

Оглавление

Задания Первого теоретического тура	7
Девятый класс	8
Задача 9-1	8
Задача 9-2	8
Задача 9-3	9
Задача 9-4	10
Задача 9-5	10
Десятый класс	12
Задача 10-1	12
Задача 10-2	13
Задача 10-3	14
Задача 10-4	15
Задача 10-5	16
Одиннадцатый класс	18
Задача 11-1	18
Задача 11-2	19
Задача 11-3	20
Задача 11-4	21
Задача 11-5	23
Задания Второго теоретического тура	25
Неорганическая химия	26
Задача 1	26
Задача 2	27
Задача 3	29
Задача 4	31

Задача 5 _____	33
Задача 6 _____	36
Органическая химия _____	38
Задача 1 _____	38
Задача 2 _____	39
Задача 3 _____	40
Химия и Жизнь _____	42
Задача 1 _____	42
Задача 2 _____	45
Задача 3 _____	48
Физическая химия _____	52
Задача 1 _____	52
Задача 2 _____	53
Задача 3 _____	54
Задача 4 _____	56
Задания Экспериментального тура _____	57
Девятый класс _____	58
Теоретические вопросы _____	58
Получение $\text{BaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ _____	59
Определение выхода $\text{BaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ _____	60
Десятый класс _____	62
Часть 1. Получение иодата калия _____	62
Теоретические вопросы _____	63
Часть 2. Исследование зависимости скорости реакции Ландольта от концентрации иодата калия _____	64
Вопросы и задания _____	66

Одиннадцатый класс	67
Часть 1. Получение соли диазония	68
Часть 2. Получение азосоединения	69
Часть 3. Восстановление полученного азосоединения	70
Эталонные ИК-спектры аминафтаолов	72
Решения и система оценивания первого теоретического тура	74
Девятый класс	75
Решение задачи 9-1 (А.А. Дроздов, М.Н. Андреев)	75
Решение задачи 9-2 (С.А. Серяков)	76
Решение задачи 9-3 (А.И. Жиров)	78
Решение задачи 9-4 (А.А. Дроздов, М.Н. Андреев)	80
Решение задачи 9-5 (С.А. Серяков)	82
Десятый класс	85
Решение задачи 10-1 (В.Д. Долженко)	85
Решение задачи 10-2 (А.В. Задесенец)	87
Решение задачи 10-3 (А.А. Дроздов, М.Н. Андреев)	89
Решение задачи 10-4 (Х.Б. Тухтаев):	91
Решение задачи 10-5 (С.И. Каргов)	93
Одиннадцатый класс	97
Решение задачи 11-1 (В. В. Апяри)	97
Решение задачи 11-2 (В. В. Дробот)	100
Решение задачи 11-3 (И. В. Трушков):	103
Решение задачи 11-4 (О. Г. Сальников)	105
Решение задачи 11-5 (О. Г. Сальников, В. А. Емельянов).	108
Решения и система оценивания второго теоретического тура	111
Неорганическая химия	112
Решение задачи 1 (А. И. Жиров)	112
Решение задачи 2 (Д. Г. Сырлыбаева, В. А. Емельянов)	114

Решение задачи 3 (В. В. Апяри) _____	117
Решение задачи 4 (А. М. Зима) _____	121
Решение задачи 5 (Чубаров А.С., Емельянов В.А.) _____	123
Решение задачи 6 (Беззубов С.И.) _____	126
Органическая химия _____	132
Решение задачи 1 (С. Г. Бахтин) _____	132
Решение задачи 2 (О. Г. Сальников): _____	135
Решение задачи 3 (И. В. Трушков): _____	139
Химия и жизнь _____	144
Решение задачи 1 (А. В. Бачева) _____	144
Решение задачи 2 (М. А. Ильин) _____	149
Решение задачи 3 (Ю. Ю. Дихтяр, А. В. Бачева). _____	153
Физическая химия _____	156
Решение задачи 1 (И. А. Седов) _____	156
Решение задачи 2 (И. А. Седов) _____	158
Решение задачи 3 (Д. Г. Сырлыбаева) _____	160
Решение задачи 4 (В. В. Ерёмин) _____	162
<i>Решения и система оценивания экспериментального тура _____</i>	166
Девятый класс (Авторы: М.А. Ильин, В.А. Воробьёв, О.Г. Сальников)	167
Десятый класс (Авторы: К.А. Коваленко, М.А. Ильин) _____	171
Одиннадцатый класс (Авторы: В.Н. Конев, М.А. Ильин, Д.А. Морозов)	175

Задания

Первого теоретического тура

Девятый класс

Задача 9-1

Навеску неизвестного минерала **X** массой **1,00 г** смешали с избытком карбоната натрия и сплавляли на воздухе (реакция 1). Полученную смесь внесли в горячую воду (реакции 2 и 3). При этом образовался бурый осадок **A**, который отфильтровали и прокалили при 500°C (реакция 4). Масса полученного красного порошка **B** составила **0,46 г**. Через фильтрат пропустили ток углекислого газа (реакция 5), выделившийся при этом белый осадок **Г** отделили и тоже прокалили (реакция 6). Масса образовавшегося остатка **Д** составила **0,59 г**.

1. Определите формулу минерала **X**. При сильном нагревании смеси **B** и **Д** может быть получен исходный минерал **X** (реакция 7).

2. Напишите уравнения проведенных реакций (7 уравнений), а так же реакцию кислотного вскрытия минерала концентрированной азотной кислотой (реакция 8).

Задача 9-2

Сложные вещества **A**, **B**, **C** образуются при взаимодействии двух простых веществ **X** и **Z**. Вещество **D**, помимо **X** и **Z**, содержит кислород. Для получения указанных веществ использовали равные навески **X**. Ожидаемые по завершении экспериментов массы образующихся продуктов представлены в таблице.

Вещество	A	B	C	D
свойства	бц. жидкость	желт. крист.	оранж.-красн. крист.	бц. жидкость
$m(\text{продукта}), \text{г}$	1,7484	2,7806	3,8129	1,8516

Известно, что экспериментаторы планировали получить **D** путем окисления **A** кислородом.

1. Определите формулы веществ **X**, **Z**, **A–D**, аргументируйте свой выбор численным расчетом.

2. Выскажите аргументированное предположение о пространственном строении частиц, составляющих **B** и **C**, зная, что элемент **X** в них четырехвалентен.

3. Определите исходную навеску простого вещества **X**. Вычислите объемы 0,2 М КОН (мл), необходимые для полной нейтрализации продуктов растворения в воде 1/10 указанных навесок для каждого из веществ **A–D**. Составьте соответствующие уравнения реакций (гидролиза и нейтрализации).

Задача 9-3

Навеску массой 1,00 г светло-желтого вещества (**X**), полученного взаимодействием двух простых веществ, растворили в 10 мл 5 М раствора азотной кислоты (**раствор 1**). Если к полученному **раствору 1** добавить раствор перманганата калия, то происходит его обесцвечивание и выделяется газ объемом 287 мл (н. у.). Этот же газ выделяется при добавлении 0,1 г диоксида марганца (IV) к **раствору 1**, но объем выделившегося газа вдвое меньше. При этом температура раствора повышается на 27,3 градуса. Если к **раствору 1** прилить избыток раствора иодида калия появляется коричневое окрашивание, которое исчезает при добавлении 25,6 мл 1 М раствора тиосульфата натрия.

1. Определите состав вещества **X**.

2. Напишите уравнения реакций.

Рассчитайте теплоту образования (кДж/моль) вещества, образующегося в **растворе 1**. Считайте плотности растворов 1 г/мл. Теплоемкость растворов равными теплоемкости воды: 4,18 Дж/град/г, а теплота образования жидкой воды составляет 285,8 кДж/моль.

Задача 9-4

Неизвестный белый порошок, содержащий два металла одной группы, устойчив к нагреванию до 500 °С, а при сильном прокаливании окрашивает пламя в кирпично-красный цвет. При обработке **8,92** г порошка разбавленной соляной кислотой наблюдается выделение газа **А**. Общий объем выделившегося газа **А** составил **1** л (н. у.). При действии на образовавшийся раствор избытком твердого гидроксида натрия выделился газ **Б** объемом **2** л (н. у.). Собранные газы **А** и **Б** количественно взаимодействуют друг с другом (при 150 °С и повышенном давлении) с образованием белого кристаллического вещества **Г**, используемого в качестве удобрения.

1. Установите состав белого порошка и определите все неизвестные вещества.

2. Напишите уравнения реакций.

Что происходит при обработке исходного порошка водой? Какое вещество образуется при растворении **Г** в воде?

Задача 9-5

Формула Менделеева

Одна из самых острых проблем, стоящих перед мировым сообществом в XXI веке – обеспеченность энергетическими ресурсами, главным из которых по сей день остаётся ископаемое сырьё: уголь, нефть и газ.

Ещё в конце XIX века Д. И. Менделеев вывел уравнение для расчёта удельной теплоты сгорания топлива по массовому содержанию (%) элементов в его составе:

$$Q(\text{кДж/кг}) = 339,3 \cdot \omega_{\text{C}} + 1256 \cdot \omega_{\text{H}} - 109 \cdot (\omega_{\text{O}} - \omega_{\text{S}}) - 25,2 \cdot (9 \cdot \omega_{\text{H}} + \omega_{\text{W}}).$$

Переменными величинами в уравнении являются соответствующие массовые доли (в %) элементов (С, Н, О и S) и воды (W).

1. Используя формулу Менделеева, рассчитайте мольные теплоты сгорания (в кДж/моль) простых веществ – углерода, водорода, серы. Запишите уравнения сгорания.

2. Выразите объём кислорода V (л, н. у.), необходимый для полного сжигания 1 кг топлива, через массовые доли (в %) элементов С, Н, О и S.

3. Какому процессу соответствует последнее слагаемое в формуле Менделеева? Запишите его уравнение и рассчитайте теплоту Q (в кДж/моль).

4. Используя формулу Менделеева, определите вещество, обладающее наивысшей удельной теплотой сгорания. Объясните свой выбор.

5. Какой из углеводородов обладает наивысшей удельной теплотой сгорания? Объясните.

6. В таблице приведены состав и цена 1 кг топлива (в условных единицах).

Состав, %	С	Н	О	S	W	Цена
нефть	83	10.4	0.7	2.8	3	18.6
уголь	55.2	3.8	5.8	3.2	8	4.5

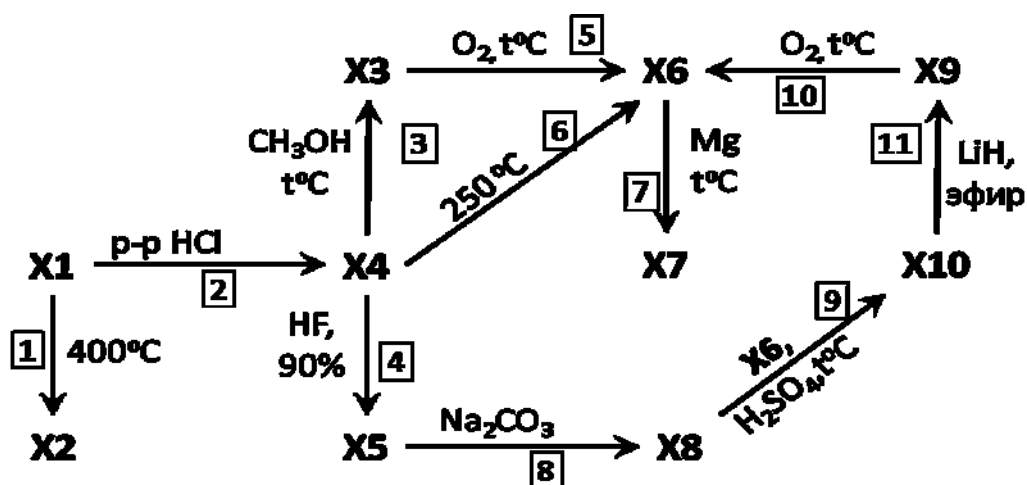
Природный газ состоит в основном из метана, его цена 5.6 у. е./кг.

Проведя необходимые расчеты, определите, в виде какого из представленных видов топлива энергия дешевле всего.

Десятый класс

Задача 10-1

На схеме представлены химические превращения веществ, имеющих в своем составе элемент X.



Дополнительная информация:

Вещества X9 и X10 при нормальных условиях бесцветные газы, их плотности при нормальных условиях равны 1,2353 г/л и 3,0270 г/л, соответственно.

Вещество X5 существует только в растворе и является сильной кислотой.

X1 – белое кристаллическое вещество, входит в состав минерала. Эта натриевая соль используется в аналитической химии в качестве первичного стандарта для определения концентрации растворов кислот.

При термическом разложении вещества X1 (реакция 1), потеря массы составляет 47,24 %. Массовая доля элемента X в X2 и X5 составляет 21,49 % и 12,31 %, соответственно X7 – простое вещество, при восстановлении магнием оно образуется в аморфном состоянии. При сгорании вещества X3 (реакция 5) пламя окрашивается в зеленый цвет.

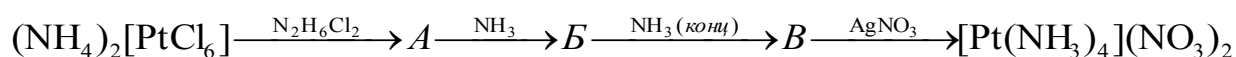
Вопросы:

Напишите уравнения реакций всех указанных превращений. Состав веществ X1, X2, X5, X9 и X10 подтвердите расчетом.

Приведите тривиальное название вещества X1, совпадающее с названием минерала.

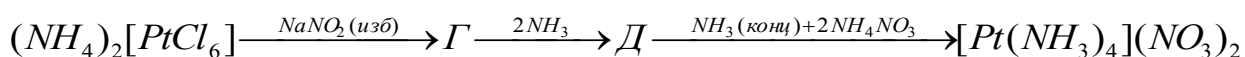
Задача 10-2

Исходными реагентами для приготовления катализаторов на основе металлической платины чаще всего служат комплексные соединения этого металла. Наибольшее распространение получила платинахлористоводородная кислота $H_2[PtCl_6]$. Тем не менее, в случаях, где необходимы катионные комплексы платины, а присутствие хлора нежелательно (он способен отравлять катализатор), часто применяют хорошо растворимый нитрат тетраамминплатины(II) $[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$. Его обычно получают по схеме 1:



Сначала аммонийную соль платинахлористоводородной кислоты восстанавливают хлоридом гидразиния (II) и выделяют комплексную соль **A** (52,30 % Pt), в которой атомы платины окружены четырьмя атомами хлора по квадрату. Затем раствор этой соли обрабатывают аммиаком, в результате чего выпадает зеленая соль Магнуса **B** (65,02 % Pt), состоящая из комплексных катионов и комплексных анионов. В дальнейшем её обрабатывают концентрированным раствором аммиака и выделяют соль **B** (58,39 % Pt), из которой обработкой эквивалентным количеством нитрата серебра получают искомое соединение.

Однако для лабораторных нужд существует другой, более удобный и эффективный способ получения искомой соли (схема 2):



В этом случае аммонийную соль кипятят в растворе нитрита натрия, взятом в избытке. Последний выполняет сразу четыре функции: удаляет ион аммония, восстанавливает Pt (IV) до Pt (II), замещает лиганды Cl^- на NO_2^- и нейтрализует образующиеся H^+ .

В полученный раствор комплексной соли **Г** добавляют аммиак, в результате чего из раствора выпадает осадок соединения **Д**. Его отделяют, заливают концентрированным раствором аммиака, добавляют нитрат аммония и нагревают полученную смесь при повышенном давлении (в автоклаве). В результате получают раствор целевого комплекса в аммиаке.

Задания:

1. Приведите названия промышленных процессов, в которых применяются катализаторы, содержащие металлическую платину (достаточно двух примеров).

2. Установите формулы веществ *A–B* и напишите уравнения реакций, представленных на схеме 1 (4 уравнения).

3. Проиллюстрируйте функции нитрита натрия в процессе получения раствора *Г* (схема 2) с помощью уравнений реакций в ионном виде (4 уравнения). В реакции восстановления (вторая функция) платину можно схематично представить в виде одноатомных катионов.

4. Установите формулы соединений *Г* и *Д*. Напишите уравнение реакции превращения *Г* в *Д*, приведенной на схеме 2.

5. Для комплекса *Д* возможно существование нескольких изомеров, т. е. соединений, аналогичных по составу, но отличающихся по строению (по взаимному расположению лигандов или атомов в лиганде). Это различие отражается и в названиях данных изомеров. Изобразите структурные формулы четырех таких изомеров по их названиям:

- a. транс-динитродиаминоплатина(II);
- b. цис-динитродиаминоплатина(II);
- c. транс-динитритодиаминоплатина(II);
- d. цис-динитритодиаминоплатина(II).

Известно, что комплексные ионы Pt(II) имеют плоское строение. Какой из них является комплексом *Д*?

6. Напишите уравнение реакции превращения *Д* в $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$.

7. Нагревание комплексной соли $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ приводит к ее разложению, сопровождающемуся образованием металлической платины. Напишите уравнение этой реакции.

Задача 10-3

Два бинарных твердых соединения *X* и *Y*, имеющих в своем составе один и тот же элемент *Z*, по отдельности растворили в воде (выделение газов и образование осадка не наблюдалось). Затем к раствору *Y* постепенно прилили

раствор **X** до появления зеленой окраски. При охлаждении из раствора выпали зеленые кристаллы комплексного соединения **N**. Водный раствор **N** при комнатной температуре реагирует с магнием с выделением газа **M** и образованием соли **O**, содержащей такой же анион, что и **N**. Дополнительно известно, что подкисленный серной кислотой раствор соли **O** обесцвечивает бромную воду.

