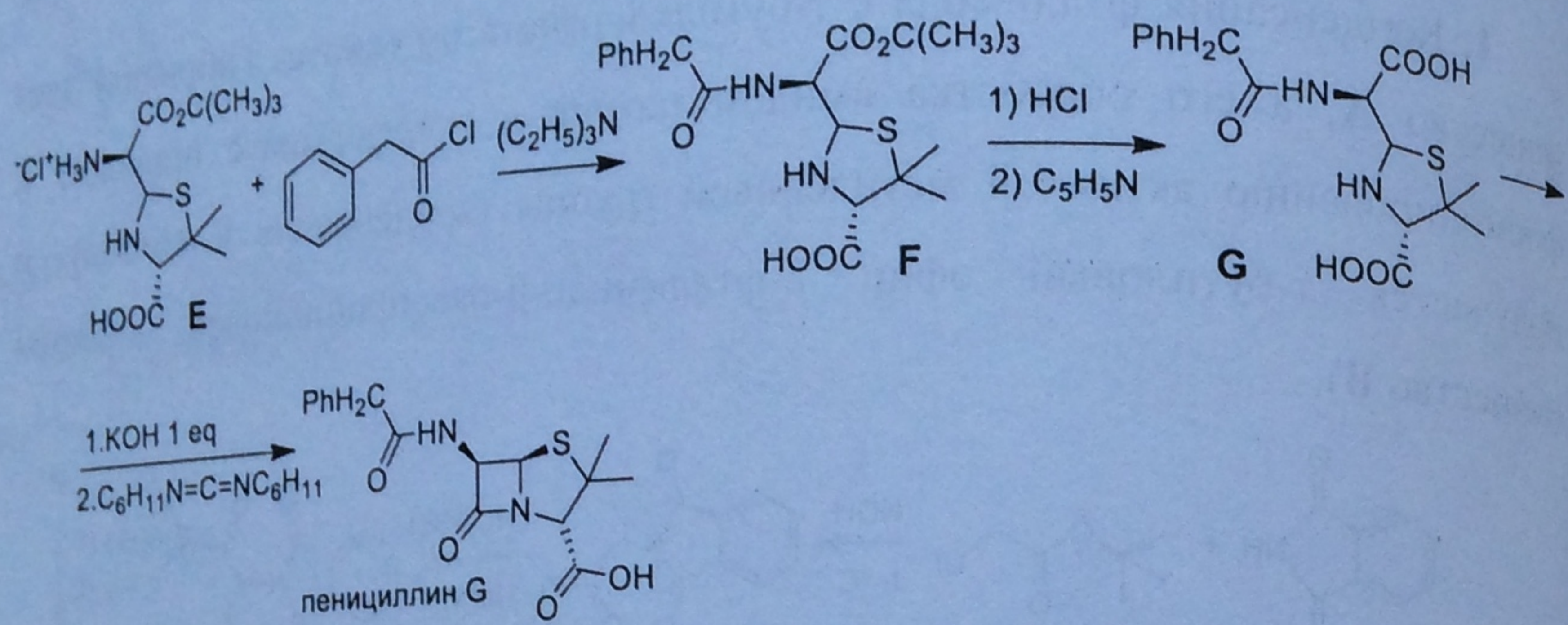
1. Конденсация фталимида с т-бутилхлорацетатом (синтез Габриэля) дает вещество А, а его обработка амидом натрия в этилформиате приводит к формилированию активной метиленовой группы (конденсация Кляйзена) и получается т-бутиловый эфир 2-фталимидо-β-оксипропионовой кислоты (вещество В).



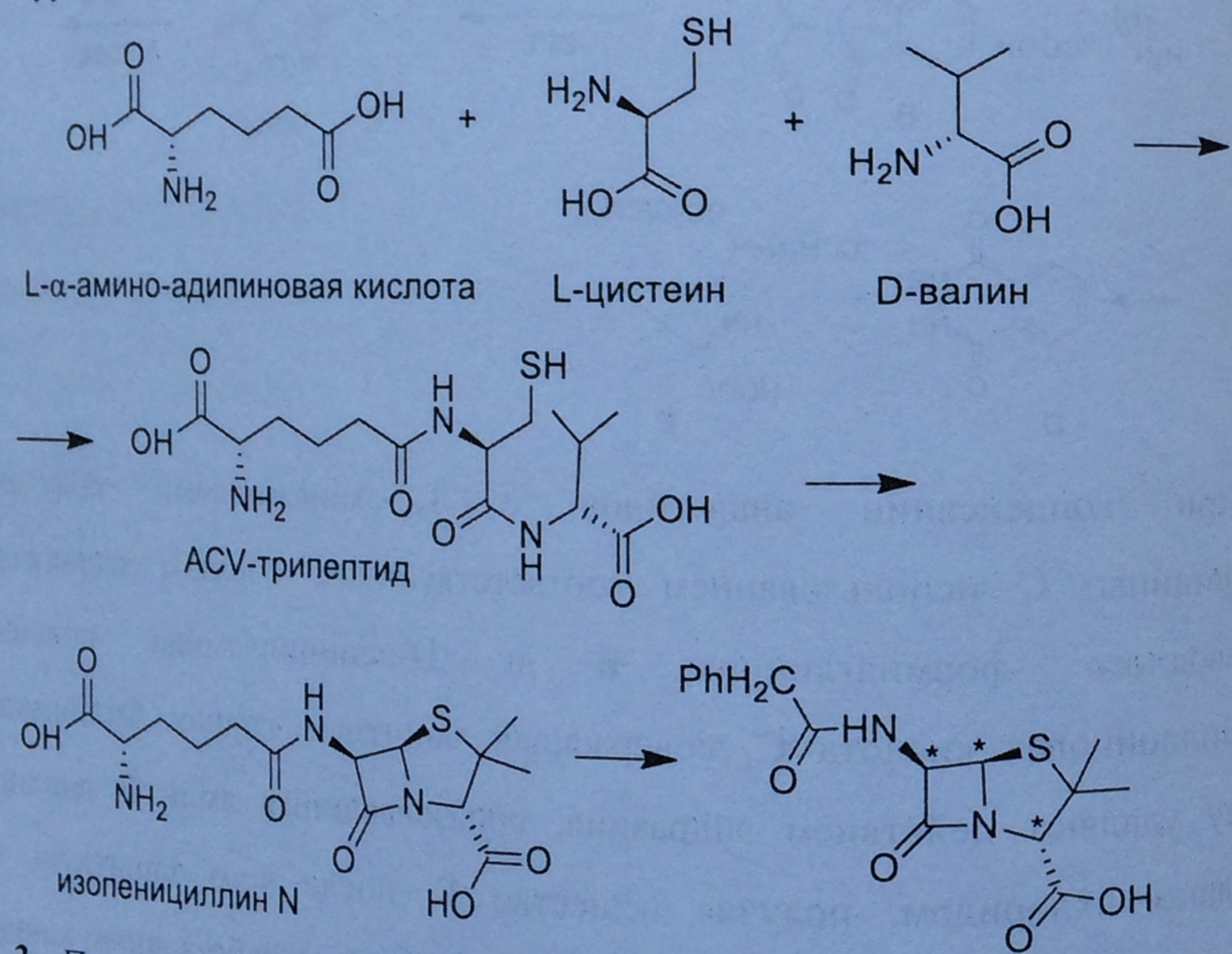
При конденсации альдегидов с 1,2-аминотиолами получаются тиазолидины. С использованием соответствующим образом защищенного производного формилглицина В и D-пеницилламина получается пенициллоиновая кислота С, содержащая защитную группу. Фталимидную группу удаляют действием гидразина, образовавшийся амин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



лактамного цикла при действии дициклогексилкарбодиимида с образованием пенициллина G.



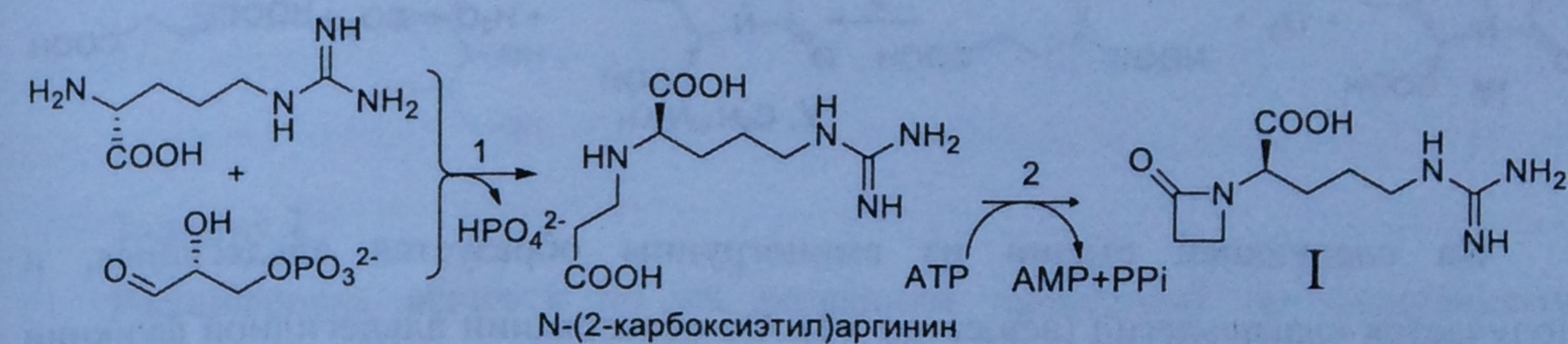
2. Структура ACV-трипептида, изопенициллина N и хиральные центры в структуре пенициллина G приведены на схеме:



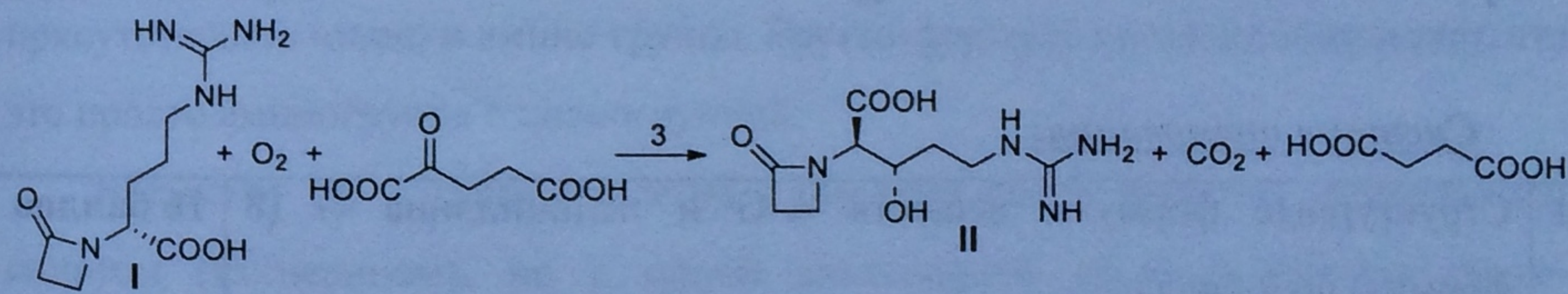
3. Поскольку этот атом должен атаковать гидролизуемую связь, это нуклеофил. Лучший нуклеофил входящий в состав аминокислот -ОН группа серина или треонина, то есть атом - кислород. -SH группа цистеина тоже может принимать участие в гидролизе, тогда атом - сера. Принимаются оба ответа.

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

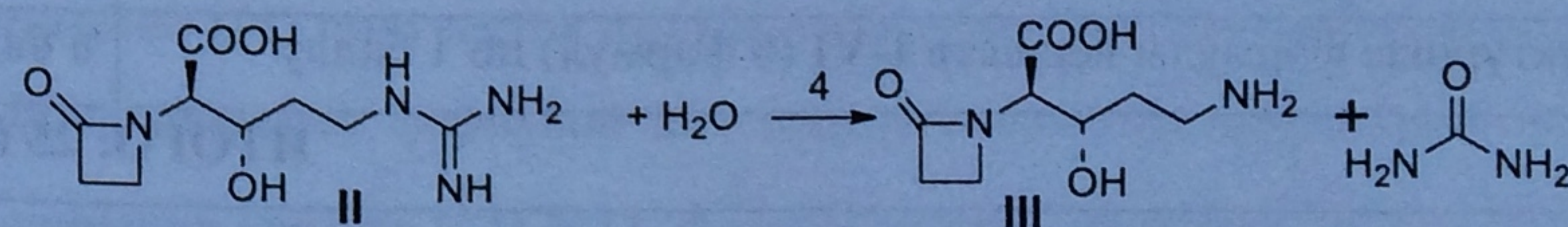
аргинин, в котором на следующей стадии образуется внутренний амид, или другими словами,  $\beta$ -лактамный цикл, под действием синтетазы (вещество I). Фермент в данном случае формально отнимает воду, используя ее для гидролиза АТФ.



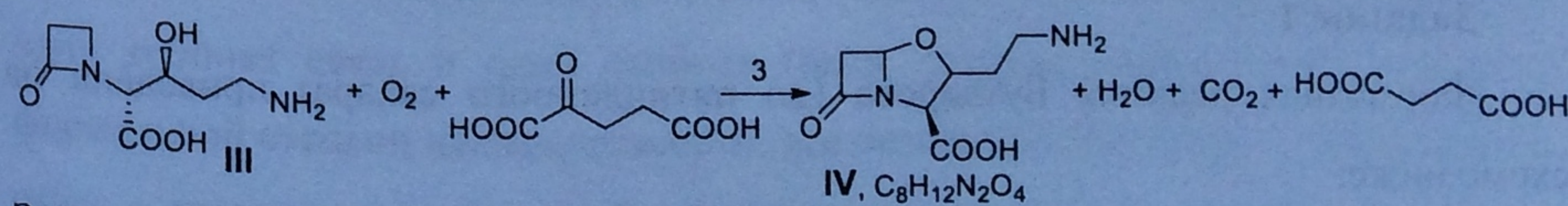
Дезоксигуанидинопроклаваминовая кислота (вещество I) под действием клаваминат-синтазы реагирует с 2-кетоглутаратом в присутствии кислорода, и превращается в гуанидинопроклаваминовую кислоту (вещество II). Гидроксилирование происходит по соседнему с карбоксильной группой атому углерода. Догадаться, что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



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



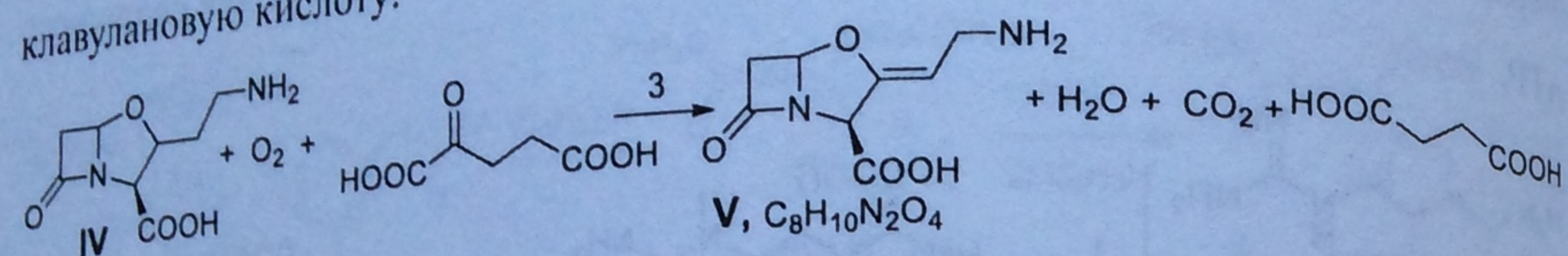
Далее проклаваминовая кислота окисляется с замыканием второго цикла и образованием дигидропроклаваминовой кислоты (вещество IV)



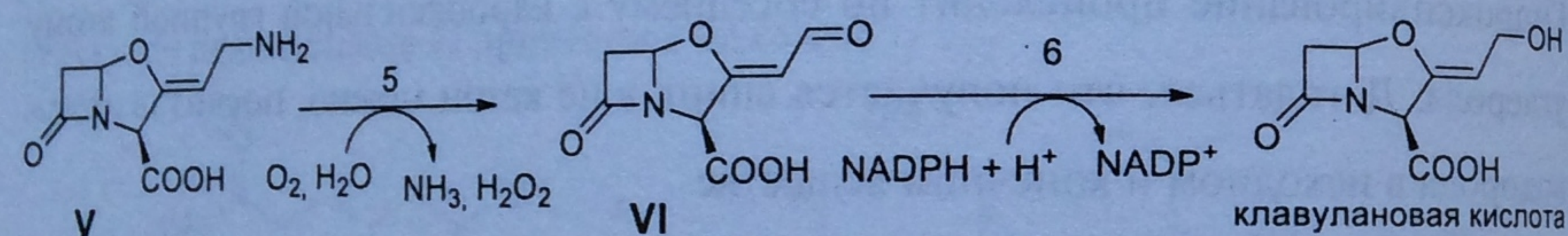
Затем образуется клаваминовая кислота (вещество V), сравнив состав веществ



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



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



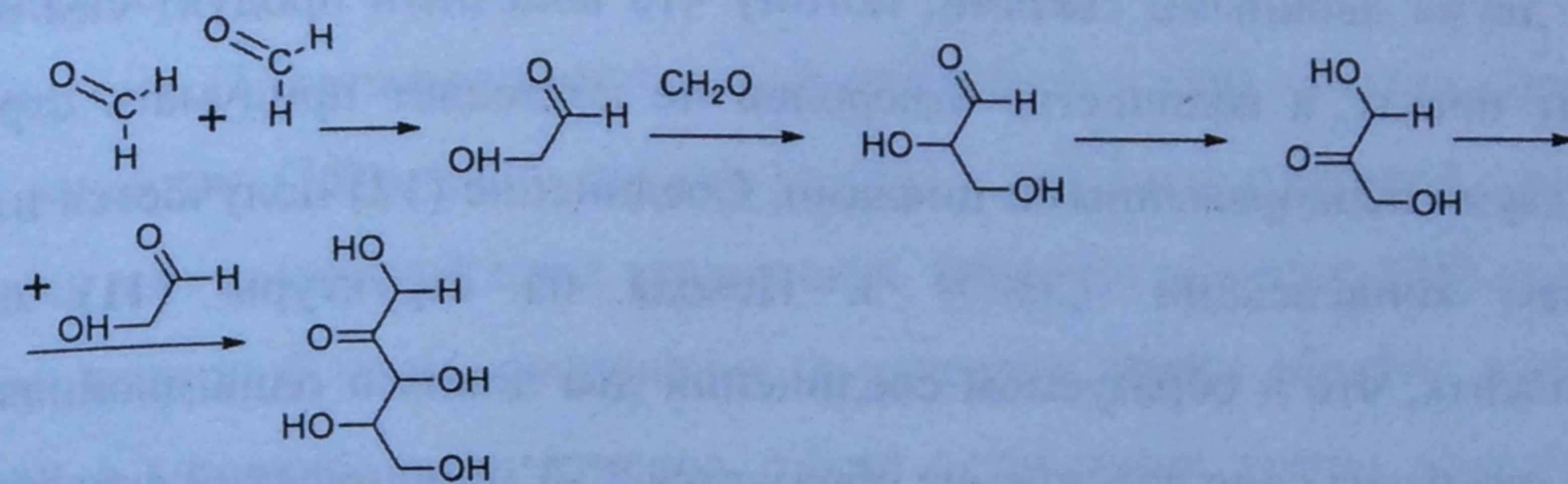
**Система оценивания:**

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

**Решение задачи 2 (Дихтяр Ю.Ю.)**

**Задание 1**

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



**Задание 2**

Расшифровка веществ по их названиям происходит по следующему принципу:

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

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

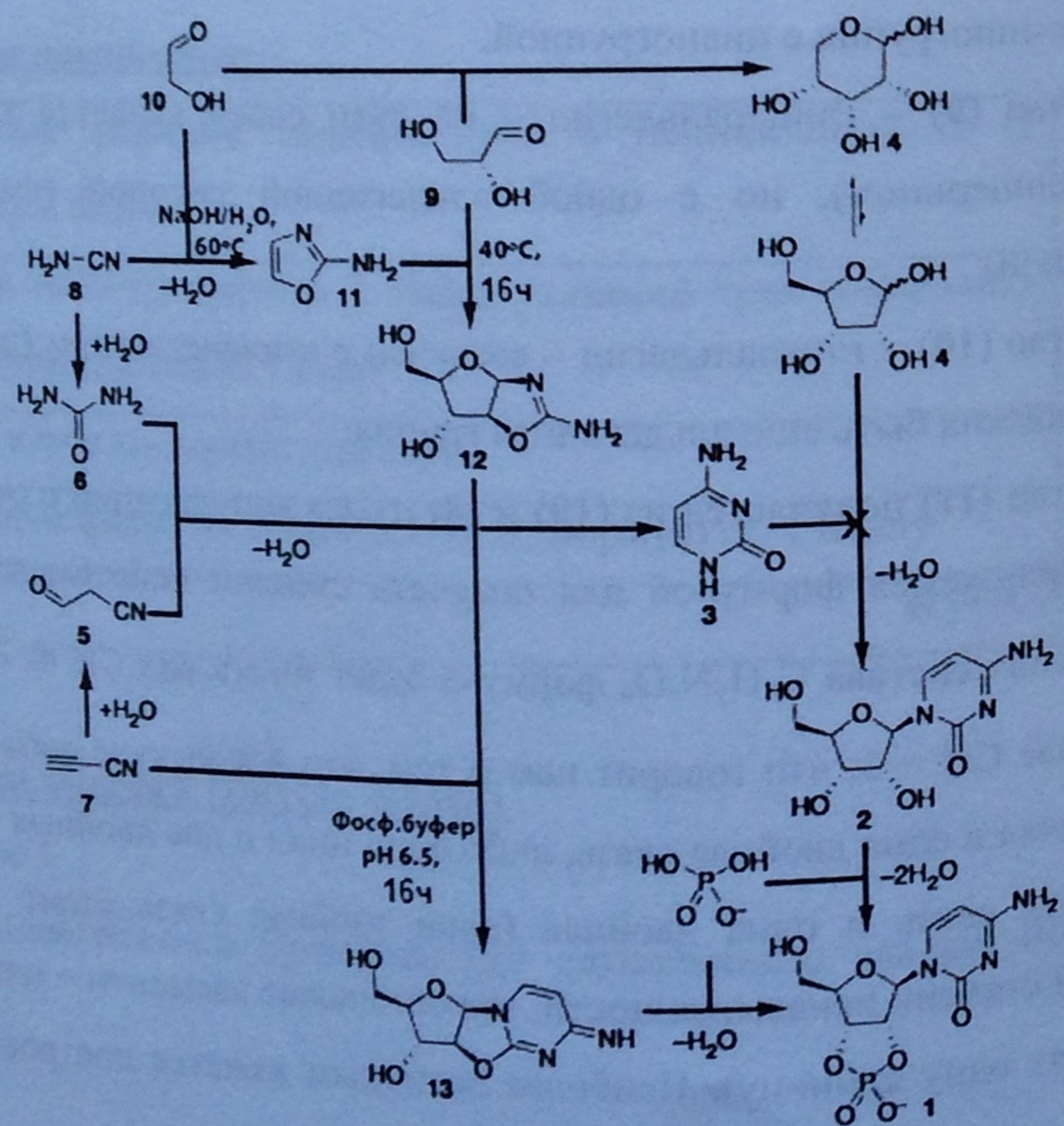
Вещество (9) – глицеральдегид – по сути своей является трехатомным спиртом (глицерином), но с одной альдегидной группой (вместо одной гидроксильной).

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

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

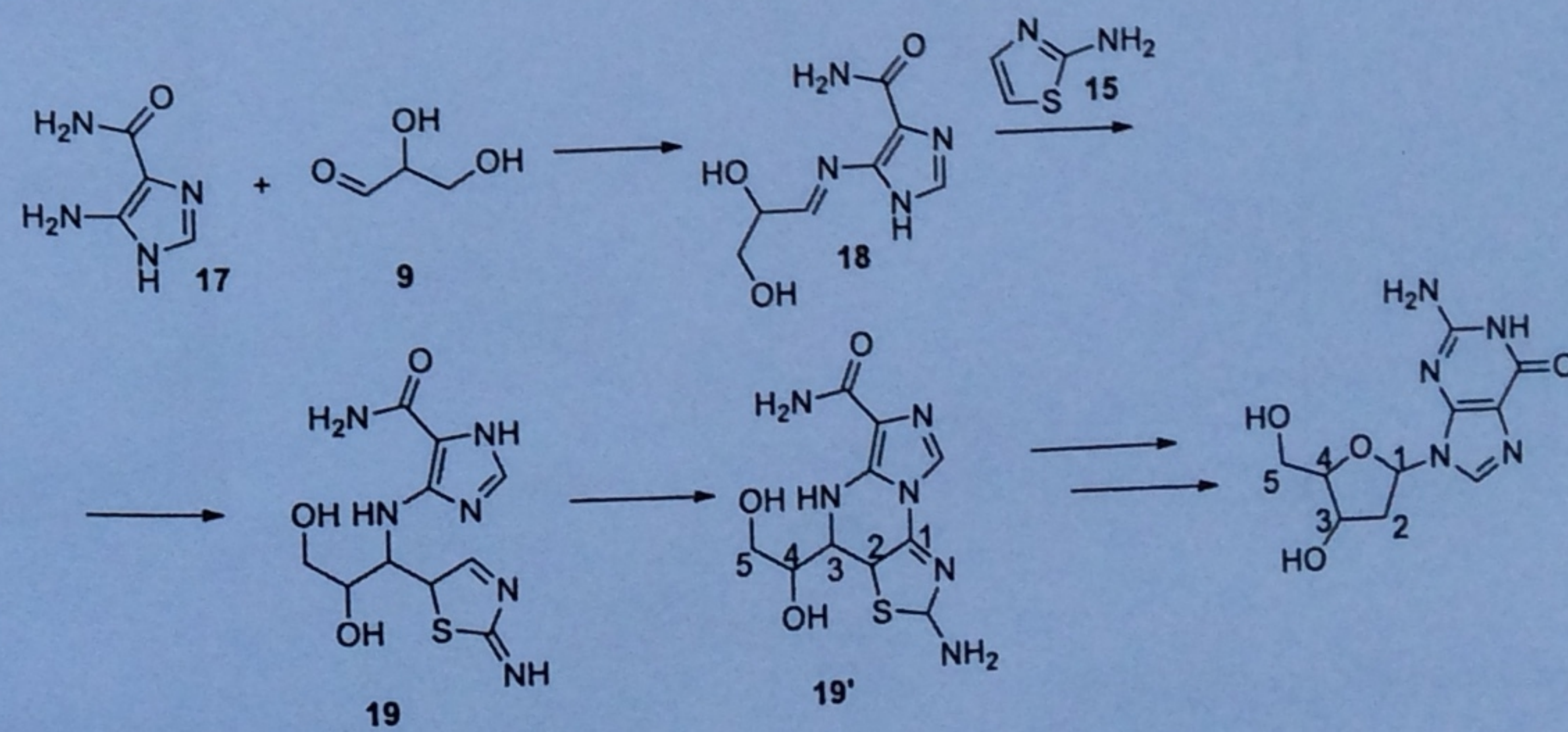
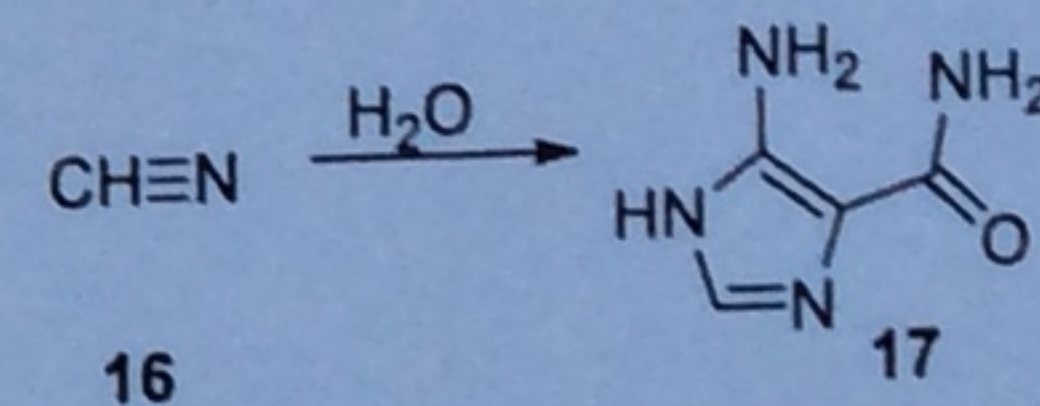
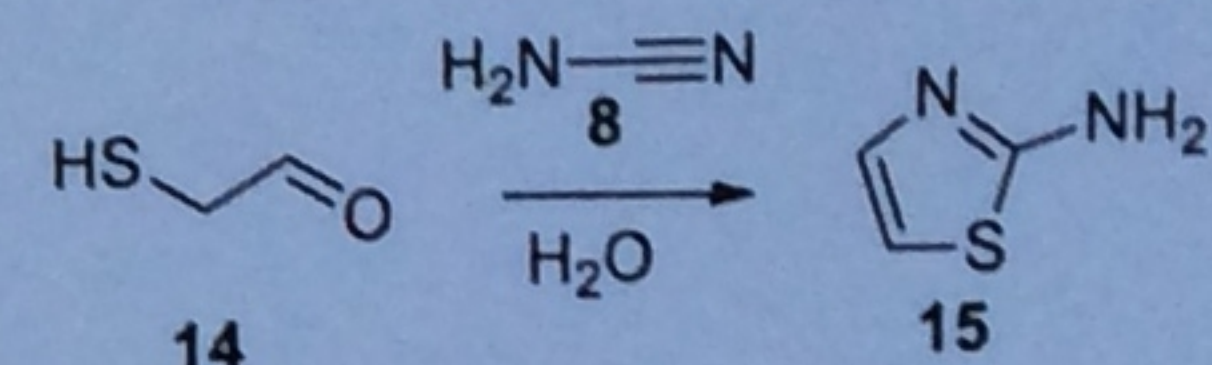