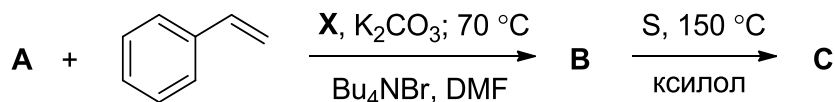
Вещество	X	Y	O	N
Окраска	красная	белая	зеленая	зеленая
$\omega(Z)$, %	48,00	43,64	43,90	59,55
$\omega(Mg)$, %	–	–	10,98	–

Вопросы:

1. Определите неизвестные соединения, подтвердите расчетом.
2. Напишите уравнения проведенных реакций и реакцию соли **O** с концентрированной азотной кислотой.

Задача 10-4

В 2010 г. Нобелевская премия по химии была присуждена Ричарду Хеку, Акире Сузуки и Еичи Негиши за работы, посвященные разработке реакций кросс-сочетания (образования связи C–C с участием арил- или алкенилгалогенидов, не склонных вступать в реакции замещения галогена в обычных условиях, в присутствии катализатора). В реакции Хека эти галогениды реагируют с алкенами ($RX + CH_2=CHR' \rightarrow (E)-RCH=CHR'$), в реакции Сузуки – с арил- или алкенилборонатами ($RX + R'B(OR'')_2 \rightarrow R-R'$), в реакции Негиши – с цинк-органическими соединениями ($RX + R'ZnX \rightarrow R-R'$). Одним из катализаторов, использовавшихся во всех этих реакциях, является соль **X**, содержащая 47,4 % металла и карбоксилат-анион, которая может существовать в виде тримера. Например, **X** катализирует реакцию тетрабромидов **A** ($\omega_{Br} = 61,5 \%$), являющегося производным необычного углеводорода класса циклофанов, со стиролом. Нагревание продукта **B** с серой приводит к углеводороду **C**.



Реагируя с соляной кислотой, **X** дает другую соль, **Y**, содержащую 60,0 % металла, водный раствор которой используется для качественного определения окиси углерода.

1. Определите соли **X** и **Y**.
2. Приведите уравнение реакции **Y** с окисью углерода.
3. Приведите пространственное строение тримера **X**.

Соединение **A** содержит только один тип атомов водорода (в спектре ЯМР ^1H присутствует только один сигнал) и три типа атомов углерода в соотношении 2:1:1. Соединение **C**, содержащее 5 типов атомов водорода, в реакции с бромом в присутствии бромида железа (III), в отличие от **A** и **B**, образует только продукты замещения, но не присоединения. Окисление **A** избытком раствора перманганата калия в серной кислоте при нагревании приводит к единственному продукту **D**, содержащему два типа атомов водорода в соотношении 2:1. На нейтрализацию 1,328 г соединения **D** требуется 17,15 мл 5 % раствора KOH (плотностью 1,045 г/мл).

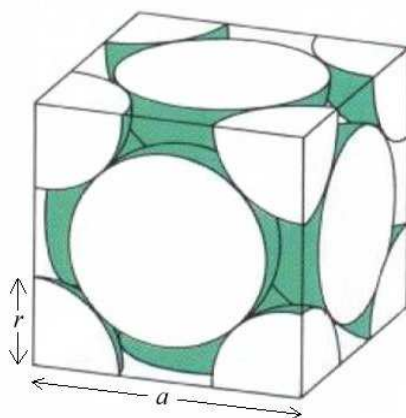
4. Определите молекулярную формулу **A**.
5. Напишите структурные формулы веществ **A-D**.

Задача 10-5

Поглощение водорода палладием

Газообразный водород при комнатной температуре хорошо растворим в некоторых металлах, например палладии.

Элементарная ячейка палладия имеет форму куба, она представлена на рисунке. Центры атомов палладия находятся в вершинах и в центрах граней куба (атомы считаются жесткими шарами). Плотность палладия равна $12,02 \text{ г/см}^3$, молярная масса составляет $106,4 \text{ г/моль}$.



1. Рассчитайте число атомов палладия в элементарной ячейке, длину ребра ячейки (a) и радиус атома палладия (r) в пм ($1 \text{ пм} = 10^{-12} \text{ м}$).

2. Считая атомы жёсткими шарами, рассчитайте максимальный радиус атома, который может поместиться в пустоты между атомами палладия в кристаллической решётке.

3. Межъядерное расстояние в молекуле H_2 равно 74 пм, а радиус атома H равен 53 пм. В каком виде – атомарном, молекулярном или обоих – водород находится в кристаллической решётке палладия? Объясните, почему.

4. Какое максимальное число атомов водорода может поместиться в элементарной кубической ячейке палладия?

5. Сколько объёмов газообразного водорода (в расчёте на 1 атм и 25°C) теоретически может максимально раствориться в одном объёме твёрдого палладия?

6. Считая, что между газообразным водородом и водородом, растворённым в палладии, устанавливается равновесие, выведите уравнение зависимости концентрации атомов водорода в палладии от давления газообразного водорода над твёрдым палладием при постоянной температуре.

Одиннадцатый класс

Задача 11-1

В лаборатории есть смесь трех индивидуальных безводных солей, являющихся карбонатами и/или гидрокарбонатами металлов, один из которых щелочноземельный. Навеску этой смеси массой 0,1 г растворили в воде, а нерастворившийся остаток отфильтровали. На титрование полученного фильтрата (раствор № 1) с метиловым оранжевым в качестве индикатора (титрование с этим индикатором происходит до угольной кислоты) пошло 13,0 мл 0,10 М HCl.

Смесь солей прокалили при 200 °С. Навеску полученной таким образом смеси массой 0,1 г также растворили в воде, а не растворившийся остаток отфильтровали. На титрование фильтрата (раствор № 2) с метиловым оранжевым затратили 14,7 мл 0,10 М HCl.

Если исходную смесь прокалить при 1400 °С, то на титрование раствора 0,1 г полученной смеси после фильтрования (раствор № 3) идет 15,4 мл 0,10 М HCl.

Вопросы:

1. Найдите мольные доли компонентов исходной смеси.
2. Какой объем титранта пошел бы на титрование профильтрованного раствора навески исходной смеси массой 0,1 г после ее прокаливания при 200 °С (раствор № 4)? При 1400 °С (раствор № 5)?
3. Упорядочьте по возрастанию pH все пронумерованные растворы (№ 1–№ 5), считая, что смеси были растворены в равных объемах 10 мл.

Ответ представьте в виде таблицы:

№ вопроса	Ответы		
1	Мольные доли компонентов, %:		
2	Объемы титрантов, мл:	Раствор № 4 (200 °С):	Раствор № 5 (1400 °С):
3	Ряд растворов по возрастанию рН:		

Задача 11-2

Простое вещество элемента **X** было получено 26 июня 1886 года в Париже. Автору открытия была присуждена Нобелевская премия по химии 1906 года. Название элемента **X** в переводе с латинского означает «текучий». По распространенности в земной коре **X** стоит на 13 месте среди всех элементов. В природе **X** наиболее часто встречается в форме трех минералов, из которых стоит особо отметить минерал **A**, представляющий собой одно из бинарных соединений **X**. Кроме трех основных минералов **X** содержится в топазе, селлаите.

1. Реакция **A** с концентрированной серной кислотой приводит к образованию газа **B** (промышленное получение **B**), содержащего элемент **X**. Навеску **A** массой 0,5733 г обработали избытком концентрированной серной кислоты при нагревании. Весь выделившийся газ поглотили 1 л воды, пробу получившегося раствора разбавили в 10 раз, в полученной пробе $\text{pH} = 3$. Константа диссоциации **B** в водном растворе составляет $6,8 \cdot 10^{-4}$.

Определите элемент **X**. Напишите формулу простого вещества элемента **X**.

Определите состав минерала **A** и соединения **B**. Ответ обоснуйте.

Напишите уравнение реакции получения **B**.

Почему необходимо тщательно очищать исходные реагенты от SiO_2 ? Напишите побочные реакции, происходящие в присутствии оксида кремния (IV) в реакционной смеси.

2. Соединения элемента **X** используются в атомной энергетике и в быту.

Приведите по одному примеру соединений **X**, используемых в атомной энергетике и в быту. Укажите, какие свойства веществ определяют их использование.

3. Простое вещество элемента **X** с конца XIX века получали только электролизом. Только в 1986 году К. Кристе провел химический синтез простого вещества. Кристе использовал соединения **Y1** и **Y2**, массовая доля элемента **X** в которых соответственно равна 46,15 % и 43,77 %. Одним из продуктов реакции является соединение **Y3**, которое помимо **X** содержит тот же элемент, что и **Y1**, а массовая доля **X** в нем составляет 50,89 %. **Y2** и **Y3** – бинарные соединения.

Напишите реакцию получения простого вещества элемента **X**, которую использовал Кристе и назовите **Y1**, **Y2** и **Y3**.

Формула для расчета pH:

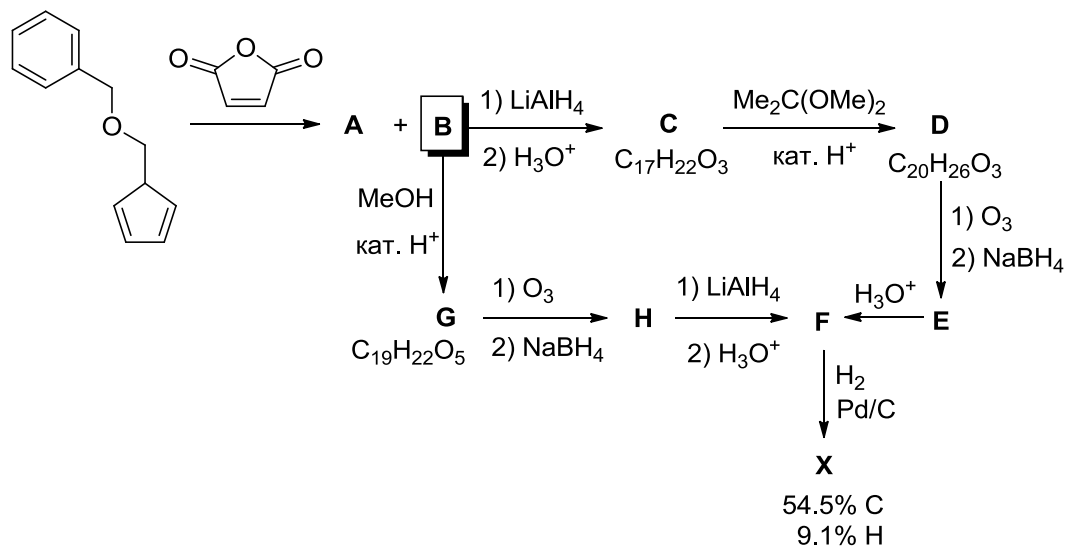
$$\text{pH} = 0,5 \text{p}K_{\text{д}} - 0,5 \lg C$$

$$\text{p}K_{\text{д}} = -\lg K_{\text{д}}$$

Задача 11-3

В 1985 г. американские ученые описали высокосимметричное соединение **X**, имеющее всего два типа атомов углерода и три типа атомов водорода. Это соединение синтезировали согласно приведённой ниже схеме. Основной изомер продукта реакции Дильса–Альдера превращали в соединение **G** реакцией с метанолом в присутствии кислотного катализатора. Озонирование **G**, по утверждению авторов, давало после обработки озонида боргидридом натрия соединение **H**, которое далее превращали в **F**, а из него получали целевой продукт **X**. Поскольку в этой работе не было приведено никаких физико-химических характеристик **F-H** и **X**, в 2013 г. французские ученые изучили этот синтез более тщательно и нашли, что в описанных условиях вместо **H** получается трициклическое соединение (**I**, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_5$), которое, впрочем, при восстановлении алюмогидридом лития (и последующей нейтрализации) дает то

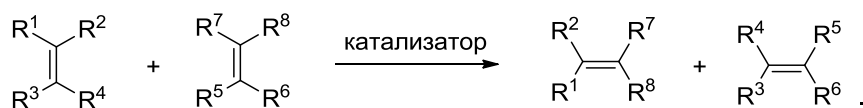
же соединение **F**, которое в описанных ранее условиях превращается в **X**. Французские ученые предложили модифицированную схему синтеза **X**, согласно которой **B** сперва восстанавливают алюмогидридом лития до соединения **C**. Последующие стадии приведены на схеме ниже.



Изобразите структурные формулы соединений **A–I** и **X**.

Задача 11-4

В 2005 г. Нобелевской премии по химии были удостоены Ив Шовен, Роберт Граббс и Ричард Шрок за исследования реакции метатезиса алкенов, в том числе разработку высокоэффективных катализаторов на основе карбеновых комплексов молибдена и рутения (катализаторы Шрока и Граббса, соответственно). Результатом этой реакции является перераспределение заместителей при C=C-связях алкенов в соответствии со схемой:

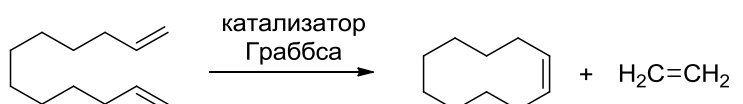


Реакция метатезиса алкенов является термодинамически обратимой.

1. Определите состав равновесной смеси для реакции метатезиса пропена при 298 К, используя приведённые в таблице термодинамические данные и уравнение $\Delta_r G^\circ = -RT \cdot \ln K_p$. Считайте, что в реакции образуется только *транс*-изомер бутена-2.

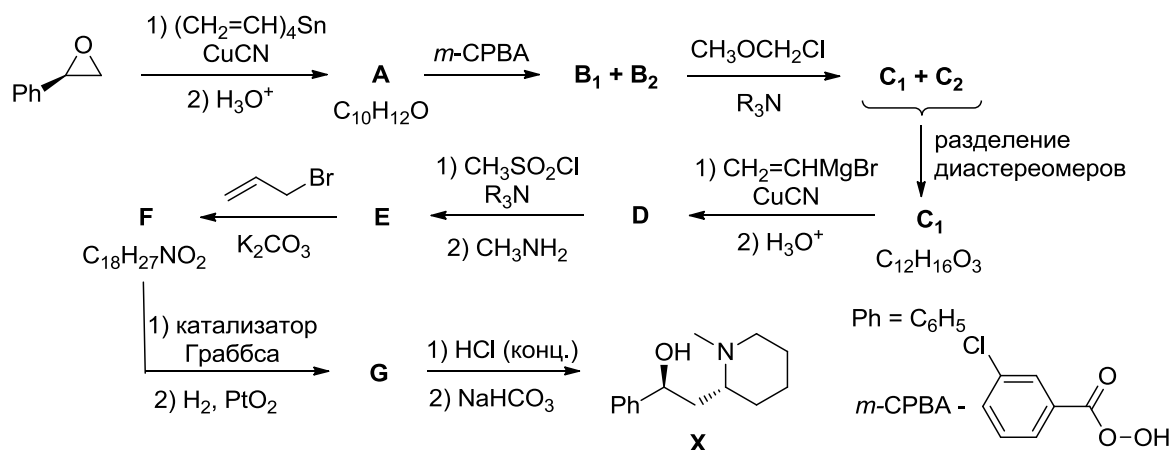
Вещество	Этен	Пропен	Транс-бутен-2
$\Delta_f G^\circ_{298}$, кДж/моль	68,14	62,70	62,94

В синтезе лекарственных препаратов и природных соединений особую роль играет реакция метатезиса с образованием цикла (Ring Closing Metathesis, RCM), позволяющая эффективно получать циклы самых разных размеров, в том числе макроциклы. Ниже приведена схема RCM-реакции на примере додекадиена-1,11:



2. Объясните, почему в этой реакции удаётся достичь высокой селективности образования целевого продукта, несмотря на возможность протекания обратной реакции.

В 2004 г. корейские учёные использовали реакцию метатезиса с образованием цикла для стереоселективного синтеза алкалоида (+)-аллоседамина (X).



3. Приведите структурные формулы соединений A, B₁, B₂, C₁, C₂, D–G. Учтите, что B₁/B₂ и C₁/C₂ – пары диастереомеров, при этом в молекулах B₁ и C₁ один хиральный центр имеет R-конфигурацию, а другой – S-конфигурацию.

Внимание! Полный балл ставится за структуры с правильно указанной стереохимией. Если стереохимия отсутствует или приведена неправильно, структура оценивается неполным баллом.

Задача 11-5

Кинетика и термодинамика дегидрирования этана

Одним из важнейших продуктов промышленного органического синтеза является углеводород этилен, мировое производство которого составляет около 150 млн тонн в год. В ряде стран основным промышленным способом получения этого вещества служит реакция дегидрирования этана:

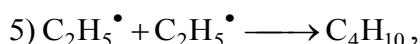
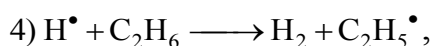
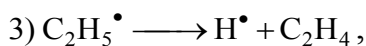
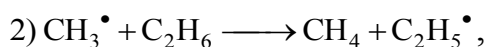
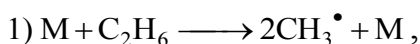


Реакцию обычно проводят на катализаторе Ni/Cr₂O₃ при температуре 550–650 °С и давлении 0.05 МПа; к этану, как правило, добавляют газообразный азот. Выход этилена в этих условиях составляет около 30 %.

Термодинамические характеристики этого процесса, измеренные при температуре 600 °С, составляют $\Delta_r H^\circ = 148.3$ кДж/моль, $\Delta_r S^\circ = 141.7$ Дж/(моль·К).

1. Используя приведённые выше данные, объясните (качественно, т. е. не проводя расчётов), как повлияет на выход этилена: а) уменьшение давления; б) уменьшение температуры.

Реакция дегидрирования этана может протекать и в отсутствие катализатора, хотя, конечно, такой способ проведения реакции не используется в химической промышленности. Для некаталитического дегидрирования этана в 1939 году был предложен следующий цепной механизм:



где М – любая из частиц, присутствующих в газовой смеси.

2. В неразветвлённых цепных радикальных процессах элементарные реакции подразделяют на стадии инициирования, продолжения и обрыва цепи. Укажите, к какому типу относится каждая из стадий 1–5.

3. Какая из стадий характеризуется наибольшей, а какая – наименьшей энергией активации? Объясните.

Теоретический анализ этого механизма позволил получить следующее выражение для скорости образования этилена:

$$W = \frac{d[C_2H_4]}{dt} = k_{эфф} \sqrt{[C_2H_6][M]}.$$

Экспериментально было определено, что $k_{эфф} = 5.54 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ при $600 \text{ }^\circ\text{C}$.

4. Определите порядок реакции по этану: а) при малых степенях превращения этана; б) при больших степенях превращения или при сильном разбавлении азотом.

Предварительно вакуумированный реактор объёмом 250 мл заполнили газообразным этаном при комнатной температуре, после чего реактор быстро нагрели до температуры $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Начальное давление этана при температуре $600 \text{ }^\circ\text{C}$ составляло 0.361 бар.

5. Рассчитайте парциальные давления (в барах) этана, этилена и водорода: а) через 2 минуты после начала реакции; б) после достижения равновесия.

6. Сравним каталитическое и некаталитическое дегидрирование этана. В таблице приведены некоторые физико-химические параметры реакции. Под каждым параметром поставьте один из знаков: **плюс**, если катализатор влияет на этот параметр (при прочих равных условиях), **минус**, если не влияет, и **знак вопроса**, если в задаче не хватает данных для однозначного ответа.

$\Delta_r H^\circ$	K_p	Кинетический порядок по этану	Константа скорости	Равновесный выход этилена	Выход этилена через 2 мин

Справочная информация:

1) Уравнение кинетической кривой для реакции первого порядка: $[A] = [A]_0 \cdot \exp(-kt)$.

2) $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$.

3) Связь энергии Гиббса и константы равновесия реакции: $\Delta_r G^\circ = -RT \cdot \ln K_p$.

4) Универсальная газовая постоянная $R = 8.314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.

Задания
Второго теоретического тура

Неорганическая химия

Задача 1

Необузданный нрав бертолетовой соли.

Знаменитый порох Бертолле был разработан Антуаном Лавуазье и Клодом Бертолле в 1786 году на основе дымного пороха в результате замены селитры хлоратом калия. Новый порох на тот момент имел наибольшую силу взрыва и стал активно использоваться на производстве.

Но 12 мая 1899 года в городке Сент-Галепсо возле Ливерпуля случилась непредвиденная катастрофа. Неизвестно каким образом искра от бочки, которую закатывали в цех, попала на пропитанную бертолетовой солью деревянную раму кристаллизатора. Огонь вспыхнул мгновенно высотой выше 200 м и охватил весь завод. 156 тонн продукта за короткое время превратились в раскаленный поток, который сжигал все на своем пути. И вдруг раздался страшный взрыв, в результате которого были полностью разрушены завод, близлежащие постройки, и соседнее газохранилище. В довершение ко всему, в тот момент проходящий мимо поезд сошел с рельсов.

В связи с этой катастрофой из-за повышенной склонности к детонации дальнейшее использование пороха Бертолле было ограничено. Сама соль стала символом пиротехники, а фанатов этой науки иногда называют «бертолетами».

1. Порох характеризуется двумя важнейшими показателями: теплотой горения Q (ккал/кг), то есть теплотой, выделяемой при полном сгорании¹ 1 кг пороха (1 кал равна 4,18 Дж), и объемом газообразных продуктов V (л/кг), выделившихся при сгорании 1 кг пороха при приведении параметров к н. у. На основании термохимических данных рассчитайте теплоту сгорания и объем газообразных продуктов для дымного пороха состава: KNO_3 - 74,9 %; C - 13,3 %; S - 11,8 % (по массе).

Вещество	KCl	KClO ₃	KClO ₄	K ₂ S	KNO ₃	SO ₂	CO ₂
$Q_{\text{обр. кДж/моль}}$	435,9	391,2	430,1	428,4	493,2	296,9	393,5

¹

Здесь и далее под сгоранием подразумевается горение в закрытом объеме без притока окислителя извне.

2. Напишите уравнения реакций, происходящих при горении хлоратного пороха. Рассчитайте теплоту горения пороха и объем газообразных продуктов при минимальном (0 %) содержании а) серы, б) углерода.

3. Напишите уравнения реакций, происходящих при горении пороха с использованием перхлората калия. Рассчитайте теплоту его горения и объем газообразных продуктов при минимальном (0 %) содержании в нем а) серы, б) углерода.

4. Напишите по две реакции получения хлората и перхлората калия.

Задача 2

Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН является признанным мировым лидером по свойствам получаемых сцинтилляционных кристаллов. Так, в 2012 г. в ИНХ СО РАН по методу Чохральского был получен монокристалл ABO_4 , обладающий непревзойденной способностью к разделению сигналов от α , β и γ -



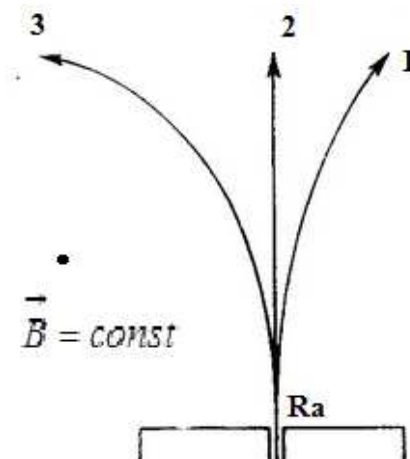
излучений при очень низкой температуре (20–30 мК). Такое свойство позволяет считать монокристаллы ABO_4 весьма перспективной системой для попыток детектирования двойного безнейтринного β -распада. Дело в том, что столь низкая температура дает возможность количественного измерения разницы тепловых эффектов при обычном и безнейтринном распадах, что в свою очередь позволит определить точную массу нейтрино.

Навеска металла **Б** массой 192 мг реагирует при нагревании с 30 % азотной кислотой с образованием гидратированного оксида $\text{BO}_x \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 89,6 мл бесцветного газа (измерено при н. у.), мгновенно приобретающего на воздухе бурый цвет. Навеска высушенного до постоянной массы оксида BO_x массой 0,288 г при 650 °С восстанавливается водородом с образованием 0,256 г оксида

BO_{x-1} .

1. Запишите в общем виде уравнения реакций металла **Б** с азотной кислотой и оксида BO_x с водородом. Установите металл **Б**.

Самым простым способом определения состава радиоактивного излучения является наблюдение отклонения траекторий компонентов излучения в постоянном магнитном поле.

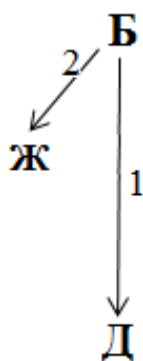
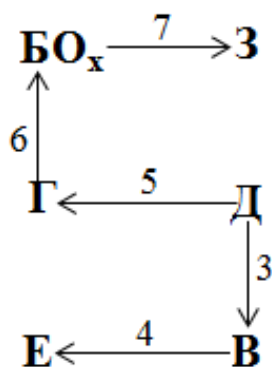


2. Сопоставьте приведенные на рисунке траектории 1–3 с α , β и γ -излучениями.

А – белый с голубоватым оттенком, мягкий и легкоплавкий металл, легко растворяющийся в соляной кислоте, натриевой щелочи и концентрированном растворе аммиака.

3. Установите металл **А**, напишите уравнения реакций. Дополнительно известно, что в 1 моле ABO_4 содержится $6,26 \cdot 10^{25}$ электронов.

На приведенной схеме зашифрованы превращения металла **Б** и его соединений.



- 1) $\text{Б} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{100^\circ\text{C}} \text{Д}$;
- 2) $\text{Б} + \text{COCl}_2 \xrightarrow{750^\circ\text{C}} \text{Ж}$;
- 3) $\text{Д} + \text{CO} + \text{Al} \xrightarrow{100^\circ\text{C}, \text{p}} \text{В}$;
- 4) $\text{В} + \text{I}_2 \xrightarrow{105^\circ\text{C}} \text{Е}$;
- 5) $\text{Д} + \text{H}_2\text{S} \xrightarrow{500^\circ\text{C}} \text{Г}$;
- 6) $\text{Г} + \text{O}_2 \xrightarrow{400-600^\circ\text{C}} \text{BO}_n$;
- 7) $\text{BO}_n + \text{NaOH} \rightarrow \text{З}$.

Соединения **Г–Ж** – бинарны (состоят из атомов двух элементов). Вещество **Д** в твердой фазе образовано нейтральными димерными молекулами, представляющими собой два октаэдра с общим ребром, в центре которых находятся атомы **Б**. Соединение **Ж** имеет ионное строение, причем его катион

представляет собой четырехзарядный октаэдрический кластер, в вершинах которого расположены атомы металла **Б**. Над центром каждой из граней октаэдра находится по одному атому хлора, связанному с каждым из атомов **Б**, расположенных на этой грани. Молекула **В** содержит один атом металла **Б** в нулевой степени окисления и подчиняется правилу 18 электронов, массовая доля **Б** в веществе **Е** составляет 20,13 %. Соединение **Г** встречается в природе в виде минерала молибденита, жирного на ощупь и оставляющего следы на бумаге, что связано с его слоистым строением.

4. Расшифруйте схему превращений (установите формулы соединений **В–З**), напишите уравнения реакций 1–7.

5. Какое отношение имеет эта схема к всероссийской олимпиаде школьников по химии 2015 г?

Задача 3

Гравиметрия – один из самых древних методов химического анализа. Суть его заключается в выделении вещества (или смеси веществ) из раствора и установлении его массы путем взвешивания. При этом определяемый компонент, как правило, осаждают в виде нерастворимого соединения (осаждаемой формы), которое в дальнейшем отделяют фильтрованием, высушивают и прокаливают для получения соединения известной стехиометрии (гравиметрической формы), которое может существенно отличаться по составу от осаждаемой формы. Гравиметрическую форму взвешивают и рассчитывают массу определяемого компонента. Иногда гравиметрической формой является газ, в этом случае его массу находят по разности масс осадка до и после прокаливания.

Представьте, что Вы перенеслись на много лет назад и оказались в химической лаборатории. В ней работает химик Колбочкин. В распоряжении Колбочкина всего 3 реактива: Na_2CO_3 (водный раствор), H_2SO_4 (конц.) и HCl (конц.). В лаборатории есть мерный цилиндр, воронка для фильтрования и

бумажные фильтры, дистиллированная вода, а также печь для прокаливания.

Перед Колбочкиным была поставлена задача проанализировать природную минеральную воду, содержащую ионы HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} . В распоряжении химика оказался 1 л минеральной воды.

Чтобы выяснить состав воды, Колбочкин проделал следующие эксперименты:

1. Упарил весь объем воды до сухих солей и прокалил твердый остаток, так чтобы произошло разложение гидрокарбонатов и кристаллогидратов, но не карбонатов кальция и магния. Затем он взвесил остаток после прокаливания; его масса оказалась равной $m_1 = 3,88$ г

2. Прибавил к этому остатку небольшое количество некоторого реактива из имеющихся (назовем его «реактив 1») – при этом часть остатка растворилась. Снова упарил смесь и прокалил в атмосфере хлористого водорода до безводных солей. Масса нового остатка составила $m_2 = 4,06$ г.

3. К полученному таким образом остатку прибавил избыток другого реактива (назовем его «реактив 2») – часть остатка также растворилась. Упарил полученную смесь и снова прокалил до безводных солей. Масса этого остатка составила $m_3 = 4,65$ г.

4. Добавил к полученному остатку воду и тщательно перемешал. Отфильтровал и прокалил нерастворившийся осадок до полного обезвоживания. Взвесил его: $m_4 = 1,36$ г.

5. К прозрачному фильтрату прибавил избыток еще одного реактива из имеющихся («реактив 3»). Отфильтровал выпавший осадок и прокалил. Взвесив сухой остаток, представляющий собой оксид, нашел, что его масса составляет $m_5 = 0,17$ г.

Выполните следующие задания:

1) Установите, какие реактивы зашифрованы под названиями «реактив 1», «реактив 2» и «реактив 3».

2) Ответьте на вопрос: почему на 2-ой стадии анализа Колбочкин осуществлял прокаливание в атмосфере хлористого водорода? Ответ подтвердите соответствующим уравнением реакции.

3) По имеющимся данным определите массовое содержание (г/л) каждого указанного иона в минеральной воде и ее общую минерализацию (сумму массовых концентраций всех ионов). При расчете используйте следующие значения относительных атомных масс элементов: Н – 1, С – 12, О – 16, Cl – 35,5, S – 32, Na – 23, Ca – 40, Mg – 24.

4) Попытайтесь сформулировать общие основные требования к осаждаемой и гравиметрической формам.

5) В гравиметрии вводится понятие гравиметрического фактора. Это коэффициент, при умножении на который массы гравиметрической формы, определяемой взвешиванием, мы получаем массу определяемого компонента (элемента, иона, соединения и др.). Рассчитайте гравиметрический фактор при определении хлорид-ионов, если гравиметрической формой является AgCl ($M(\text{Ag}) = 107,9$ г/моль, $M(\text{Cl}) = 35,5$ г/моль) и гравиметрический фактор при определении железа, если гравиметрической формой является Fe_2O_3 ($M(\text{Fe}) = 55,8$ г/моль, $M(\text{O}) = 16,0$ г/моль). Выведите формулу для расчета гравиметрического фактора при определении n -валентного элемента молярной массой m в виде его оксида.

Задача 4

Квантовая точка – это наночастица полупроводникового вещества, обладающая новыми квантовыми свойствами благодаря своему малому размеру и являющаяся эффективным источником света. Квантовые точки веществ А, Б и В флуоресцируют в УФ-области, Г в видимой, а Д и Е в ближней ИК-области. Получают квантовые точки, как правило, химическим осаждением из пересыщенного раствора. Зарождение и рост зародышей в растворе приводит к форме нанокристаллов, близкой к сферической. Для синтеза наночастиц вещества Г на первой стадии проводят обменную реакцию (реакция 1),

смешивая ацетат металла **Ж** с олеиновой кислотой. Полученный прекурсор растворяют в высококипящем неполярном растворителе октадецене-1, нагревают до 260 °С, а затем в систему впрыскивают раствор $(C_8H_{15})_3PI$, в результате чего (реакция 2) получают «раствор» (на самом деле взвесь наночастиц) квантовых точек.

Для установления состава вещества **А** «раствор», содержащий 200,0 мг наночастиц **А**, нагрели с концентрированной азотной кислотой (реакция 3). Полученный раствор разделили на две равные части. Первую половину раствора нейтрализовали, а затем добавили раствор гидроортофосфата аммония, что привело к выпадению белого осадка (реакция 4), содержащего 35,87 % кислорода по массе. Осадок отфильтровали и прокалили (реакция 5). Масса остатка составила 156,3 мг, а массовая доля металла в нем 42,92 %. К другой части раствора добавили небольшое количество раствора аммиака, в результате чего выпал белый осадок (реакция 6), который растворился в избытке реагента (реакция 7).

К другому «раствору», содержащему 400,0 мг наночастиц **Д**, добавили пероксид водорода, что привело к образованию белого осадка (реакция 8, раньше применялась в реставрации старых почерневших картин), способного растворяться в концентрированных растворах щелочей (реакция 9) с образованием комплексных соединений. Осадок выделили и высушили. Масса осадка составила 506,9 мг, а массовая доля металла в нем 68,32 %.

К еще одному такому «раствору» (300,0 мг наночастиц **Б**) прилили концентрированную соляную кислоту, в результате чего (реакция 10) образовался бесцветный раствор и выделился газ с запахом тухлых яиц. При добавлении к полученному раствору разбавленного раствора гидроксида натрия выпал белый осадок (реакция 11). Осадок прокалили (реакция 12) и взвесили, его масса составила 266,6 мг.

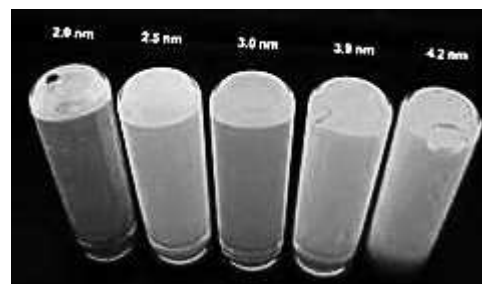
Известно, что соединения **А** – **Е** бинарные (двухэлементные), причем вещества **А**, **Б** и **Д** имеют общий неметалл **З**, а вещества **В**, **Г** и **Е** – общий неметалл **И**. Дополнительно известно, что вещества **А** и **В**, **Б** и **Г**, **Д** и **Е**

попарно содержат по одному общему металлу. Молярные массы **З** и **И** отличаются в 2,46 раза, а массовые доли неметалла **И** в соединениях **В**, **Г** и **Е** составляют 54,7, 41,3 и 27,6 % соответственно.

1. Установите неметаллы **Ж** и **И**, а также формулы веществ **А – Е**.

2. Напишите уравнения описанных в задаче реакций (1–12). Массовая доля углерода в олеиновой кислоте ($C_xH_{2x-1}COOH$) составляет 76,6 %.

Интересной особенностью квантовых точек является так называемый «синий сдвиг». Его суть заключается в том, что цвет флуоресценции квантовых точек в первую очередь зависит от размера наночастицы. Поэтому, подбирая размер наночастиц, можно регулировать излучаемый цвет.



3. Для излучения света красного диапазона необходимо взять наночастицы вещества **Г** с диаметром 3,1 нм ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$). Найдите количество формульных единиц **Г** в такой квантовой точке, если **Г** имеет плотность $5,82 \text{ г/см}^3$.

Наночастицы **Г** имеют низкий квантовый выход флуоресценции (не более 5 %). Для повышения фотостабильности их покрывают слоем более широкозонного полупроводника со схожими структурой и составом, который значительно повышает яркость флуоресценции.