цикла с двумя двойными связями, потому что конечный продукт сам по себе содержит циклы, а количество углеродов не позволяет придумать структуру сразу с двумя ненатянутыми циклами. Соединение (12) получается из (11) и (9) путем конденсации.  $CH = 3$ . Исходя из структуры (11) логично предположить, что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



### Задание 3

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



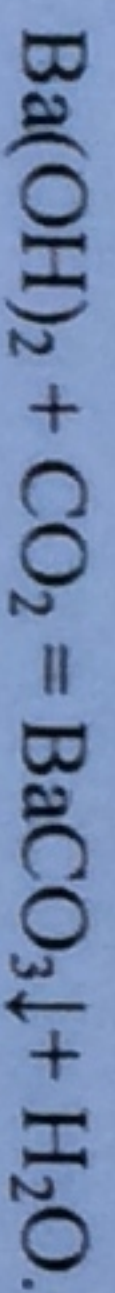


Физическая химия  
Решение задачи 1 (Гулевич Д.)

1-2. По уравнению Менделеева-Клапейрона

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

Так как разложено полностью 100 г вещества А, значит  $\Delta m$  на II стадии процесса – это масса Y. Тогда  $M(Y_A) = 19.2/0.68 = 28.2 \approx 28$  г/моль, следовательно, Y – CO. Можно рассчитать молярную массу А:  $M(A) = 28 \cdot 0/0.192 = 146$  г/моль. Тогда  $M(Z_A) = 146 \cdot 0.301 = 44$  г/моль. Следовательно Z – CO<sub>2</sub>. Этот вывод согласуется с тем фактом, что Z поглощается раствором Ba(OH)<sub>2</sub> с образованием осадка:



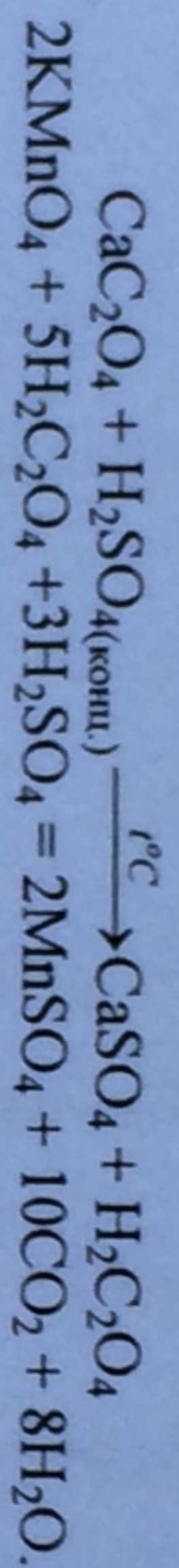
Поскольку X отщепляется при температурах 150 – 200 °С, можно предположить, что X – H<sub>2</sub>O. Судя по последовательности отщепления H<sub>2</sub>O, CO и CO<sub>2</sub>, предполагаем, что А – гидрат оксалата металла MeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O. Тогда Ca – MeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Da – MeCO<sub>3</sub>, Ea – MeO.

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

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

Тогда А – это СаС<sub>2</sub>О<sub>4</sub>·Н<sub>2</sub>О, Са – СаС<sub>2</sub>О<sub>4</sub>, Da – СаСО<sub>3</sub>, Ea – СаО.

Этот вывод подтверждается данными титрования:



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

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

Потери массы (a) на первой стадии за счет отщепления воды составят:  $a = (18/146) \cdot 100 \% = 12.3 \%.$

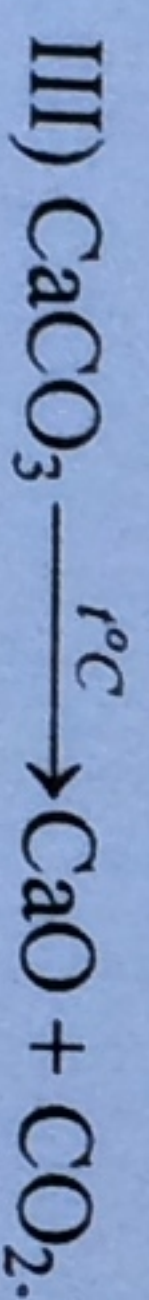
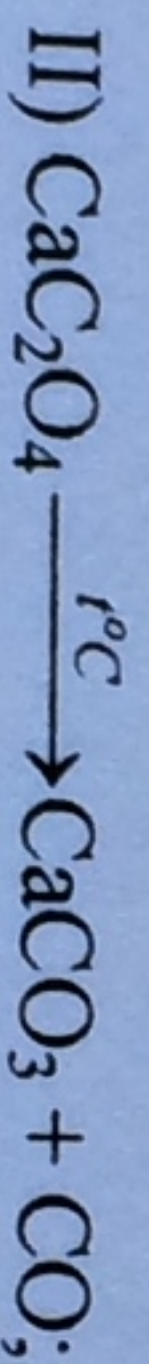
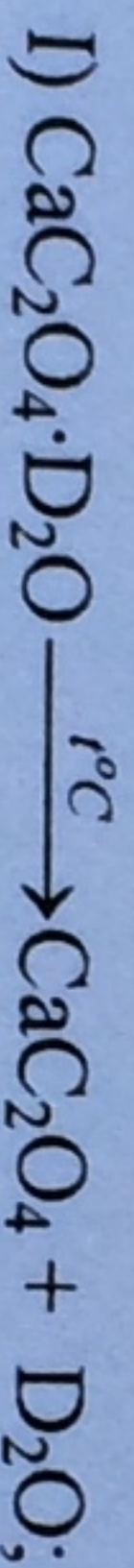
3. Исходя из одинаковых величин тепловых эффектов и близких значений  $\Delta m$  на стадиях II и III, можно сделать вывод, что С<sub>в</sub> – это тоже оксалат кальция. Потеря массы при отщеплении X<sub>в</sub> равна:  $a + 1.2 \% = 12.3 + 1.2 = 13.5 \%.$  Таким образом,

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

Отсюда  $M(X_B) = 20$  г/моль. Значит, X<sub>в</sub> – это D<sub>2</sub>O, тогда B – это СаС<sub>2</sub>О<sub>4</sub>·D<sub>2</sub>О.

Итого: А – это СаС<sub>2</sub>О<sub>4</sub>·Н<sub>2</sub>О, B – СаС<sub>2</sub>О<sub>4</sub>·D<sub>2</sub>О, Са и С<sub>в</sub> – СаС<sub>2</sub>О<sub>4</sub>, Da и D<sub>в</sub> – СаСО<sub>3</sub>, Ea и E<sub>в</sub> – СаО, X<sub>а</sub> – Н<sub>2</sub>О, X<sub>в</sub> – D<sub>2</sub>О, Y<sub>а</sub> и Y<sub>в</sub> – СО, Z<sub>а</sub> и Z<sub>в</sub> – СО<sub>2</sub>.

4.



5.

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

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

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

Система оценок

1	Формозная реакция
2	Вещества 7 – 1 Вещества 2 – 6
3	Вещества 14-1 Вещество 19' – Правильная ну

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

Тогда масса исследуемой навески  $m = 5.05 \cdot 10^{-3} \cdot M(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 0.6464$  г, что меньше массы вещества А, взятой для титрования на  $0.7373 - 0.6464 = 0.0909$  г.  $0.0909/18 = 5.05 \cdot 10^{-3}$ , значит  $n = 1$ , тогда А – это СаС<sub>2</sub>О<sub>4</sub>·Н<sub>2</sub>О. Потеря массы (a)



на первой стадии за счет удаления воды составит:  $a = (18/146) \cdot 100\% = 12.3\%$ .  
 3. Исходя из одинаковых значений  $\Delta m$  и величин тепловых эффектов на стадиях II и III, можно сделать вывод, что **B** – это тоже оксалат кальция.  
 Установим  $X_B$ :  $12.3 + 1.3 = 13.6\%$ .