4. Рассчитайте массовую долю металла **Ж** в составе такой частицы **Г**, покрытой тонким слоем вещества **А**. Плотность **А** примите равной $4,09 \text{ г/см}^3$. Диаметр внутренней сферы (чистое вещество **Г**) составляет 3,5 нм, внешней (вместе с нанесенным покрытием) 4,5 нм.

Задача 5

Важнейший биогенный элемент **Х** относится к редким и чрезвычайно рассеянными элементам. Его содержание в морской воде составляет всего 20–30 мг на тонну, однако некоторые организмы обладают удивительной способностью его накапливать. Особенно много элемента **Х** содержится в

водорослях (~5 г на тонну ламинарии, т. е. морской капусты). У животных и человека этот элемент входит в состав так называемых тиреоидных гормонов, вырабатываемых щитовидной железой и оказывающих многостороннее воздействие на рост, развитие и обмен веществ. Для нормального метаболизма среднему человеку требуется получать с пищей всего 0,2 мг элемента X в сутки, однако его недостаток в продуктах питания вызывает тяжёлые заболевания. Чтобы восполнить дефицит элемента X в организме человека, в настоящее время используется изящный способ его доставки на каждый обеденный стол.

1. Установите элемент X. Вычислите массу морской капусты, которая может удовлетворить ежедневную потребность человека в этом элементе.

2. В какой продукт добавляют соединения элемента X, чтобы обеспечить его попадание на «каждый обеденный стол»? Приведите два примера (формулы и названия) используемых для этой цели соединений элемента X с разными степенями окисления. Какая из этих добавок является предпочтительной и почему?

Известны 37 изотопов элемента X, однако стабилен только один из них, ${}^N\text{X}$, природное содержание которого близко к 100 %. Из радиоактивных изотопов наибольшее практическое значение имеет изотоп ${}^{N+4}\text{X}$, который является весомым продуктом деления урана, плутония и, косвенно, тория, составляя, например, до 3 % продуктов деления ${}^{235}\text{U}$ [реакция 1]. Способность элемента X избирательно накапливаться щитовидной железой (концентрация в 30 раз больше чем в остальных участках организма) используется современной медициной для радиотерапии такого серьезного ее заболевания как карцинома (раковая опухоль). После хирургического вмешательства в тканях железы остаются очаги опухолевых клеток (метастазы), для разрушения которых пациенту прописывают прием препарата изотопа ${}^{N+4}\text{X}$. Его лечебное действие определяется мощным локальным β -излучением [реакция 2], эффект которого распространяется лишь на несколько миллиметров от «захвативших» препарат клеток. Сравнивая этот метод с дистанционной лучевой терапией, следует отметить, что в этом случае на ткани, окружающие щитовидную железу,

оказывается примерно в 50 раз меньший лучевой эффект. Это существенно снижает вероятность поражения здоровых тканей и последующих осложнений.

3. Установите значение числа N , напишите уравнения ядерных реакций [1] и [2]. В реакции [1], кроме изотопа ${}^{N+4}\text{X}$, получается несколько нейтронов (для нашей реакции примем, что их 2) и еще одно нестабильное ядро.

4. Помимо β^- -излучения в процессе распада изотопа ${}^{N+4}\text{X}$ испускается γ -излучение. С какой целью медикам может потребоваться регистрация этого второго вида излучения и почему для этой цели γ -излучение оказывается более предпочтительным, чем β^- ?

Основным способом получения изотопа ${}^{N+4}\text{X}$ для медицинских целей является процесс активации ядер элемента Y тепловыми нейтронами [реакция 3] с последующим β^- -распадом образующегося дочернего ядра [реакция 4]. Облучение природного Y позволяет получить почти чистый ${}^{N+4}\text{X}$ как единственный среди продуктов реакции изотоп с периодом полураспада более нескольких часов.

Для получения продажной формы радиопрепарата простое вещество элемента X выделяют из реакционной смеси перегонкой и растворяют в растворе гидроксида калия [реакция 5]. К образующемуся слабощелочному раствору добавляют небольшой избыток дисульфита калия [реакция 6] и получают готовый раствор препарата.

5. Напишите уравнения реакций [3–6]. Для реакции [3] возьмите ближайший к ${}^{N+4}\text{X}$ природный изотоп ${}^{N+3}\text{Y}$.

Доза препарата составляет ~ 100 мг (два раза в день по 50 мг) в расчете на изотоп ${}^{N+4}\text{X}$. Время полувыведения препарата из организма составляет ~ 120 сут. Период полураспада самого изотопа ${}^{N+4}\text{X}$ около 8 суток. Известно, что для реакции первого порядка (в том числе и радиоактивный распад) время полупревращения $t_{0,5} = \ln 2 / k$, где k – константа скорости реакции; концентрация вещества зависит от времени согласно уравнению $C = C_0 \cdot e^{-kt}$.

6. Считая, что выведение из организма является реакцией первого порядка, оцените суммарное (эффективное) время полужизни препарата в организме (с

точностью до десятых долей суток) с учетом ещё и радиоактивного распада.

7. Пациент принял первую пилюлю в 9:00 утра, вторую – в 19:00 того же дня. Через какое время после приема второй пилюли количество радиоактивного **X** в его организме составит менее 10 % (практически полностью безопасный уровень) от полной дозы 100 мг.

Задача 6

Фиолетовая нерастворимая в воде соль **A** массой 0,595 г, содержащая переходный металл **M**, полностью растворяется в избытке соляной кислоты (*реакция 1*) с выделением 112 мл (н.у.) газа **B** с плотностью 1,964 г/л. При упаривании полученного раствора выпадают розовые кристаллы соединения **C**, длительное высушивание которого (*реакция 2*) при 140°C приводит к соединению **D** голубого цвета.

Такое же количество соли **A** взаимодействует с 1,46 г кислоты **Y** в 4 мл воды при 70°C (*реакция 3*). По окончании выделения газа **B** в реакционную смесь красно-фиолетового цвета добавляют по каплям 1,5 мл 30%-ного раствора H_2O_2 (*реакция 4*). При этом раствор становится темно-фиолетовым. После непродолжительного нагревания раствор охлаждают и медленно добавляют к нему 2,8 г 10%-ного раствора KOH (*реакция 5*). Из полученного раствора при стоянии выпадают темно-фиолетовые, почти черные кристаллы соединения **Z₁**.

Z₁ устойчиво к действию разбавленных растворов щелочей, однако при кипячении с концентрированной щелочью из раствора **Z₁** выпадает коричневый осадок **E**, а раствор обесцвечивается (*реакция 6*). При подкислении хлорной, азотной или серной кислотами **Z₁** переходит в **Z₂**, не содержащее калия (*реакция 7*). Добавление к **Z₂** избытка разбавленного раствора KOH приводит к образованию **Z₁**. Соединение **Z₂** примерно в 100 раз хуже растворимо в воде, чем **Z₁**. При нагревании и **Z₁**, и **Z₂** выделяют одно и то же низкомолекулярное вещество **F**, однако для **Z₁** процесс завершается при температуре 105°C, а для **Z₂** – только при температуре 145°C. При этом **Z₁** теряет 4,46%, а **Z₂** – 4,92% по массе.

Известно, что **Y** – четырехосновная кислота с молекулярной массой меньше 300 г/моль, содержащая 41,09; 5,48; 9,59 и 43,84% углерода, водорода, азота и кислорода по массе, соответственно. Молекула **Y** содержит 3 типа атомов водорода и не содержит связи N-N. Динатриевая соль кислоты **Y** (соединение **G**) является распространенным реагентом в аналитической химии.

Вещество	C	D	E	Z₁	Z₂
Массовая доля M , %	24,77	45,39	64,10	14,575	16,09
Цвет	Розовый	Голубой	Коричневый	Темно-фиолетовый	Темно-фиолетовый

Задания.

1. Напишите уравнения *реакций 1 и 2*. На основании расчетов обоснуйте выбор металла **M**. Состав **A – D** также подтвердите расчетами.

2. Напишите уравнения *реакций 3 – 7*. Состав **Z₁, Z₂, Y, E** и **F** подтвердите расчетами. Для **Y, Z₁** и **Z₂** изобразите структурные формулы. Приведите формулу вещества **G**. Каково применение **G** в аналитической химии?

3. Объясните различие в растворимости **Z₁** и **Z₂** в воде.

4. Почему подкислять раствор **Z₁** с целью получения **Z₂** можно серной, азотной или хлорной кислотами? Что может получиться, если для подкисления использовать соляную кислоту? Приведите структурную формулу возможного продукта.

5. Почему отщепление «низкомолекулярного вещества» от **Z₂** требует большей температуры, чем тот же процесс для **Z₁**?

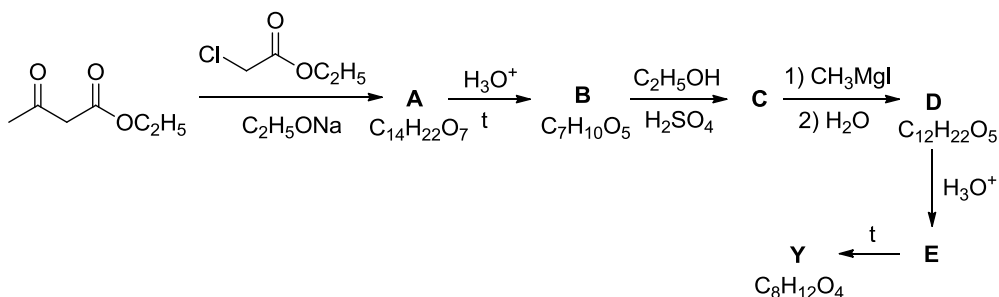
Органическая химия

Задача 1

В эфирных маслах кардамона и майорана содержится одноатомный спирт **X** ($t_{\text{кип}} = 219\text{ }^\circ\text{C}$, $\rho = 0.943\text{ г/мл}$), обладающий запахом сирени и применяющийся для приготовления душистых и пищевых эссенций. Известно, что при взаимодействии 4.9 мл **X** с избытком металлического натрия при $40\text{ }^\circ\text{C}$ выделяется 385 мл H_2 .

1. Рассчитайте молекулярную формулу **X**.

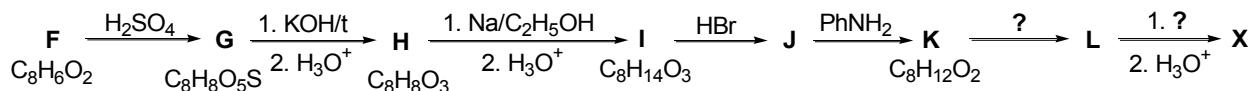
Строение **X** впервые установил русский химик-органик Е. Е. Вагнер, который использовал для этого реакции окисления. При обработке **X** подкисленным раствором KMnO_4 при нагревании образуется в основном эквимольная смесь уксусной кислоты и кислоты **Y**. Структура последней была подтверждена ее встречным синтезом:



2. Напишите структурные формулы соединений **A–E**, **Y**.

3. Установите строение **X**, если его превращение в **Y** включает в себя образование кетона, который окисляется с образованием **E**. Учтите, что окисление несимметричных кетонов идет преимущественно со стороны менее гидрогенизированного атома углерода.

Один из первых синтезов **X** был осуществлен согласно следующей схеме:



4. Напишите структурные формулы соединений **F – L**.

В кислой среде **X** изомеризуется в бициклическое соединение **Z**, молекула которого содержит плоскость симметрии. В виде препарата под названием «Эвкалиптол» это соединение, обладающее противомикробными и

противовоспалительными свойствами, используется для местного применения в ЛОР-практике.

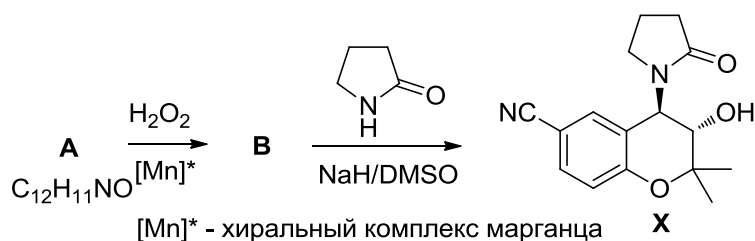
5. Напишите структурную формулу соединения **Z**.

Задача 2

Активаторы калиевых каналов

АТФ-чувствительные калиевые каналы присутствуют в эндокринных клетках, клетках гладкой мускулатуры и скелетной мышечной ткани и др. Эти каналы участвуют в важных физиологических процессах: секреции гормонов, сокращении гладких мышц, выделении нейромедиаторов. Работу калиевых каналов можно регулировать с помощью специальных веществ – активаторов. Такие вещества активно используются в медицине для лечения гипертонии и стенокардии, а также в качестве бронхолитиков.

Одним из наиболее распространённых активаторов калиевых каналов является кромакалим (**X**). Это соединение можно получить по следующей схеме из соединения **A**.

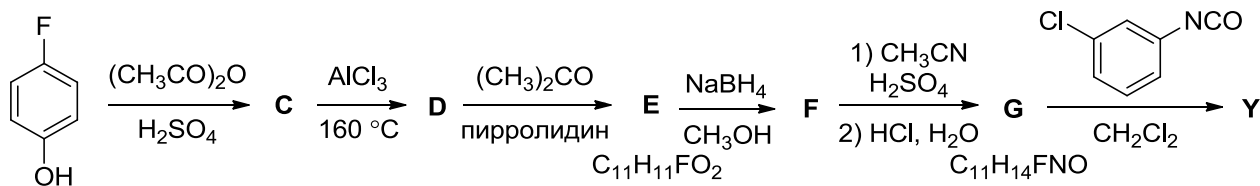


1. Приведите структурные формулы соединений **A–B**.

2. Почему на первой стадии синтеза используется именно хиральный комплекс?

С целью получения препарата, понижающего секрецию инсулина в β -клетках поджелудочной железы, но при этом минимально воздействующего на клетки гладкой мускулатуры, в 2006 году бельгийскими учёными был синтезирован ряд веществ сходной структуры, которые, как и кромакалим, содержат хромановую (дигидробензопирановую) гетероциклическую систему. Наиболее эффективным и селективным оказалось соединение **Y**, схема синтеза

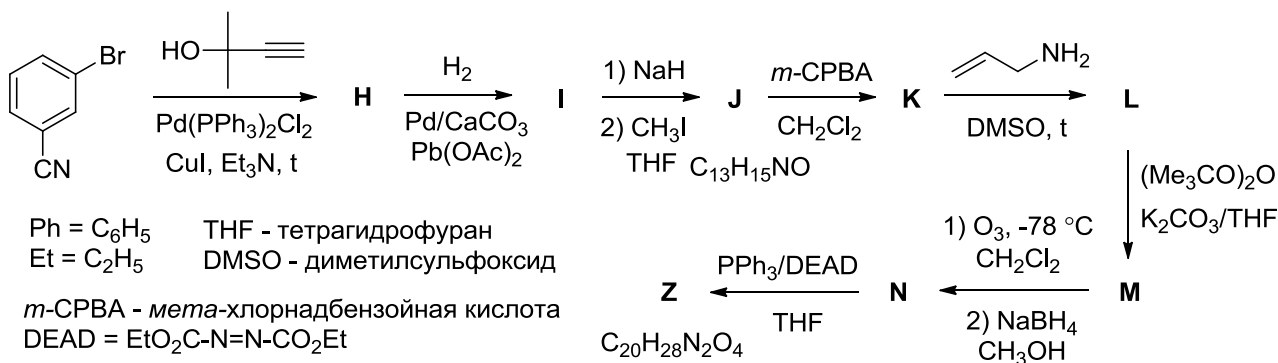
которого приведена ниже.



3. Приведите структурные формулы соединений **C-G** и **Y**, учитывая, что:

- В ароматической области спектра ЯМР ^1H соединения **D** содержится на один сигнал больше, чем для соединения **C**;
- В алифатической области спектра ЯМР ^1H соединения **E** присутствуют только два сигнала с соотношением интенсивностей 3:1.

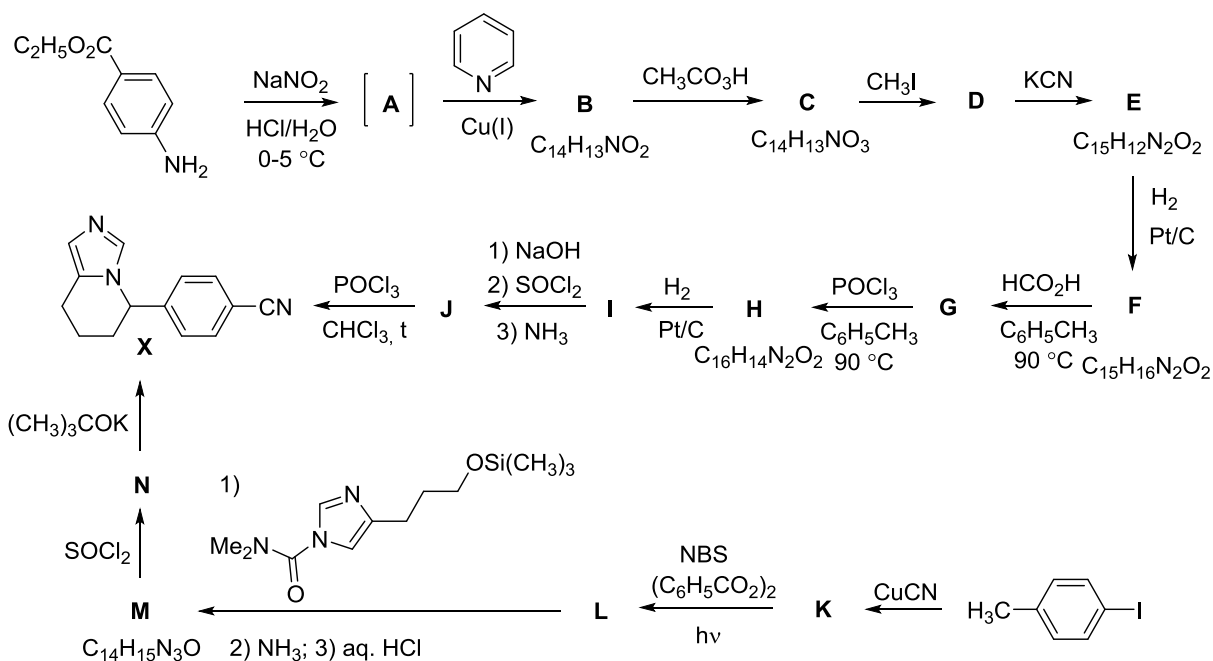
В 2004 году тайваньские учёные осуществили синтез вещества **Z**, структура которого также достаточно похожа на структуру کروмакалима, хотя **Z** и не содержит хромановую систему.



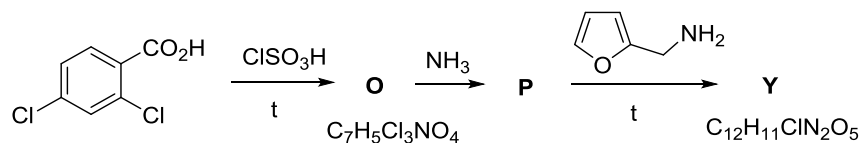
4. Приведите структурные формулы соединений **H-N** и **Z**. Учтите, что соединение **Z** содержит два шестичленных цикла.

Задача 3

Ингибиторы фермента *ароматаза*, играющего важную роль в синтезе эстрогена, используются для лечения ряда заболеваний, в первую очередь, - рака молочной железы. Однако эти соединения могут использоваться вовсе не для благих целей. Нечестные спортсмены применяют их в качестве допинга, поскольку они повышают уровень тестостерона. Одним из противораковых препаратов этого типа, использовавшихся любителями допинга, был фадрозол (**X**), два метода синтеза которого приведены на схеме.



Нечестные спортсмены также принимают фуросемид (Y), который сам по себе результаты улучшить не может, но, будучи мочегонным средством, помогает скрывать употребление допинга. Синтез фуросемида представлен ниже.



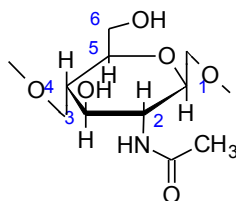
Расшифруйте эти схемы. Напишите структурные формулы соединений А–Р и Y. Учтите, что: а) А – нестабильный интермедиат, медленно разлагающийся при пониженных температурах и быстро при нагревании; б) в ароматической области спектра ЯМР ^1H соединения В, снятом на приборе с не очень высоким разрешением, присутствует 6 сигналов: два дублета, два уширенных дублета и два мультиплета с соотношением интегральных интенсивностей 2 : 2 : 1 : 1 : 1 : 1; в) в отсутствие катализаторов надкислоты не способны окислить ароматический цикл; г) данные ИК-спектроскопии показывают наличие в Y прочной внутримолекулярной водородной связи.

Химия и Жизнь

Задача 1

Иммобилизация на хитозане

Ферменты, биологические белковые катализаторы, обладают как рядом преимуществ (высокие скорости процессов и селективность), так и некоторыми недостатками, например невысокая стабильность белков при повышенных температурах или добавлении некоторых веществ, сложность отделения от продуктов реакции и др. Для практического применения перспективными оказались иммобилизованные ферменты, то есть закрепленные на носителе. В качестве носителей для иммобилизации применяются различные органические и неорганические матрицы. Как пример биосовместимого и нетоксичного носителя используют хитин и его производное хитозан. Хитин – это полисахарид с молекулярной массой 3×10^4 и более, мономерным звеном хитина является N-ацетил-D-глюкозамин:



На рисунке изображена структурная формула N-ацетил-D-глюкозамина в проекции Хеуорса

1. Изобразите N-ацетил-D-глюкозамин в линейной форме в проекции Фишера, если глюкоза – это альдогексоза.

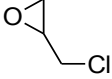
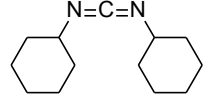
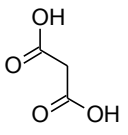
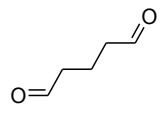
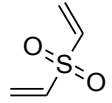
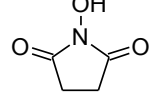
Хитозан получают из хитина путем деацетилирования. Реакция протекает в жестких условиях – при обработке 40–49 %-ным водным раствором NaOH при температуре 110–140 °C в течение 4–6 часов. Однако и в этих условиях степень деацетилирования (доля амидных групп в расчете на одно элементарное звено) не достигает единицы, составляя обычно 0,8–0,9.

2. Напишите уравнение протекающей реакции.

Для ковалентной иммобилизации (закрепления) ферментов на носителях используют так называемые бифункциональные сшивающие реагенты. Реакции

проводят в разбавленных водных буферных растворах, диапазон используемых значений pH 5–9.

3. Среди перечисленных в таблице реагентов выберите те, которые подходят для ковалентной иммобилизации ферментов на хитозане, принимая во внимание, что обычные белки обладают следующими функциональными группами: $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{OH}$, $-\text{CONH}_2$. Поскольку даже в таких мягких условиях возможно протекание нежелательных процессов, то для каждого выбранного реагента приведите схемы одной целевой (не менее двух продуктов, где это возможно) и одной побочной реакции. Какой реагент будет образовывать соединения, нестабильные в водной среде? Фермент можно обозначить буквой E с функциональной группой, например E-OH или E-C₆H₅.

Эпихлоргидрин		Дициклогексилкарбодиимид	
Малоновая кислота		Глутаровый альдегид	
Дивинилсульфон		N-гидроксисукцинимид	

Содержание фермента (нагрузку) в полученном препарате можно оценить различными способами, в том числе по данным аминокислотного анализа. Этот метод дает информацию о количестве каждой из 20 аминокислот в анализируемом образце. Зная аминокислотный состав белка (сколько остатков каждой аминокислоты в белке), его молекулярную массу, а также массу образца, отданного на анализ, можно рассчитать нагрузку. Например, если в белке два остатка аланина, а по данным аминокислотного анализа определили 2 нмоль аланина в образце массой 1 грамм, то это означает, что нагрузка составляет 1 нмоль белка на грамм иммобилизованного препарата.

4. Определите нагрузку белка (**в мг/г**) по данным аминокислотного анализа, приведенным в таблице. Известно, что на анализ отдали 0,25 мг образца трипсина, иммобилизованного на хитозане. Молекулярная масса трипсина 23800.

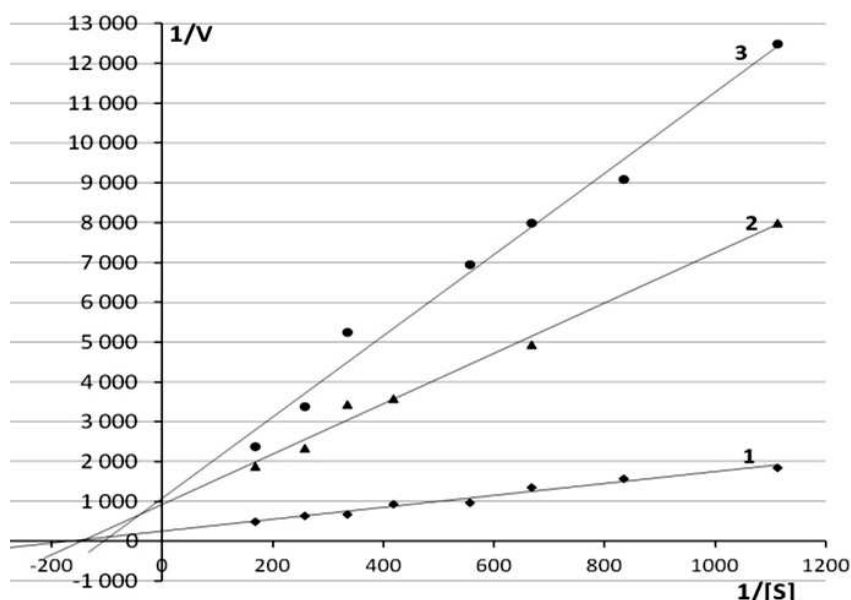
Аминокислота	число остатков аминокислоты в трипсине	количество аминокислоты, найденное в образце, нмоль
аспарагиновая кислота (Asp)	28	4,983
треонин (Thr)	19	2,995
глицин (Gly)	35	7,314
пролин (Pro)	9	1,471
лейцин (Leu)	16	2,814
аргинин (Arg)	4	0,735

Скорость ферментативной реакции описывается уравнением Михаэлиса–Ментен:

$$V = \frac{V_{\max} \cdot [S]}{K_M + [S]}$$

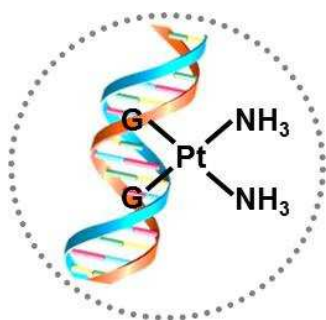
где V_{\max} – максимальная скорость реакции при данной концентрации фермента, K_M – константа Михаэлиса, описывающая сродство фермента к субстрату и равная такой концентрации субстрата, при которой достигается скорость, равная половине максимальной. Чем меньше константа Михаэлиса, тем выше сродство фермента к субстрату. При иммобилизации вследствие диффузионных затруднений доступ субстрата к ферменту затруднен, и кажущееся константа связывания фермента с субстратом ухудшается. Трипсин – протеаза поджелудочной железы, фермент, способный катализировать гидролиз амидных связей. Для его изучения используются как небольшие субстраты, например $C_6H_5-CO-Arg-NH-C_6H_4-NO_2$ (Bz-Arg-pNA), так и белки, например казеин.

5. На графике приведена кинетическая зависимость скорости гидролиза Bz-Arg-pNA немодифицированным трипсином в растворе (кривая 1) в координатах Лайнуивера–Берка ($1/V$ от $1/[S]$). Другие две кривые соответствуют зависимости гидролиза казеина и Bz-Arg-pNA трипсином, иммобилизованным на хитозане. Определите, какая кривая соответствует гидролизу белка казеина, а какая – гидролизу Bz-Arg-pNA. Ответ обоснуйте.



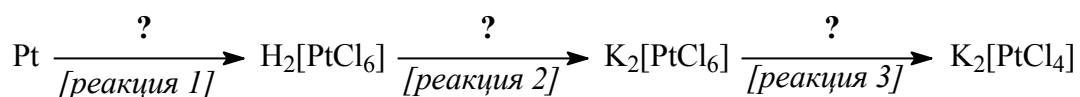
Задача 2

Бионеорганическая химия платины



Одной из важнейших областей применения платины является создание противоопухолевых препаратов на основе соединений этого металла. В Новосибирском государственном университете была основана известная школа химиков, специализирующихся на синтезе и исследовании координационных соединений платины с биоорганическими лигандами. Значительный вклад в развитие этих научных исследований внесла Заслуженный профессор России Людмила Фёдоровна Крылова, памяти которой посвящается эта задача.

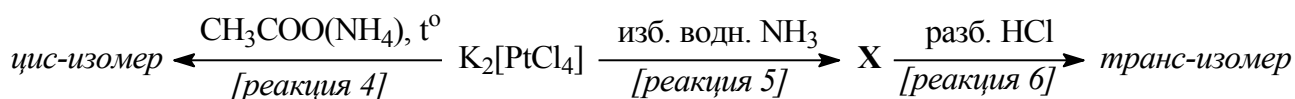
Научные исследования Людмилы Фёдоровны преимущественно были посвящены изучению взаимодействия комплексов платины (II) с аминокислотами. В качестве исходных соединений были использованы тетрахлороплатинат (II) калия и изомерные дихлородиамминокомплексы платины (II). Первое из этих исходных соединений можно получить из металлической платины по следующей схеме:



1. Напишите уравнения реакций 1–3, заменив знаки вопроса (?) соответствующими реагентами и условиями проведения.

Изомерные дихлородиамминокомплексы платины(II) можно получить следующим образом. *Цис*-дихлородиамминплатина образуется при нагревании $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ с водным раствором ацетата аммония [реакция 4].

Для синтеза *транс*-изомера тетрахлороплатинат(II) калия сначала обрабатывают избытком водного раствора аммиака [реакция 5], в результате чего образуется соединение X (содержание, масс. %: Pt – 55,40; N – 15,91; Cl – 20,14; H – 4,01). При взаимодействии соединения X с разбавленным раствором HCl получается *транс*-дихлородиамминплатина [реакция 6]. Отметим, что реакция 6 демонстрирует, что эффект *транс*-влияния хлорид-ионов выше, чем молекул аммиака. Эта реакция идёт в полном соответствии с правилом *транс*-влияния (правилом Черняева), суть которого состоит в том, что лиганды, расположенные в *транс*-положении к координированным анионам, замещаются значительно легче, чем лиганды, расположенные в *транс*-положении к нейтральным молекулам.



2. Приведите структурные формулы изомерных дихлородиамминокомплексов платины (укажите, какой из них *цис*-, а какой *транс*-изомер).

3. Установите состав соединения X. Напишите его координационную формулу, заключив внутреннюю сферу в квадратные скобки.

4. Напишите уравнения реакций 4–6.

5. Соединение X, а также упомянутые *цис*- и *транс*-дихлородиамминокомплексы имеют собственные исторические («именные») названия. Приведите их.

6. *Цис*-дихлородиамминплатина – первое соединение платины, для

которого была обнаружена противоопухолевая активность. Несмотря на то, что с этого момента прошло уже более 40 лет, оно до сих пор используется в медицинской практике (торговый препарат «цисплатин»). Попробуйте кратко (2–3 предложения) объяснить механизм биологической активности этого соединения. Если Вы сразу не сможете ответить на этот вопрос, посмотрите внимательно на рисунок в начале этой задачи.

Взаимодействие комплексов платины (II) с метионином

Рассмотрим взаимодействие комплексов платины(II) с представителем аминокислот – метионином. Для получения осадка соединения **1** водный раствор метионина нагревают на водяной бане с $K_2[PtCl_4]$ в мольном соотношении 1 : 1. Если к осадку **1** добавить ещё раствор 1 моль метионина, образуется соединение **2**.



В водном растворе соединения **1** и **2** проявляют свойства сильных кислот. При обработке вещества **1** раствором КОН оно растворяется, а затем из реакционного раствора медленно выпадает осадок соединения **3**, которое представляет собой незаряженный комплекс, не содержащий гидроксид-ионов и имеющий полимерное строение. Полная нейтрализация раствора соединения **2** щёлочью приводит к образованию соединения **4**, которое в водном растворе является неэлектролитом и также не содержит гидроксид-ионов в своем составе.

Взаимодействие метионина с изомерными дихлородиамминокомплексами платины(II) протекает по-разному. Так, при реакции *транс*-изомера с метионином в мольном соотношении 1 : 2 образуется соединение **5**, содержащее две молекулы координированного аммиака. Если в реакции с тем же самым количеством метионина (в соотношении 1 : 2) участвует *цис*-изомер, получается соединение **6**, во внутренней сфере которого остаётся лишь одна молекула аммиака.

На основании проведенных экспериментов было установлено:

– в соединениях **1–6** центральный атом Pt первоначально связывается посредством атома S;

– эффект *транс*-влияния атома серы в молекуле метионина значительно выше, чем атома азота аминогруппы;

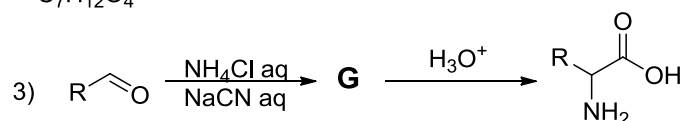
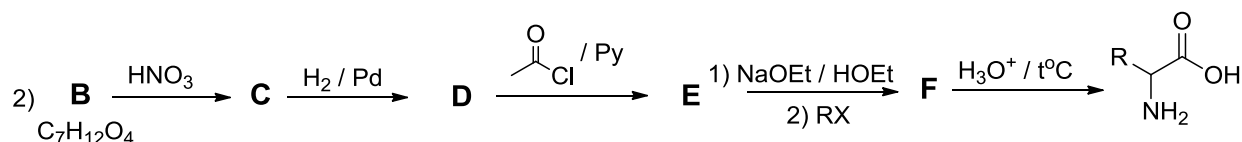
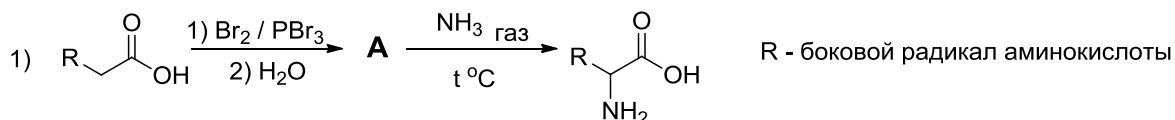
– карбоксильные группы молекулы метионина в описанных реакциях участвуют в комплексообразовании только в случае соединения **3**;

– за исключением соединения **5**, все остальные (**1, 2, 3, 4** и **6**) содержат в своем составе не менее одного циклического фрагмента.

7. Приведите структурные формулы соединений **1–6** (не забудьте указать внешнесферные ионы). Все структурные формулы должны полностью отражать порядок связей с центральным атомом Pt (II) в комплексном соединении. Для полимера **3** приведите структурную формулу мономерного фрагмента, содержащего два атома платины.