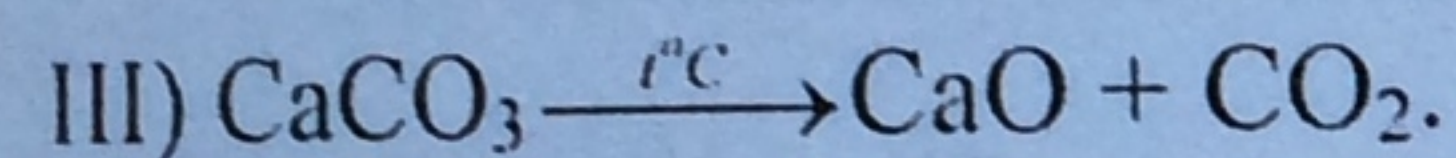
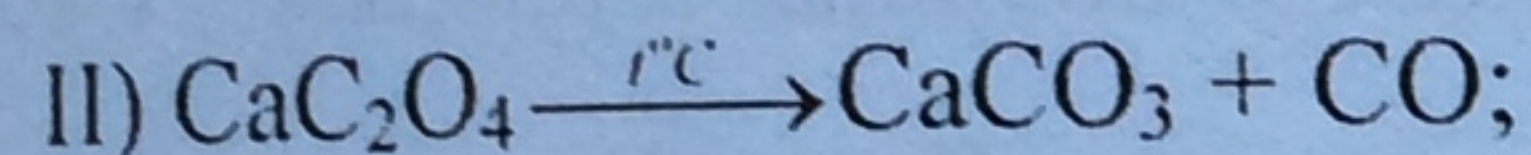
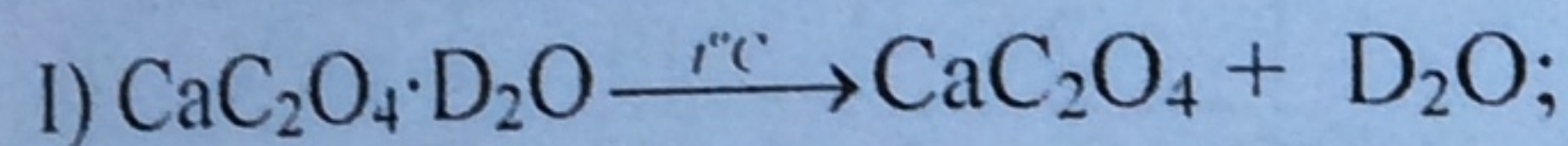
Таким образом,

$$\frac{M(X_B)}{M(X_B) + M(CaC_2O_4)} = 0.136.$$

Отсюда  $M(X_B) = 20.1 \approx 20$  г/моль. Значит,  $X_B$  – это  $D_2O$ , тогда **B** – это  $CaC_2O_4 \cdot D_2O$ .

Итого: **A** – это  $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ , **B** –  $CaC_2O_4 \cdot D_2O$ , **C<sub>A</sub>** и **C<sub>B</sub>** –  $CaC_2O_4$ , **D<sub>A</sub>** и **D<sub>B</sub>** –  $CaCO_3$ , **E<sub>A</sub>** и **E<sub>B</sub>** –  $CaO$ , **X<sub>A</sub>** –  $H_2O$ , **X<sub>B</sub>** –  $D_2O$ , **Y<sub>A</sub>** и **Y<sub>B</sub>** –  $CO$ , **Z<sub>A</sub>** и **Z<sub>B</sub>** –  $CO_2$ .

4.



5.

$$\Delta_f H^\circ_{298}(D_2O) = \Delta_r H^\circ_{298}(I) - \Delta_f H^\circ_{298}(CaC_2O_4) + \Delta_f H^\circ_{298}(CaC_2O_4 \cdot D_2O);$$

$$\Delta_f H^\circ_{298}(CaC_2O_4) = \Delta_f H^\circ_{298}(CaCO_3) + \Delta_f H^\circ_{298}(CO) - \Delta_r H^\circ_{298}(II);$$

$$\Delta_f H^\circ_{298}(CaCO_3) = \Delta_f H^\circ_{298}(CaO) + \Delta_f H^\circ_{298}(CO_2) - \Delta_r H^\circ_{298}(III).$$

Тогда

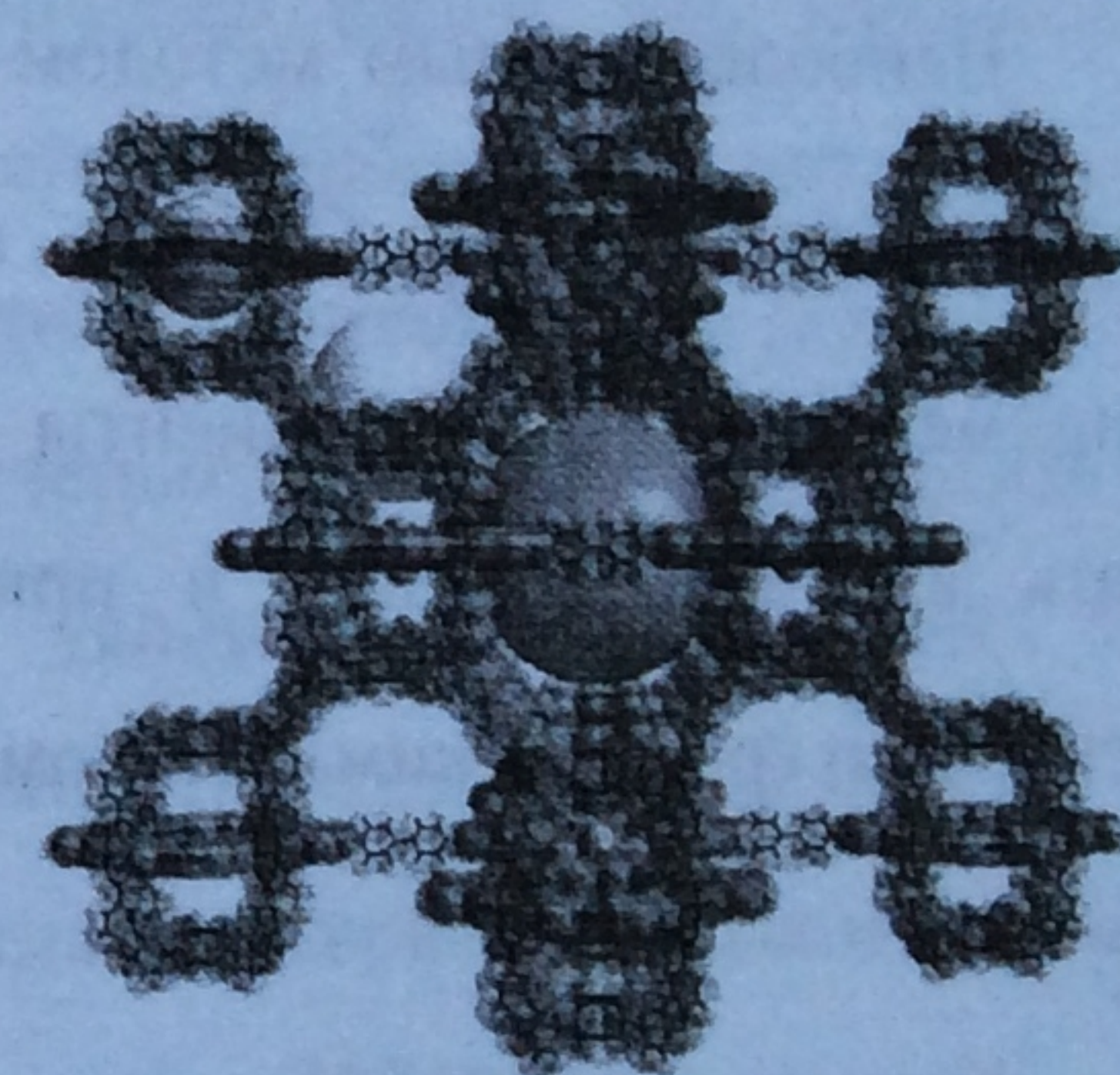
$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ_{298}(D_2O) &= \Delta_r H^\circ_{298}(I) - [\Delta_f H^\circ_{298}(CaO) + \Delta_f H^\circ_{298}(CO_2) - \Delta_r H^\circ_{298}(III) + \\ &\Delta_f H^\circ_{298}(CO) - \Delta_r H^\circ_{298}(II)] + \Delta_f H^\circ_{298}(CaC_2O_4 \cdot D_2O) = \\ &= 37.7 - (-635 + (-394) - 177 + (-111) - 35) + (-1685) = -295.3 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

### Система оценивания:

	Элементы решения	Оценка
1.	Определение неизвестных веществ: <b>X<sub>A</sub></b> – 2 балла (без расчета), <b>C<sub>A</sub></b> – 1 балл, <b>D<sub>A</sub></b> – 1.5 балла, <b>E<sub>A</sub></b> – 0.5 балла, <b>Y<sub>A</sub></b> – 1.5 балла, <b>Z<sub>A</sub></b> – 1 балл	7.5 баллов
2.	Определение <b>A</b> – 2 балла, уравнения реакций $2 \times 2$ балла	6 баллов
3.	Определение неизвестных веществ: <b>B</b> – 0.5 балла, <b>X<sub>B</sub></b> – 2.5 балла, <b>C<sub>B</sub></b> , <b>D<sub>B</sub></b> , <b>E<sub>B</sub></b> , <b>Y<sub>B</sub></b> , <b>Z<sub>B</sub></b> по 0.5 балла	5.5 баллов
4.	Уравнения реакций $3 \times 1$ балл	3 балла
5.	Расчет $\Delta_f H^\circ_{298}(X_B)$	3 балла
	<b>ИТОГО:</b>	<b>25 баллов</b>

### Решение задачи 2 (Зима А.М.)

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



Строение DUT-49

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

2. В элементарной ячейке **C** фрагменты **B** занимают вершины куба и середины его сторон. При этом каждый **B**, находящийся в вершине,



принадлежит одновременно восьми кубам, а В в середине грани – двум. Поэтому всего в элементарную ячейку войдет  $8 \cdot 0,125 + 6 \cdot 0,5 = 4$  фрагмента В.

3. Найдем, как связана молярная масса фрагмента В с плотностью DUT-49.