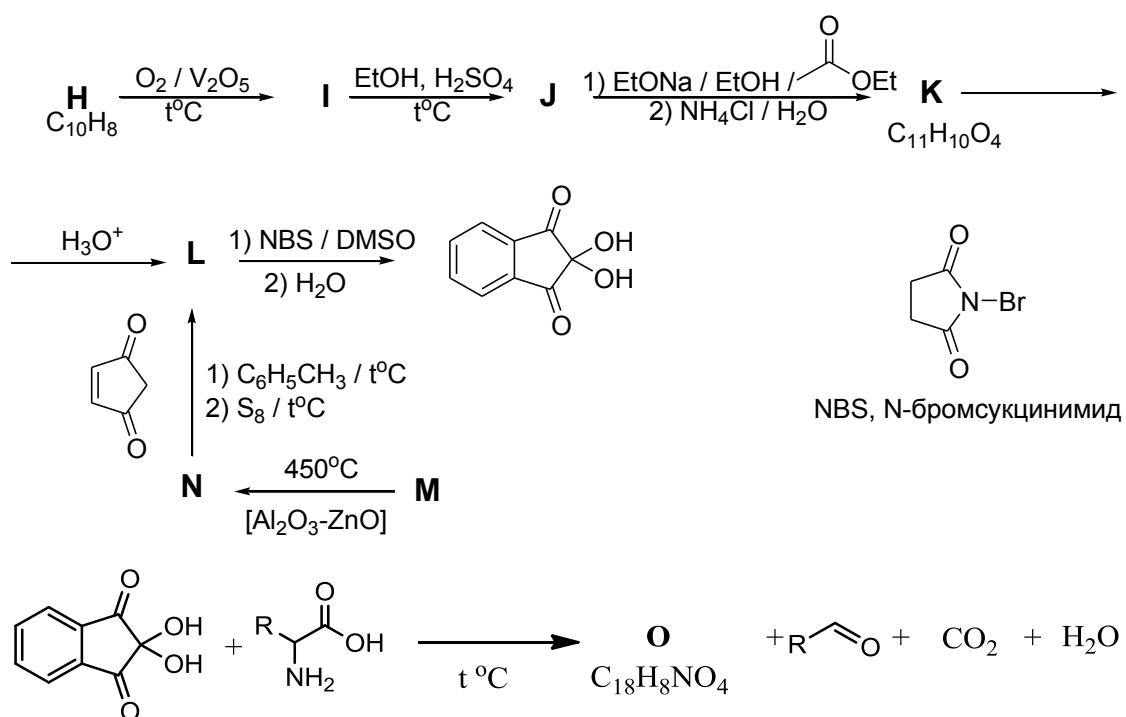
Задача 3

Однажды преступник, хорошо знающий химию, решил обмануть правосудие и подбросить следствию липовые улики, а именно – отпечатки пальцев. Химик знал, что они остаются из-за кожных выделений, содержащихся на поверхностях пальцев. Сами по себе эти выделения состоят на 99 % из воды, остальная часть – хлорид натрия и органические соединения, среди которых – **смесь различных аминокислот**. Зная, что именно по ним отпечатки пальцев и проявляют, преступник решил заняться синтезом.

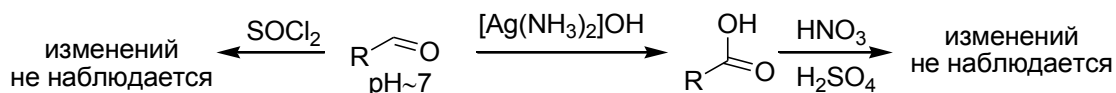


1. Расшифруйте схемы синтезов. **В** очень реакционноспособное вещество, легко образует металлопроизводные. Предположите, какой из путей синтеза наиболее удобен в исполнении. Свой ответ обоснуйте.

Химик-преступник провел необходимый синтез, используя реактив, купленный на «черном» рынке и имитировал «пот», при помощи которого оставил подложные отпечатки пальцев. Но не тут-то было. Среди экспертов-криминалистов, прибывших за уликами, также был опытный химик. Проявив подложные отпечатки нингидрином (схема получения которого и реакция с аминокислотой приведены ниже),

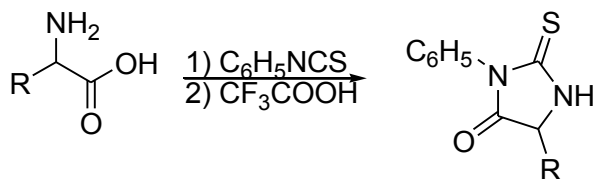


химик-криминалист заподозрил неладное, выделил получившийся альдегид и проанализировал его по следующей схеме:

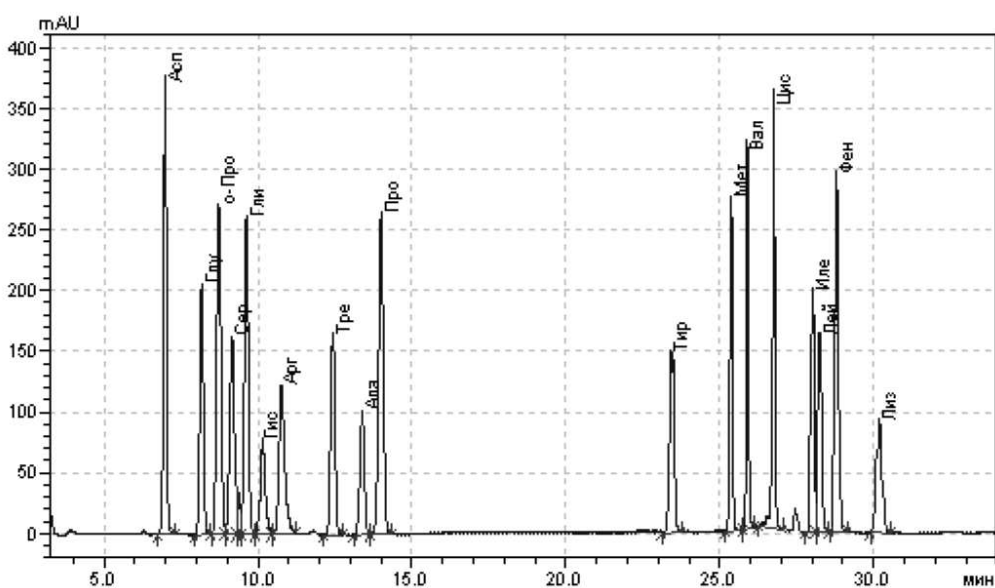


2. Расшифруйте приведенную схему синтеза нингидрина и укажите продукт его взаимодействия с аминокислотой. Превращение М в N – это известный промышленный процесс, разработанный С. В. Лебедевым. Напишите, на что надеялся криминалист, когда добавил смесь азотной и серной кислот. Объясните, на что указывает значение pH и отсутствие взаимодействия с SOCl_2 ?

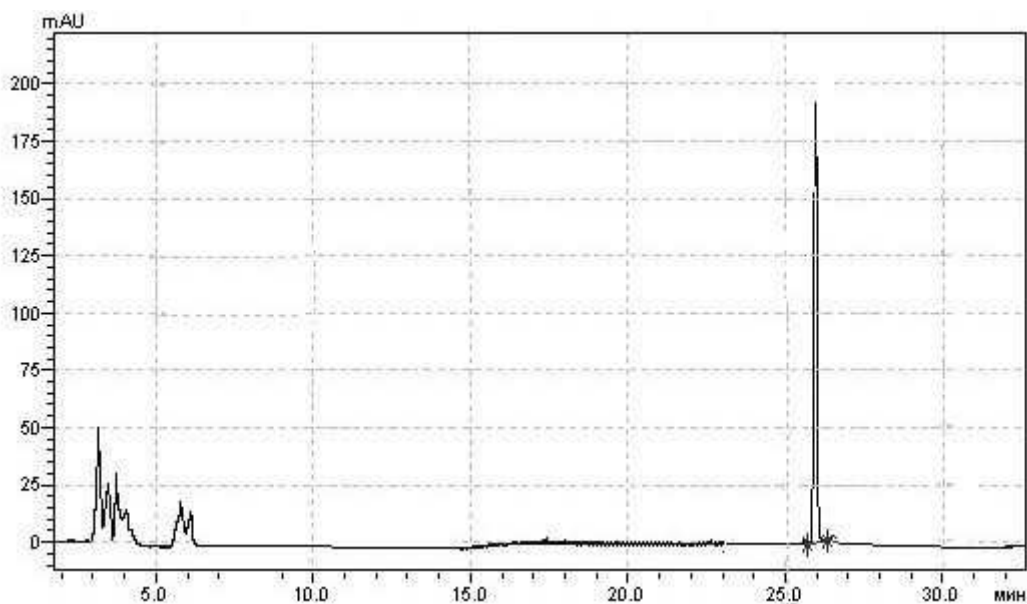
Для определения того, какая аминокислота (а может и смесь?..) была в составе найденных отпечатков, криминалист осуществил обратный синтез аминокислоты из альдегида и провел реакцию Эдмана:



Полученный тиогидантоин определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Сначала прибор калибруют с помощью стандартной смеси аминокислот,



а затем анализируют неизвестный образец. Хроматограмма неизвестного вещества представлена на рисунке ниже:



3. Укажите, какая аминокислота была детектирована. Считайте, что аминокислоты проходят по колонке за одинаковое время во всех экспериментах. Верхняя хроматограмма – калибровочная.

Но и это еще не все. По реактиву, который был куплен на черном рынке, был установлен химик-преступник (помните о том, что водный раствор данного соединения пахнет миндалем, а нейтрализовать его действие после попадания внутрь можно при помощи обычного сахара).

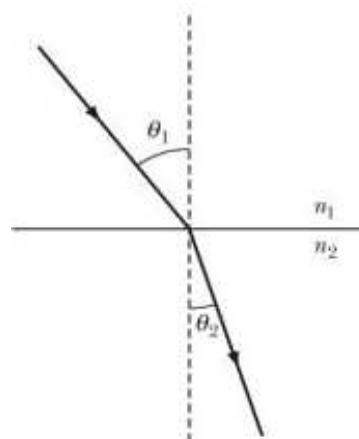
4. Укажите, какой реагент был куплен химиком-преступником.

Физическая химия

Задача 1

Показатель преломления в органической химии

Для качественной идентификации и определения степени чистоты веществ уже более века широко используется показатель преломления n , который характеризует изменение угла наклона луча света к границе раздела фаз при прохождении через неё согласно закону: $n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2$, где n_1 и n_2 – показатели преломления сред 1 и 2, а θ_1 и θ_2 – углы падения и преломления (см. рисунок). Все показатели преломления измеряются при температуре 20 °С, атмосферном давлении и длине волны света 589 нм. Показатель преломления воздуха практически равен 1.



1. Чему равен показатель преломления воды, если луч из атмосферы, падающий под углом 60.0 °, преломляется в воде под углом 40.5 °?

Для измерения показателя преломления используют рефрактометры. Принцип работы наиболее распространённого типа таких приборов состоит в том, что луч света проходит через изучаемую жидкость или твёрдое вещество и попадает на границу раздела с воздухом. Изменяя угол падения, определяют минимальное его значение, при котором луч не может пройти через границу раздела фаз.

2. Чему равен показатель преломления *n*-пентана (плотность 0.626 г·см⁻³), если это минимальное значение для него составляет 47.5 °?

Значение показателя преломления можно приближённо оценить, используя так называемую молярную рефракцию, $R = \frac{M}{\rho} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$, где M – молярная масса вещества, ρ – его плотность.

3. Чему равен показатель преломления этанола, если его молярная рефракция составляет 12.92 см³·моль⁻¹? Плотность этанола равна 0.789 г·см⁻³.

Оказывается, что молярная рефракция любого соединения приблизительно

равна сумме атомных рефракций всех входящих в неё атомов. Для атома каждого элемента атомная рефракция имеет определённое значение.

4. Чему равен показатель преломления глицерина (плотность $1.261 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$)?

Представление о молярных рефракциях иногда применялось для установления элементного состава органических веществ.

5. При сжигании ациклического соединения **X** с показателем преломления 1.393 и плотностью $0.919 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ образуются только вода и углекислый газ. Раствор, полученный при длительном кипячении **X** с водой в закрытом сосуде, содержит помимо воды в заметном количестве только одно вещество. Молярная масса **X** составляет $192 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$. Установите брутто-формулу и структурную формулу вещества **X**.

Задача 2

Загадочное вещество

Для получения вещества **X** можно использовать следующий метод. 30 %-ный водный раствор гидроксида калия с добавлением карбоната калия подвергают электролизу в ячейке со стальным катодом и никелевым анодом при $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Газы и пары, выделяющиеся в анодном и катодном пространстве, пропускают через холодильник. Полученный конденсат поступает в следующую электролитическую ячейку, которая устроена точно таким же образом и соединена со следующим холодильником. Конденсат из этого холодильника поступает в следующую ячейку, и так далее. Общее количество ячеек составляет 13. На выходе из последнего холодильника содержание вещества **X** в конденсате составляет 60–70 % по массе. Если к 1.000 г этого конденсата добавить небольшое количество твёрдого фторида калия и подвергнуть исчерпывающему электролизу, то выделится 1.750 л (н. у.) газа.

1. Напишите формулу вещества **X**.
2. Запишите уравнения процессов, протекающих на электродах.
3. Определите точное содержание **X** в конденсате. Какие частицы и в каком

количестве присутствуют в нём?

4. Можно ли повысить содержание X в конденсате до 95 %, увеличив число электролитических ячеек?

5. Важным процессом, уменьшающим выход вещества X, является его реакция с выделяющимся при электролизе водородом. Запишите уравнение этой реакции.

Задача 3

Синтетические металлы и полупроводники

Во второй половине XX века было обнаружено, что полимерные соединения с сопряженными связями могут обладать электропроводящими свойствами, в некоторых случаях близкими к металлам. В 2000 году Нобелевская премия по химии была присуждена за открытие и развитие электропроводящих полимеров. Сегодня они нашли широкое применение в микроэлектронике как полимерные транзисторы, светодиоды (OLED) и т. д.

Одним из первых синтезированных электропроводящих полимеров стал полисульфонитрид $(SN)_n$. Он обладает собственной металлической проводимостью (удельное сопротивление при 298 К $\rho_{298} = 3.33 \cdot 10^{-4}$ Ом·см) и переходит в сверхпроводящее состояние при низких температурах.

1. Вычислите, при какой температуре полисульфонитрид переходит в сверхпроводящее состояние. Удельное сопротивление (ρ) полимера линейно зависит от температуры и выражается формулой $\rho = \rho_0[1 + \alpha(T - T_0)]$, где α – температурный коэффициент сопротивления (K^{-1}). Удельное сопротивление при 398 К составляет $4.45 \cdot 10^{-4}$ Ом·см.

2. Изобразите три резонансные структуры полисульфонитрида.

Самым простым полимером с сопряженными связями является полиацетилен $(CH)_n$. В обычном состоянии он не является полупроводником, однако при определенных условиях (удлинение цепи, допирование галогенами, радиационная обработка) у полиацетилена наблюдаются проводящие свойства.

Для полиацетилена зависимость удельной проводимости от температуры выражается экспоненциальным законом Аррениуса: $\sigma(T) = \sigma_0 \cdot \exp(-E_A/RT)$. Имеются данные при двух температурах:

$T, \text{ К}$	293	693
$\sigma, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ см}^{-1}$	$2.38 \cdot 10^{-6}$	$7.15 \cdot 10^{-4}$

3. Рассчитайте энергию активации проводимости и минимальное число атомов углерода (N), при котором полиацетилен проявляет полупроводниковые свойства. Для расчета используйте модель одномерного ящика с электронами, согласно которой энергия электрона на n -ом уровне равна $E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$, где h – постоянная Планка, m – масса электрона, L – длина ящика, равная сумме длин связей. Среднюю длину связи углерод – углерод примите равной $l = 0.142$ нм. Величина энергии активации проводимости соответствует энергии перехода с высшего заполненного уровня $n = N/2$ на низший свободный уровень $n = (N/2) + 1$.

4. Оцените, сколько π -электронов содержится в 1 г такого полиацетилена. Число делокализованных электронов в полиацетилеене равно числу атомов углерода.

При допировании полиацетилена иодом по реакции $(\text{CH})_n + 3\text{I}_2 = (\text{CH})_n^{2+} + 2\text{I}_3^-$ происходит увеличение удельной проводимости до $7.49 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ см}^{-1}$.

5. Какую длину будет иметь медная проволока радиусом 0.5 мм с удельным сопротивлением $1.75 \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{ см}$, имеющая такое же сопротивление, как допированный полиацетилен длиной 10 нм?

Справочные величины: постоянная Планка $h = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{ с}$, постоянная Авогадро $N_A = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$, газовая постоянная $R = 8.314 \text{ Дж/моль/К}$, масса электрона $m = 9.11 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$.

Удельное сопротивление проводника длиной l и площадью поперечного сечения S : $\rho = \frac{R \cdot S}{l}$, где R – сопротивление.

Задача 4

Средние величины

Природный газ, состоящий из четырёх низших алканов, имеет плотность 0.940 г/л при нормальном атмосферном давлении и температуре 25 °С.

1. Какие из перечисленных ниже величин можно определить для этого газа однозначно? Рассчитайте эти величины.

- а) Средняя молярная масса;
- б) плотность при нормальных условиях;
- в) плотность сжиженного газа;
- г) мольные доли алканов;
- д) массовая доля углерода в смеси;
- е) объём кислорода, необходимый для полного сжигания 1 л смеси;
- ж) теплота образования 1 моль смеси из графита и водорода;
- з) теплота сгорания 1 моль смеси.

Объясните кратко, почему нельзя найти остальные величины.

2. Определите минимально возможное и максимально возможное содержание метана в данном природном газе (в мольных %).

Справочные данные, которые могут понадобиться.

Теплота испарения графита: $Q_{\text{исп}} = -705$ кДж/моль.

Средние энергии связей: $E(\text{H-H}) = 436$ кДж/моль, $E(\text{C-C}) = 334$ кДж/моль, $E(\text{C-H}) = 412$ кДж/моль.

Теплоты образования: $Q_{\text{обр}}(\text{CO}_2) = 394$ кДж/моль, $Q_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}) = 242$ кДж/моль.

Задания

Экспериментального тура

Девятый класс

Теоретические вопросы

Среди большого разнообразия неорганических веществ есть класс соединений, содержащих в своем составе пероксогруппу (–O–O–). Простейшим примером этого класса веществ является пероксид водорода – бесцветная жидкость, имеющая широкое применение в лабораторной практике и быту. Интересно, что в промышленности выпускается даже «твёрдая» форма этого вещества под названием «гидроперит», представляющая собой таблетки клатратного соединения H_2O_2 .

1. Какую концентрацию H_2O_2 имеет раствор, который обычно используется в лабораториях в качестве концентрированного реактива пероксида водорода (именуемого «пергидроль»)?

- 3 % 30 % 60 % 90 %

2. Какую концентрацию H_2O_2 имеет раствор, который обычно используется в медицине в качестве кровоостанавливающего и антисептического средства?

- 3 % 30 % 60 % 90 %

3. Как и в любом клатратном соединении, в «гидроперите» есть молекулы «гостя» (в данном случае – это молекулы H_2O_2), а также молекулы «хозяина» (вещество, в кристаллической структуре которого «размещаются» молекулы «гостя»). Что составляет основу таблеток «гидроперита» (что является молекулами «хозяина» в этом клатратном соединении)?

- хлорид кальция мочевины (карбамид)
 диоксид титана диоксид кремния

В водном растворе пероксид водорода проявляет свойства очень слабой кислоты:



Помимо пероксида водорода, известны также пероксиды щелочных и щелочноземельных элементов, которые обычно получают не из растворов.

4. При сгорании в кислороде какого из щелочных металлов в качестве

продукта преимущественно образуется его пероксид?

литий

калий

натрий

рубидий

5. Какие типы химических связей реализуются в твердых пероксидах щелочных металлов?

ковалентные неполярные

ионные

ковалентные полярные

металлические

Несмотря на то, что большинство пероксидов щелочных и щелочноземельных элементов в воде полностью гидролизуются, некоторые из них могут быть получены из водных растворов ввиду их низкой растворимости. Одним из таких пероксидов является пероксид бария, который сегодня Вам и предстоит получить.

Получение $BaO_2 \cdot 2H_2O_2$

Химический стакан, находящийся на Вашем столе, содержит 15 мл 1 М раствора хлорида бария. Аккуратно по палочке добавьте к содержимому стакана 10 мл пергидроля ($\rho = 1,1 \text{ г/см}^3$), отмеренного с помощью мерного цилиндра. Затем отмерьте этим же мерным цилиндром 10 мл концентрированного раствора аммиака ($\omega(NH_3) = 25 \%$, $\rho = 0,9 \text{ г/см}^3$) и при постоянном перемешивании стеклянной палочкой добавляйте его небольшими порциями к реакционной смеси в стакане.

Образовавшийся белый осадок отфильтруйте на стеклянном пористом фильтре, стараясь при этом максимально перенести продукт из стакана на фильтр. Для этого аккуратно по палочке перенесите взмученный осадок и маточный раствор из стакана на фильтр. Включите водоструйный насос и присоедините его к колбе Бунзена (колба Бунзена при этом должна быть чистой и ополоснутой дистиллированной водой). Если весь маточный раствор с осадком перенести на фильтр полностью за один раз не удалось, содержимое стакана постепенно доливают по палочке на фильтр по мере уменьшения его содержимого. После того, как весь маточный раствор отделен от осадка и в колбу Бунзена перестали поступать капли фильтрата, отсоедините насос от

колбы Бунзена (ни в коем случае не закрывая кран водоструйного насоса!). Налейте на фильтр с осадком ~5 мл дистиллированной воды, перемешайте полученную суспензию и вновь подключите насос к колбе Бунзена. После того, как в колбу Бунзена перестанут поступать капли воды, повторите процедуру промывки осадка. Осадок на фильтре оставьте сушиться в токе воздуха в течение 1–2 мин. (не отключая при этом насос от колбы Бунзена). Затем отсоедините насос от колбы Бунзена и выключите кран водоструйного насоса.

6. Приведите уравнение реакции, в результате проведения которой Вы получили пероксид бария.

7. Кратко (1–2 предложения) объясните, с какой целью в процессе синтеза в реакционную смесь добавляли раствор аммиака.

8. Рассчитайте максимальную массу $\text{BaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$, которую теоретически можно получить в проведенном Вами синтезе. Приведите подробный расчет, отметив какие вещества взяты в избытке, а какие в недостатке.

Определение выхода $\text{BaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$

Полученный осадок на фильтре с помощью пластикового шпателя аккуратно перенесите в химический стакан. К этому осадку в стакане добавьте небольшими порциями (по 3–4 мл) 25 мл 1 М раствора соляной кислоты, отмеренного мерным цилиндром (для перемешивания используйте пластиковый шпатель). Остатки продукта на фильтре также растворите в 10 мл 1 М раствора соляной кислоты. Полученный раствор перенесите в мерную колбу объемом 250,00 мл и доведите до метки 1 М раствором соляной кислоты.

Бюретку заполните 0,04 М раствором перманганата калия. С помощью пипетки Мора объемом 10,00 мл отберите аликвоту приготовленного Вами ранее солянокислого раствора пероксида и перенесите ее в коническую колбу для титрования. Аликвоту оттитруйте стандартным раствором перманганата калия до появления бледно-розовой окраски, устойчивой в течение 20 секунд. Учтите, что вначале реакция идет медленно и на обесцвечивание первых капель титранта может уйти некоторое время. Титрование повторите до получения 3–4

сходящихся результатов.

9. Приведите уравнения реакций, которые Вы проводили для определения выхода полученного продукта (растворение $\text{BaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ в разбавленном растворе соляной кислоты и перманганатометрическое титрование).

10. По результатам титрования рассчитайте массу $\text{BaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$, которую Вы получили, а также рассчитайте выход продукта. Приведите подробный расчет.

Десятый класс

В этом году исполняется знаменательная дата – 200 лет назад Жозеф Луи Гей-Люссак предложил рассматривать как химический элемент иод, открытый Бернардом Куртуа и, как говорят, его кошкой, четырьмя годами ранее. В данной работе Вам предлагается синтезировать одно из неорганических соединений иода – иодат калия, а также изучить зависимость скорости реакции Ландольта (восстановления иодат-иона сульфит-ионом в кислой среде) от концентраций реагирующих веществ.

Часть 1. Получение иодата калия

В коническую колбу, находящуюся на Вашем столе и содержащую навеску 1,5 г перманганата калия, налейте 40 мл дистиллированной воды, отмеренной с помощью мерного цилиндра. Колбу накройте часовым стеклом и нагрейте ее содержимое на электроплитке, не допуская вскипания. Затем добавьте навеску 0,75 г иодида калия, выданную Вам в микропробирке (остатки KI можно перенести в колбу, ополоснув микропробирку небольшим количеством дистиллированной воды). Вновь накройте колбу часовым стеклом и нагревайте реакционную смесь в течение ~30 мин.

По окончании нагревания осторожно снимите колбу с электроплитки и оставьте охлаждаться в течение ~5 мин. при комнатной температуре. Затем еще к теплomu раствору в колбе добавьте при перемешивании стеклянной палочкой 3 мл этилового спирта. Отфильтруйте образовавшийся бурый осадок на воронке Бюхнера. Для этого аккуратно по палочке перенесите взмученный осадок и маточный раствор из колбы на фильтр. Включите водоструйный насос и присоедините его к колбе Бунзена (колба Бунзена при этом должна быть чистой и ополоснутой дистиллированной водой). Если весь маточный раствор с осадком перенести на воронку Бюхнера полностью за один раз не удалось, содержимое колбы постепенно доливают по палочке на фильтр по мере уменьшения его содержимого. После того, как весь маточный раствор отделен от осадка и в колбу Бунзена перестали поступать капли фильтрата, отсоедините

насос от колбы Бунзена (ни в коем случае не закрывая кран водоструйного насоса!). После отсоединения насоса от колбы закройте кран.

Полученный фильтрат аккуратно перелейте из колбы Бунзена в стакан объемом 100 мл. С помощью стеклянной палочки перенесите каплю фильтрата на полоску универсальной индикаторной бумаги и оцените его рН. Добавьте по каплям при перемешивании стеклянной палочкой ледяную уксусную кислоту (~1 мл) до рН ~ 7 (контроль по универсальной индикаторной бумаге). Затем к нейтрализованному раствору прилейте 35 мл этилового спирта при перемешивании стеклянной палочкой. Полученный осадок иодата калия отфильтруйте на предварительно взвешенном стеклянном пористом фильтре (процедура фильтрования на водоструйном насосе была описана выше). После того, как в колбу Бунзена перестали поступать капли фильтрата, отсоедините насос от колбы (ни в коем случае не закрывая кран водоструйного насоса!). Налейте на фильтр с осадком ~5 мл этилового спирта, перемешайте полученную суспензию и вновь подключите насос к колбе Бунзена. Осадок на фильтре оставьте сушиться в токе воздуха в течение ~1 мин. (не отключая при этом насос от колбы Бунзена), затем отсоедините насос от колбы Бунзена и выключите кран водоструйного насоса. Фильтр с осадком высушите в течение ~20 мин. в сушильном шкафу при температуре ~60 °С.

После охлаждения фильтра до комнатной температуры взвесьте его и вычислите массу полученного продукта.

Теоретические вопросы

1. Напишите уравнение реакции взаимодействия иодида калия и перманганата калия в водном растворе, в результате проведения которой Вы получили иодат калия.

2. Рассчитайте максимальную массу иодата калия, которую теоретически можно получить в проведенном Вами синтезе, а также определите практический выход продукта. Приведите подробный расчет.

3. Как Вы думаете, с какой целью к еще теплomu раствору, полученному после нагревания KI с KMnO₄, добавляли небольшое количество этилового

спирта? Ответ подтвердите уравнением реакции.

4. Напишите уравнения приведенных ниже реакций, характеризующих свойства полученного иодата калия:

- а) взаимодействие иодата калия с сернокислым раствором иодида калия;
- б) взаимодействие твердого иодата калия с концентрированной соляной кислотой при пониженной температуре;
- в) взаимодействие твердого иодата калия с концентрированной соляной кислотой при нагревании;
- г) нагревание твердого иодата калия при температуре выше 560 °С.

Часть 2. Исследование зависимости скорости реакции Ландольта от концентрации иодата калия

Реакция Ландольта – восстановление иодат-иона сульфит-ионом в кислой среде – относится к автокаталитическим реакциям. Такие реакции вначале протекают медленно, однако, по мере накопления каталитически активного вещества, реакция ускоряется. В случае реакции Ландольта этим веществом является молекулярный иод, который при взаимодействии с крахмалом образует клатратное соединение темно-синего цвета. Время, в течение которого реакция протекает медленно, а в реакционной смеси накапливается катализатор, называют временем индукции. Измеряя зависимость времени индукции от концентрации реагирующих веществ, можно установить порядки реакции по реагентам.

Методика проведения кинетических экспериментов

Взвесьте ~0,2 г (запишите точную (до сотых грамма) массу навески) полученного Вами иодата калия и аккуратно перенесите навеску в мерную колбу объемом 250 мл. Налейте в колбу ~20 мл дистиллированной воды и 10 мл 1 М раствора серной кислоты, отмеренные с помощью мерного цилиндра. Дождитесь полного растворения твердого вещества, а затем доведите объем раствора в колбе до метки дистиллированной водой.

Вам необходимо провести три кинетических эксперимента, в которых

варьируется концентрация иодата калия. Для проведения этих экспериментов руководствуйтесь объемами растворов и воды, указанными в следующей таблице.

№ опыта	В стакан объемом 100 мл		В стакан объемом 50 мл	Конечные концентрации (после смешения растворов)		Время индукции (τ), секунды
	$V(\text{KIO}_3)$, мл	$V(\text{H}_2\text{O})$, мл	$V(\text{Na}_2\text{SO}_3)$, мл	$C(\text{KIO}_3)$, М	$C(\text{Na}_2\text{SO}_3)$, М	
1	40 (4 аликвоты)	0	10			
2	30 (3 аликвоты)	10	10			
3	20 (2 аликвоты)	20	10			

Вам выданы два стакана (объемами 50 и 100 мл). После проведения каждого опыта необходимо эти стаканы вымыть, ополоснуть дистиллированной водой и удалить капли воды с помощью фильтровальной бумаги. Общая методика проведения кинетических экспериментов приведена ниже.

В сухой стакан объемом 100 мл отберите необходимое число аликвот (см. таблицу) приготовленного подкисленного раствора иодата калия (с помощью пипетки Мора объемом 10 мл). К этому раствору в стакане добавьте с помощью бюретки необходимый объем (см. таблицу) дистиллированной воды.

В другой сухой стакан (объемом 50 мл) другой пипеткой Мора на 10 мл отберите аликвоту выданного крахмального раствора сульфита натрия с точной концентрацией Na_2SO_3 .

Максимально **быстро** прилейте раствор Na_2SO_3 из стакана объемом 50 мл к содержимому стакана объемом 100 мл и тотчас включите секундомер. Перемешивайте реакционный раствор с помощью стеклянной палочки. Заметьте по секундомеру, через какой промежуток времени произойдет резкое изменение окраски.

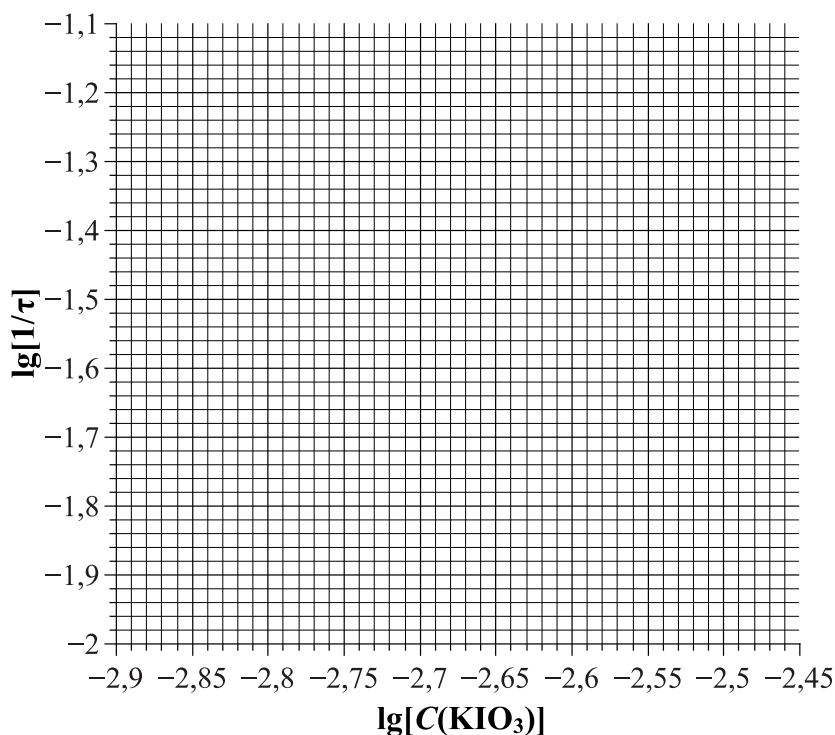
Вопросы и задания

5. Напишите уравнение реакции Ландольта в ионном виде.

6. Является ли реакция Ландольта элементарной химической реакцией или протекает по сложному механизму в несколько стадий? Кратко (1–2 предложения) поясните свой ответ.

7. Заполните пропуски в приведенной выше таблице *Указание:* концентрации и времена индукции должны быть указаны с точностью до десятых долей единиц.

8. На основании проведенных Вами кинетических экспериментов отметьте соответствующие точки в приведенных ниже координатах (зависимость $\lg[1/\tau]$ от $\lg[C(\text{KIO}_3)]$).



Через отмеченные Вами точки проведите прямую. Тангенс угла наклона этой прямой равен порядку реакции по иодат-иону. С целью уменьшения погрешности расчета тангенса используйте точки прямой, максимально удаленные друг от друга на графике. Тангенс угла наклона равен отношению разности положения этих точек на оси ординат ($\lg[1/\tau]$) к разности их положения на оси абсцисс ($\lg[C(\text{KIO}_3)]$). Рассчитайте порядок реакции по иодат-иону с точностью до десятых долей единицы.

Одиннадцатый класс

*"В органическом синтезе можно найти
и вызов, и дерзание приключения,
и озарение, и вдохновение искусства.
Легко представить себе, насколько более
скучным стало бы занятие органической
химией,
если бы эти стимулы утратили свое
значение..."*

*Лауреат Нобелевской премии по химии
1965 года
Роберт Бернс Вудворд*

Ароматические соли диазония ($[\text{Ar}-\text{N}\equiv\text{N}]^+ \text{X}^-$, где Ar – ароматический радикал, X – чаще всего галогенид-ион) впервые были описаны более 150 лет назад Иоганном Петером Гриссом. Соли диазония – неустойчивые соединения, которые получают при пониженной температуре и обычно не выделяют в индивидуальном состоянии, а сразу используют в дальнейших превращениях. Эти вещества применяются для синтеза большого числа классов органических соединений, которые иногда сложно получить другими методами. Одной из наиболее важных реакций солей диазония является их взаимодействие с ароматическими соединениями, несущими электрондонорные заместители (реакция азосочетания). Образующиеся в результате этой реакции азосоединения ($\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}'$) могут быть восстановлены до соответствующих аминов.

Сегодня Вам предстоит выполнить синтез, состоящий из трех стадий:

- получение соли диазония из *n*-аминобензолсульфокислоты (сульфаниловой кислоты);
- взаимодействие полученной соли диазония с фенолом неизвестного строения;

– восстановление полученного азосоединения до соответствующего амина фенола.