Получим, что  $\rho = \frac{m}{V} = \frac{M_B \cdot N}{a^3 \cdot N_A}$ , откуда  $M_B = \frac{\rho \cdot a^3 \cdot N_A}{N} = \frac{0,310 \cdot 1,01 \cdot 10^5 \cdot 10^{-24} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{4} =$

$4712,2 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$ . Из первого пункта решения видно, что фрагмент В описывается

формулой  $X_{12}L_6(\text{COO})_{24}$ , поэтому  $M(X) = \frac{4712,2 - 656,6 \cdot 6}{12} = 64,4 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$ . Полученное

значение занимает промежуточное положение между молярными массами цинка и меди. Голубая окраска кристаллов DUT-49, указанная в условии, позволяет сделать однозначный выбор в пользу меди  $X = \text{Cu}$ .

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

получим, что  $\frac{1}{a} = \frac{1}{a_{\text{max}}} \cdot \frac{K \cdot p + 1}{K \cdot p} = \frac{1}{a_{\text{max}} \cdot K} \cdot \frac{1}{p} + \frac{1}{a_{\text{max}}}$ .

Наиболее точным методом нахождения  $a_{\text{max}}$  будет построение графика зависимости  $\frac{1}{a}$  от  $\frac{1}{p}$ . Однако, можно воспользоваться и другим методом, например, найти коэффициенты по двум известным точкам (лучше при этом брать крайние значения в приведенной таблице). Найдем максимальную адсорбцию графическим методом. Для этого составим таблицу со значениями  $\frac{1}{a}$  и  $\frac{1}{p}$ :

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

Поскольку в условии указано, что эксперимент проводится при температуре кипения жидкого азота, то давление насыщенных паров азота будет равно 1 атм. Построение графика по пяти точкам позволяет получить коэффициент  $\frac{1}{a_{\text{max}}} = 0,0133 \frac{\text{г}}{\text{ммоль}}$  или  $a_{\text{max}} = 75,2 \frac{\text{ммоль}}{\text{г}}$ .

Из справочных данных к задаче видно, что для нахождения объема пор образца необходимо воспользоваться формулой  $V_{\text{пор}} = \frac{a_{\text{max}} M_D}{\rho_D}$ . Поэтому  $V_{\text{пор}} =$

$\frac{75,2 \cdot 10^{-3} \cdot 28}{0,808} = 2,61 \frac{\text{см}^3}{\text{г}}$ .

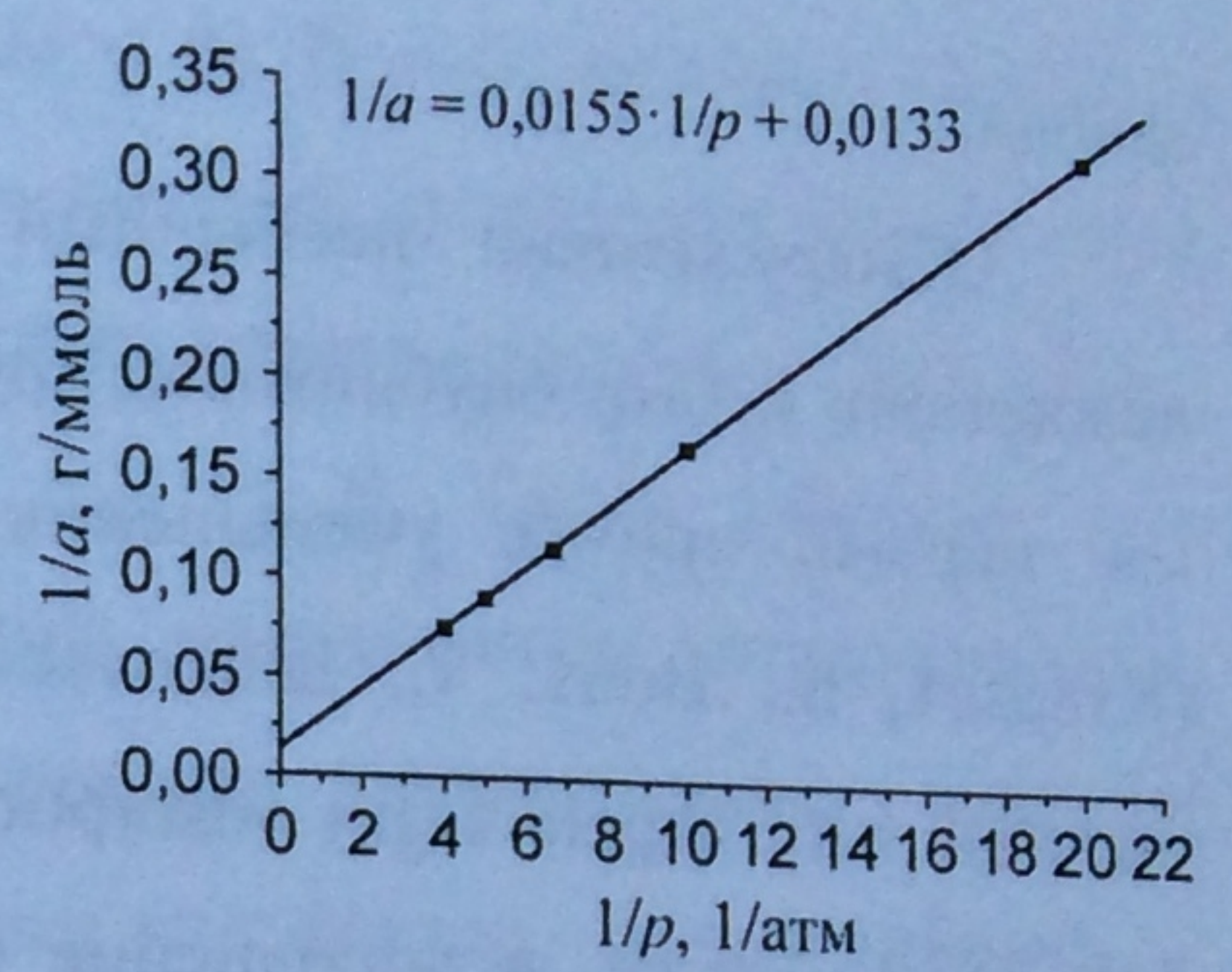
Рассчитаем площадь удельной поверхности каркаса DUT-49 по формуле  $S_{\text{уд.}} = N_A a_{\text{max}} S_0$ . Тогда  $S_{\text{уд.}} = 6,02 \cdot 10^{23} \cdot$

$75,2 \cdot 10^{-3} \cdot 0,162 \cdot 10^{-18} = 7330 \frac{\text{м}^2}{\text{г}}$ .

Среди пористых каркасов DUT-49 обладает одним из самых высоких значений удельной площади поверхности и относится к группе MOFs со значениями  $S_{\text{уд.}} > 5000 \frac{\text{м}^2}{\text{г}}$ . Для наглядного представления настолько больших значений площади поверхности DUT-49 можно сравнить эту величину, например, с площадью футбольного поля, которая составляет 7140 м<sup>2</sup>. Видно, что эти значения – величины одного порядка.

5. Из линеаризованного уравнения Ленгмюра видно, что увеличение давления метана должно приводить к росту его адсорбции. Однако значение адсорбции метана при 0,10 превышает соседние величины при 0,05 и 0,15. Именно этот факт и вызвал удивление ученых, позволив задуматься о приборной ошибке. Однако, поскольку в условии задачи сказано, что исследователи установили причину данного несоответствия и речь не идет об ошибке эксперимента, произведем расчет объема пор каркаса исходя из данных по адсорбции метана. В таком случае получим  $V_{\text{пор}} = \frac{31,9 \cdot 10^{-3} \cdot 16}{0,415} = 1,23 \frac{\text{см}^3}{\text{г}}$ , что существенно отличается от значения, полученного методом адсорбции азота ( $2,61 \frac{\text{см}^3}{\text{г}}$ ). До эксперимента предполагалось, что объем пор образца меняться не

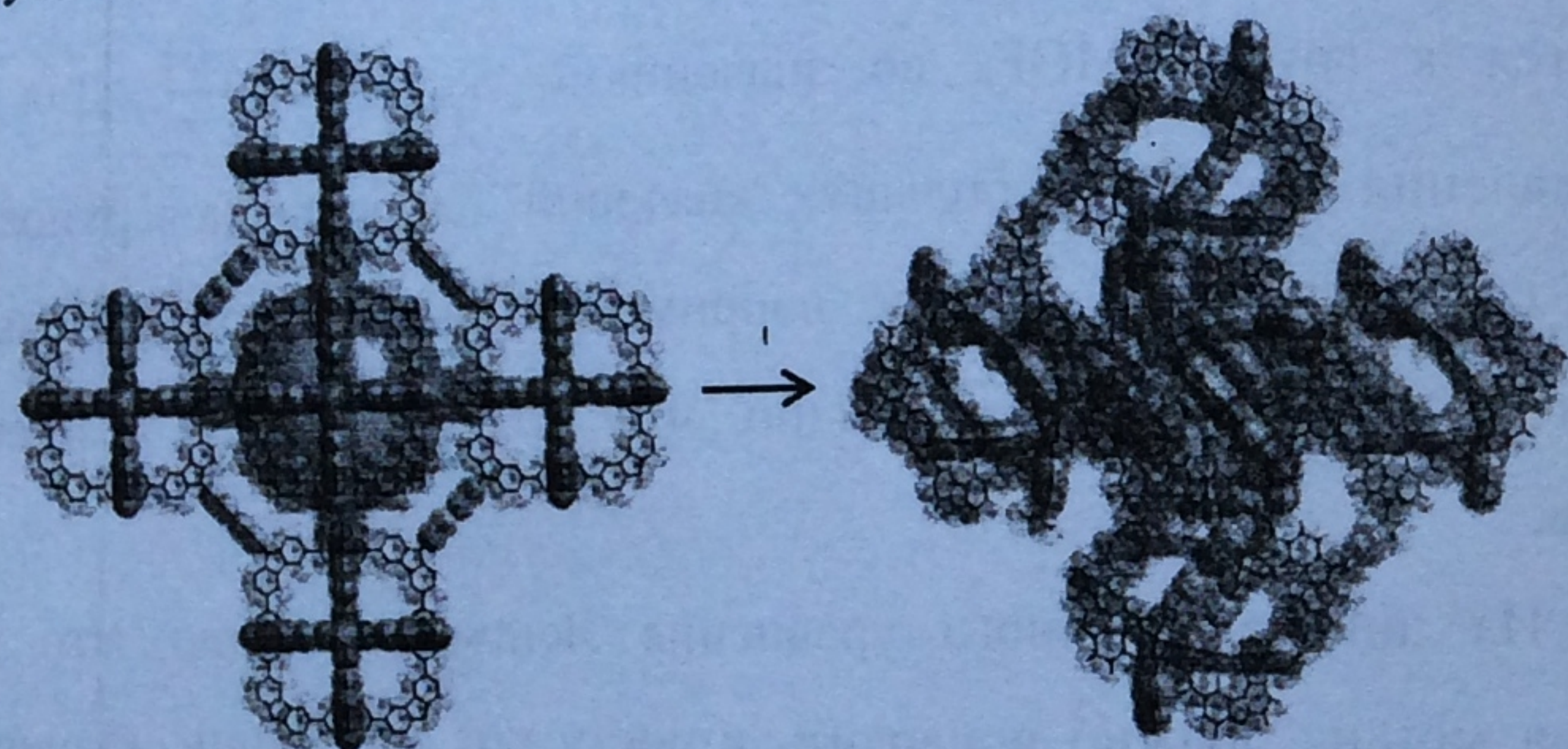
будет, и насыщение метаном произойдет при значениях  $a_{\text{max}} = \frac{2,61 \cdot 10^3 \cdot 0,415}{16} = 67,7 \frac{\text{ммоль}}{\text{г}}$ . Исследователи объяснили такое отличие в адсорбции метана изменением структуры материала DUT-49 с уменьшением суммарного объема пор образца (переход DUT-49<sub>ор</sub> в DUT-49<sub>сп</sub>), то есть DUT-49 относится к так называемым «дышащим» каркасам, о чем и свидетельствует заголовок условия





задачи.

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



Изменение структуры из DUT-49<sub>ор</sub> в DUT-49<sub>ср</sub>

Система оценивания

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

Решение задачи 3 (Карнаухов Т.М.)

1. Так как в задании спрашивается про самопроизвольную адсорбцию, то

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

2. Поскольку адсорбция – процесс экзотермический ( $\Delta_r H < 0$ ), то, согласно принципу Ле Шателье, адсорбция протекает в большей степени при понижении температуры.

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

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

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

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

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

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

4. Скорость реакции равна скорости образования продукта, т. е. CO<sub>2</sub>:  $V = k_3[ZO][ZCO]$ .

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



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

$$K_2 = \frac{[ZO]^2}{P_{O_2} \cdot [Z]^2}; [ZO] = \sqrt{K_2 P_{O_2}} [Z]$$

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

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

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

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

Таким образом, выражение для скорости реакции запишется как

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

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

5. Поскольку

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

а

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

то

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

то есть  $k_{эфф} = k_3 [Z]_0^2$ .

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

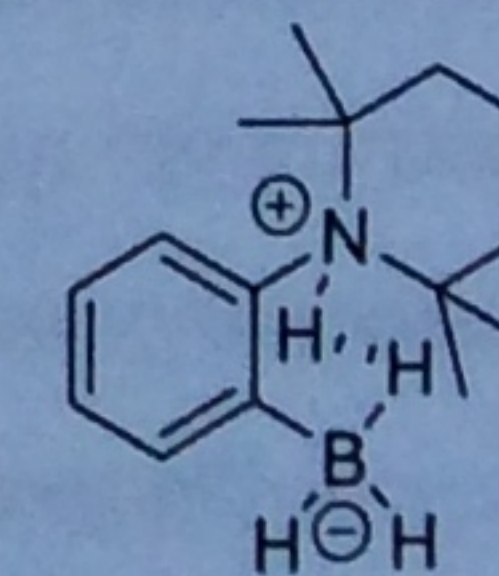
Примечание: Если липучка плохая, то процесс будет обратимым. Поэтому принимается и отрицательный, и положительный, но обоснованный ответ.

#### Система оценивания

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

#### Решение задачи 4 (Сальников О.Г.)

1. В структуре BorylCAT присутствуют пространственно близко расположенные атомы азота и бора. Азот имеет неподелённую пару (основание Льюиса), а бор – вакантную орбиталь (кислота Льюиса) (поэтому соединения такого типа также называют фрустрированными Льюисовскими парами). Оказавшись между кислотным и основным центрами, молекула водорода поляризуется и координируется одним атомом к азоту, а другим – к бору (хотя связь Н–Н при этом полностью не





разрывается). Вариант с разорванной связью Н-Н также засчитывается в качестве верного.

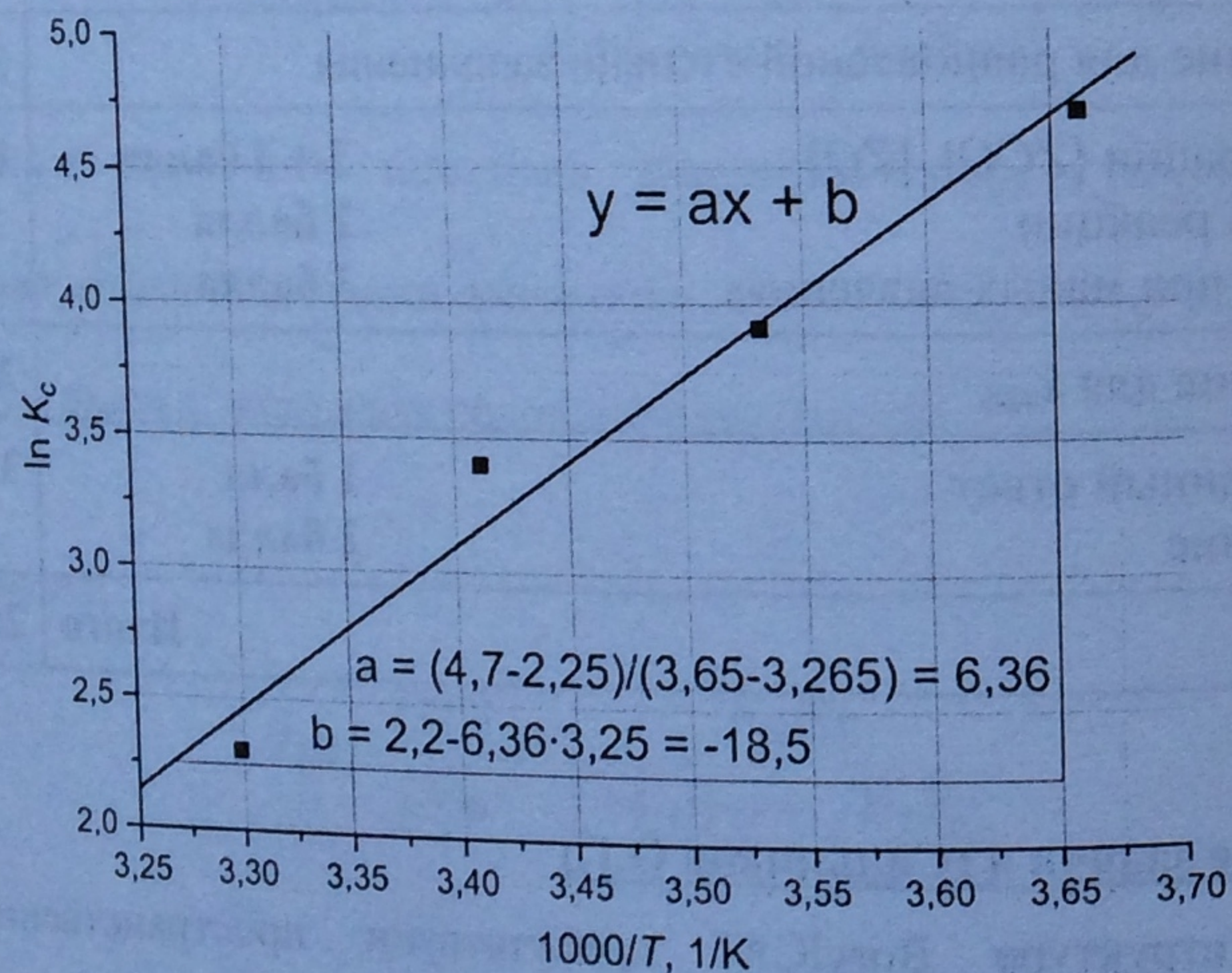
2. Так как в результате реакции из двух молекул получается одна, то энтропия реакции должна быть отрицательной ( $\Delta_r S^\circ < 0$ ). Так как при повышении температуры константа равновесия уменьшается (т.е. равновесия смещается влево), то реакция экзотермическая, то есть  $\Delta_r H^\circ < 0$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

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

$$-RT \cdot \ln K_c = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta_r S^\circ}{R} - \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

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



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

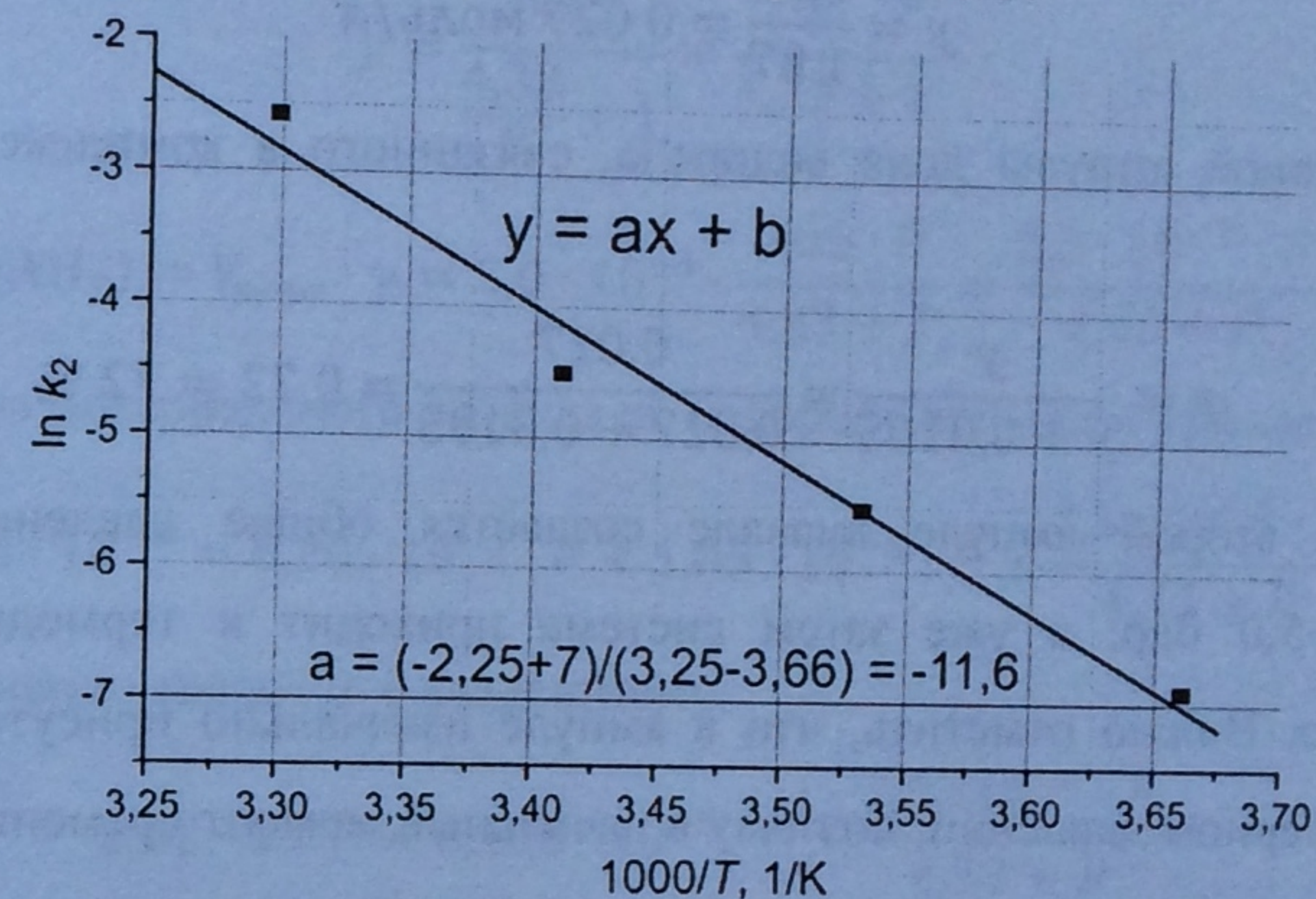
4. Энергию активации для диссоциации комплекса  $\text{VogylCAT}$  с водородом также можно найти либо графически, либо решая систему уравнений для двух

температур. В графическом методе вначале нужно преобразовать уравнение Аррениуса к линейному виду:

$$k = k_0 \cdot \exp(-E_a/RT)$$

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

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



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

5. В вопросе требуется найти время, через которое  $[\text{H}_2] = 1,01 \cdot [\text{H}_2]_\infty$ :

$$1,01[\text{H}_2]_\infty = [\text{H}_2]_\infty \cdot (1 + K_c \cdot e^{-(K_c+1) \cdot k_2 \cdot t})$$

$$0,01 = K_c \cdot e^{-(K_c+1) \cdot k_2 \cdot t}$$

$$t = \frac{\ln(100 \cdot K_c)}{(K_c + 1) \cdot k_2} = \frac{\ln(100 \cdot 110)}{(110 + 1) \cdot 0,001} = 84 \text{ с}$$

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

6. а) В первой ампуле термодинамическое равновесие устанавливается при парциальном давлении водорода над раствором  $P(\text{H}_2) = 5,0$  бар. Значит, по закону Генри  $[\text{H}_2]_\infty = 2,10 \cdot 10^{-3} \cdot 5,0 = 0,0105$  моль/л. Важно отметить, что такая концентрация водорода в растворе устанавливается с учётом его обратимой



реакции с BorylCAT. Пусть  $[AH_2]_{\infty} = y$ , тогда  $[A]_{\infty} = 0,05 - y$ . Используя выражение для константы равновесия, получаем уравнение

$$K_c = \frac{[AH_2]_{\infty}}{[A]_{\infty} \cdot [H_2]_{\infty}} = \frac{y}{(0,05 - y) \cdot 0,0105} = 110 \text{ л/моль}$$

Отсюда несложно получить

$$y = \frac{0,05}{1,87} = 0,027 \text{ моль/л}$$

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

$$\varphi = \frac{y}{y + 0,0105} = \frac{0,027}{0,027 + 0,0105} = 0,72 = 72 \%$$

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

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

$$\nu(H_2)_{\text{общ}} = \frac{P_0 V_{\text{газа}}}{RT} = \frac{4,0 \cdot 1,41 \cdot 10^{-3}}{0,082 \cdot 273} = 2,52 \cdot 10^{-4} \text{ моль.}$$

После установления равновесия водород находится в ампуле в трёх формах – в газовой фазе ( $\nu(H_2)_{\text{газ}}$ ) и в растворе в свободном ( $\nu(H_2)_{\text{p-p}}$ ) или связанном ( $\nu(AH_2)$ ) виде.

$$\nu(H_2)_{\text{газ}} = \frac{PV_{\text{газа}}}{RT} = \frac{P \cdot 1,41 \cdot 10^{-3}}{0,082 \cdot 273} = 6,30 \cdot 10^{-5} \cdot P,$$

где  $P$  – равновесное парциальное давление водорода. По закону Генри  $[H_2]_{\infty} = 2,10 \cdot 10^{-3} \cdot P$ , тогда

$$\nu(H_2)_{\text{p-p}} = V_{\text{p-ра}} \cdot [H_2]_{\infty} = 5,0 \cdot 10^{-4} \cdot 2,10 \cdot 10^{-3} \cdot P = 1,05 \cdot 10^{-6} \cdot P.$$

$\nu(AH_2)$  находим из выражения для константы равновесия, как было сделано выше для первой ампулы:

$$K_c = \frac{y}{(0,05 - y) \cdot 2,10 \cdot 10^{-3} \cdot P} = 110$$

$$y = \frac{0,05}{\frac{4,33}{P} + 1} = \frac{0,05 \cdot P}{4,33 + P}$$

$$\nu(AH_2) = V_{\text{p-ра}} \cdot y = 5,0 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{0,05 \cdot P}{4,33 + P} = \frac{2,5 \cdot 10^{-5} \cdot P}{4,33 + P}$$

В итоге из материального баланса по водороду получаем уравнение

$$2,52 \cdot 10^{-4} = 6,30 \cdot 10^{-5} \cdot P + 1,05 \cdot 10^{-6} \cdot P + \frac{2,5 \cdot 10^{-5} \cdot P}{4,33 + P}$$

Это уравнение сводится к квадратному:

$$2,52 \cdot 10^{-4} = 6,405 \cdot 10^{-5} \cdot P + \frac{2,5 \cdot 10^{-5} \cdot P}{4,33 + P}$$

$$3,93 = P + \frac{0,39 \cdot P}{4,33 + P}$$

$$3,93 \cdot 4,33 + 3,93 \cdot P = 4,33 \cdot P + P^2 + 0,39 \cdot P$$

$$P^2 + 0,79 \cdot P - 17,0 = 0$$

Решаем полученное квадратное уравнение:

$$D = 0,79^2 + 4 \cdot 17,0 = 68,6$$

$$P = \frac{-0,79 + \sqrt{68,6}}{2} = 3,75 \text{ бар}$$

Тогда

$$\nu(H_2)_{\text{p-p}} = 1,05 \cdot 10^{-6} \cdot 3,75 = 3,94 \cdot 10^{-6} \text{ моль}$$

$$\nu(AH_2) = \frac{2,5 \cdot 10^{-5} \cdot 3,75}{4,33 + 3,75} = 1,16 \cdot 10^{-5} \text{ моль}$$

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

$$\varphi = \frac{1,16 \cdot 10^{-5}}{3,94 \cdot 10^{-6} + 1,16 \cdot 10^{-5}} = 0,75 = 75 \%$$



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

### Система оценивания

Элементы решения		Оценка
1.	Объяснение	1 балл
2.	Знаки энтальпии и энтропии с пояснением – по 1 баллу	2 балла
3.	Определение энтальпии и энтропии по 2 балла	4 балла
4.	Определение энергии активации	3 балла
5.	Расчёт времени установления равновесия	2 балла
6.	Расчёт для первой ампулы: расчёт $[H_2]_0$	2 балла
	Расчёт $\varphi$	2 балла
	(если 0,0105 М принято за общую концентрацию водорода в растворе, то 1 балл).	
	Расчёт для второй ампулы: значение $P_0$	1 балл
	Расчёт $V_{\text{газ}}$	1,5 балла
	Расчёт $\nu(H_2)_{\text{общ}}$	1 балл
	Выражение для $\nu(H_2)_{\text{газ}}$	1 балл
	Выражение для $\nu(H_2)_{\text{р-р}}$	1 балл
	Выражение для $\nu(AN_2)$	1 балл
	Решение квадратного уравнения	1,5 балла
Расчёт $\varphi$	1 балл	
<b>ИТОГО:</b>		<b>25 баллов</b>

### Решение задачи 5 (Седов И.А.)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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



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

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

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

**Система оценивания:**

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