Первая стадия синтеза будет выполняться без выделения соли диазония. Среди фенолов неизвестного строения, которые использованы на второй стадии, могут быть следующие (один из трех предложенных):

1-нафтол (α -нафтол), 2-нафтол (β -нафтол) или 2,4-динитрофенол.

1. Приведите структурные формулы всех упомянутых выше фенолов.

На третьей стадии Вы получите амина фенол, строение которого Вам поможет определить метод ИК-спектроскопии.

Часть 1. Получение соли диазония

Стакан объемом 25 мл, находящийся на Вашем столе, содержит навеску 0,6 г *n*-аминобензолсульфокислоты (сульфаниловой кислоты). Добавьте к навеске 3 мл 2 М раствора гидроксида натрия, отмеренного мерной пипеткой, и перемешайте смесь стеклянной палочкой до полного растворения сульфаниловой кислоты. С помощью стеклянной палочки перенесите каплю полученного раствора на полоску универсальной индикаторной бумаги и убедитесь, что раствор имеет $\text{pH} \geq 8$. Затем к приготовленному Вами раствору натриевой соли сульфаниловой кислоты при перемешивании добавьте 2 мл 2 М раствора нитрита натрия, отмеренного мерной пипеткой.

Возьмите другой стакан объемом 50 мл и напишите на нем с помощью маркера свою фамилию. Налейте в этот стакан 3 мл 4 М раствора соляной кислоты, отмеренного мерной пипеткой, и охладите его в кристаллизаторе со льдом в течение ~5 мин.

Не извлекая стакан из кристаллизатора, при постоянном перемешивании стеклянной палочкой, с помощью пипетки медленно (в течение ~5 мин.) по каплям добавляйте ранее приготовленный Вами раствор, содержащий натриевую соль сульфаниловой кислоты и нитрит натрия. По окончании добавления оставьте образовавшийся белый осадок соли диазония в ледяной бане еще примерно на 5 мин., периодически перемешивая содержимое стакана

стеклянной палочкой.

2. Напишите уравнение реакции взаимодействия сульфаниловой кислоты с гидроксидом натрия, а также уравнение реакции получения соли диазония, которую Вы провели. Для органических веществ используйте структурные формулы.

Часть 2. Получение азосоединения

К полученной соли диазония в стакане при постоянном перемешивании стеклянной палочкой и охлаждении в кристаллизаторе со льдом максимально **быстро** (в один прием) прилейте выданный Вам щелочной раствор неизвестного фенолята (этот раствор содержит $3,5 \cdot 10^{-3}$ моль фенола неизвестного строения, растворенного в 6 мл 2 М раствора гидроксида натрия).

Для полного осаждения образовавшегося азосоединения к реакционной смеси при перемешивании стеклянной палочкой добавьте выданную Вам взвесь 5 г хлорида натрия в 5 мл воды (перед добавлением взвеси аккуратно взболтайте ее). Оставьте реакционную смесь в ледяной бане еще приблизительно на 10 мин., периодически перемешивая содержимое стакана стеклянной палочкой.

Отфильтруйте образовавшийся осадок на воронке Бюхнера. Для этого аккуратно по палочке перенесите взмученный осадок и маточный раствор из стакана на фильтр. Включите водоструйный насос и присоедините его к колбе Бунзена (колба Бунзена при этом должна быть чистой и ополоснутой дистиллированной водой). Если весь маточный раствор с осадком перенести на воронку Бюхнера полностью за один раз не удалось, содержимое колбы постепенно доливают по палочке на фильтр по мере уменьшения его содержимого. После того, как весь маточный раствор отделен от осадка и в колбу Бунзена перестали поступать капли фильтрата, оставьте сушиться осадок еще в течение ~5 мин. при включенном водоструйном насосе. Затем отсоедините насос от колбы Бунзена (ни в коем случае не закрывая кран водоструйного насоса!), вылейте фильтрат из колбы Бунзена в раковину,

выключите насос и помойте за собой колбу.

Осадок вместе с бумажным фильтром при помощи шпателя осторожно перенесите в стакан объемом 250 мл. Добавьте к осадку в стакане ~80 мл дистиллированной воды (ориентируйтесь по меткам ориентировочного объема, нанесенным на стенку стакана) и при перемешивании стеклянной палочкой растворите весь осадок. Если весь осадок не растворился в этом объеме воды, добавьте еще ~10-20 мл. Затем взвесь остатков фильтровальной бумаги в растворе азосоединения профильтруйте на воронке Бюхнера (для удаления остатков бумажного фильтра). Помойте освободившийся после фильтрования стакан (объемом 250 мл) и перелейте в него фильтрат из колбы Бунзена. Помойте за собой колбу Бунзена.

3. Какой из упомянутых фенолов (1-нафтол (α -нафтол), 2-нафтол (β -нафтол) или 2,4-динитрофенол) не мог участвовать в проведенной Вами реакции азосочетания? Кратко (1-2 предложения) поясните свой ответ.

4. Для двух оставшихся фенолов (которые Вы не выбрали при ответе на вопрос **3**) приведите структурные формулы продуктов реакции азосочетания с солью диазония, которую Вы получили в части 1.

Часть 3. Восстановление полученного азосоединения

К полученному водному раствору азосоединения в стакане при интенсивном перемешивании стеклянной палочкой добавляйте с помощью сухого шпателя небольшими порциями выданную навеску (4 г) дитионита натрия. По окончании добавления дитионита натрия реакцию смесь перемешивайте еще в течение ~5 мин.

Полученный осадок отфильтруйте на стеклянном пористом фильтре (процедура фильтрования на водоструйном насосе была описана выше). После того, как в колбу Бунзена перестали поступать капли фильтрата, отсоедините насос от колбы (ни в коем случае не закрывая кран водоструйного насоса!). Налейте на фильтр с осадком ~10 мл дистиллированной воды, аккуратно перемешайте полученную суспензию стеклянной палочкой и вновь подключите

насос к колбе Бунзена. Осадок на фильтре оставьте сушиться в токе воздуха в течение ~5 мин. (не отключая при этом насос от колбы Бунзена). Затем отсоедините насос от колбы Бунзена, налейте на фильтр с осадком ~5 мл хлороформа, аккуратно перемешайте полученную суспензию сухой стеклянной палочкой и вновь подключите насос к колбе Бунзена. Осадок на фильтре оставьте сушиться в токе воздуха в течение ~5 мин. (не отключая при этом насос от колбы Бунзена). Осадок при этом должен стать рассыпчатым и не прилипать к сухой стеклянной палочке.

Полученный продукт перенесите во взвешенную чашку Петри и определите его массу. Затем небольшое количество продукта (на кончике сухого шпателя) поместите в выданную пластиковую микропробирку и отдайте для регистрации ИК-спектра.

5. Напомним, что в проведенном Вами трехстадийном синтезе Вы использовали: 0,6 г сульфаниловой кислоты и $3,5 \cdot 10^{-3}$ моль нафтола неизвестного строения.

Все неорганические реагенты, используемые для проведения реакций, были взяты в избытке.

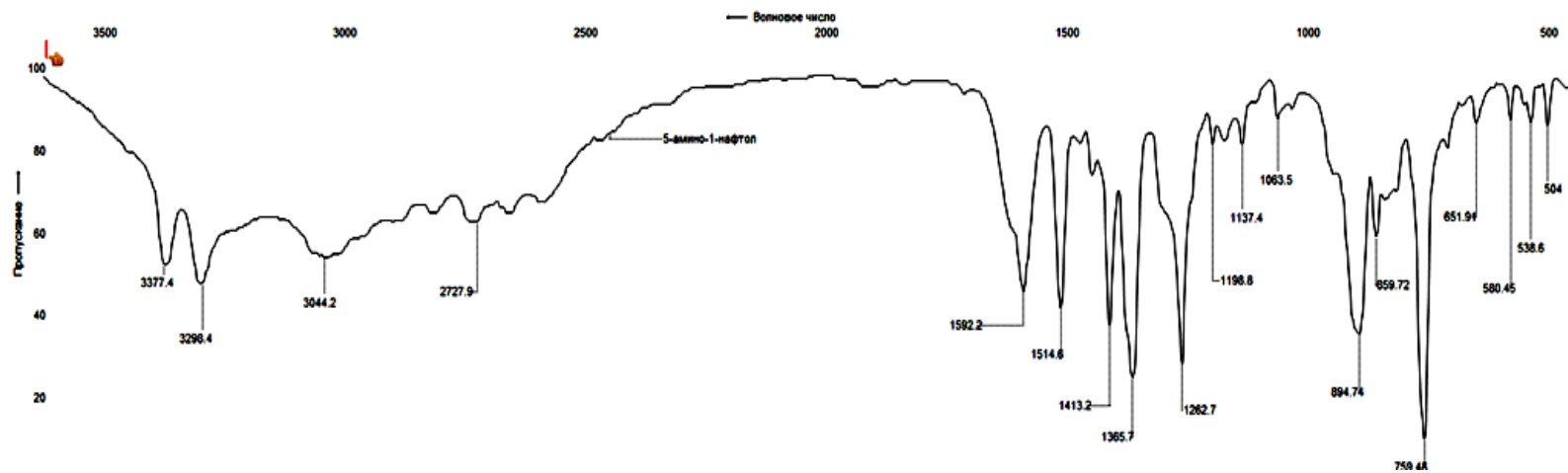
Рассчитайте максимальную массу аминафтола ($M = 159$ г/моль), которую теоретически можно получить в проведенном Вами трехстадийном синтезе. Приведите подробный расчет.

6. Определите практический выход полученного аминафтола.

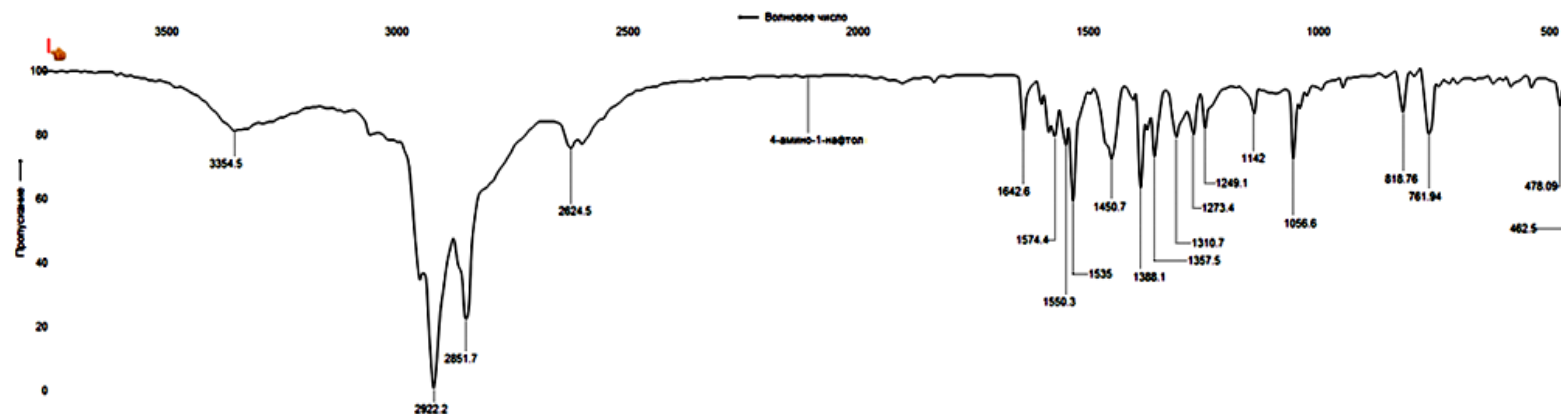
7. Сравните ИК-спектр полученного Вами аминафтола со спектрами эталонных аминафтолов. Сделайте вывод о том, какой именно нафтол неизвестного строения был выдан Вам, и какой аминафтол Вы получили при восстановлении азосоединения. Ответ представьте в виде структурной формулы аминафтола.

Эталонные ИК-спектры аминафтолов

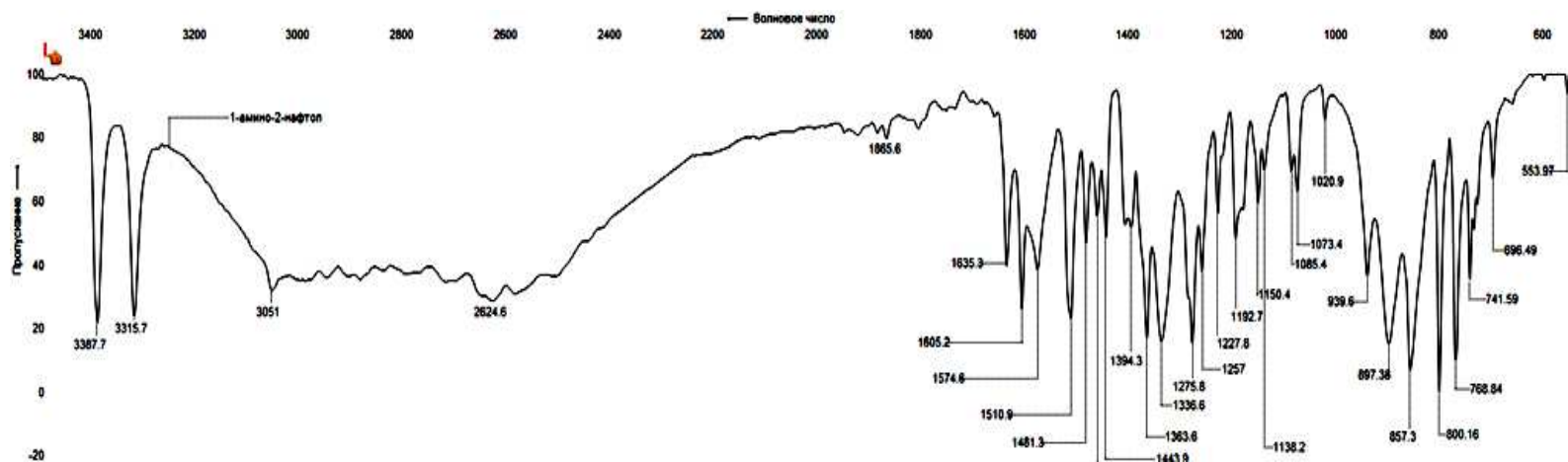
5-амино-1-нафтол



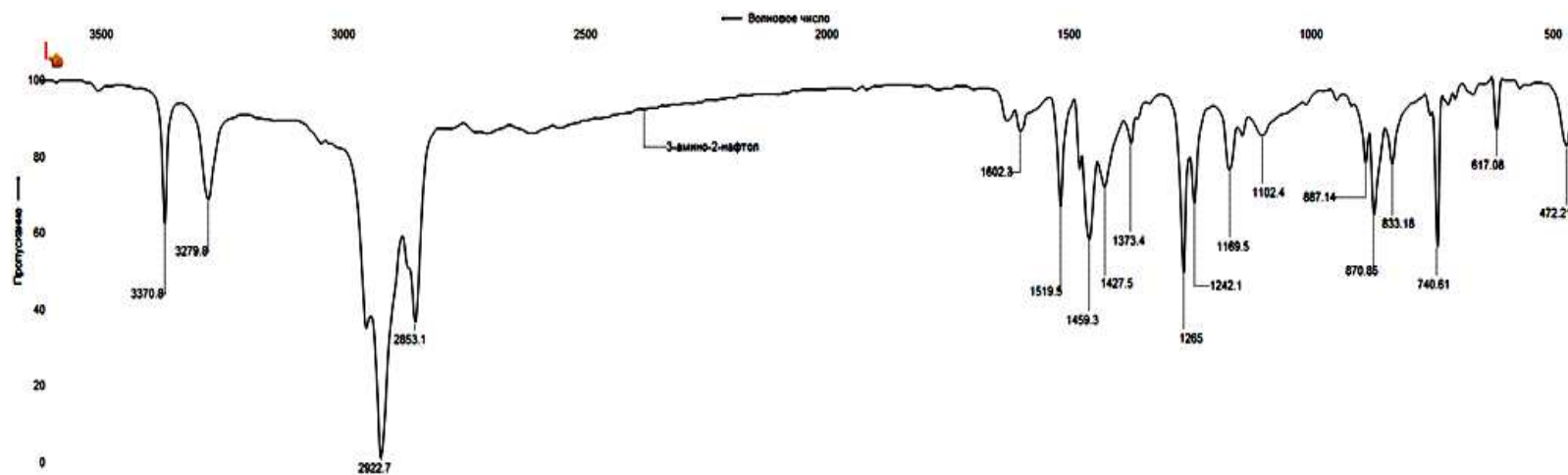
4-амино-1-нафтол



1-амино-2-нафтол



3-амино-2-нафтол

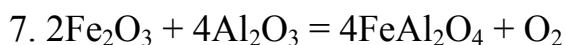
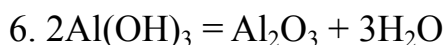
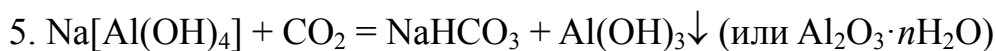
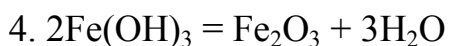
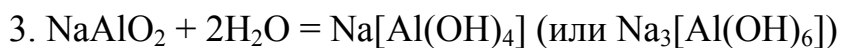
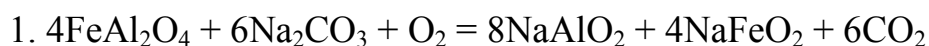


Решения и система оценивания первого теоретического тура

Девятый класс

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

Вещества Б и Д, образующиеся при прокаливании судя по цвету (красный и белый) и получению при прокаливании, представляют собой оксиды, а предшествующие им осадки (А и Г) – гидроксиды. Бурые осадок, образовавшийся при гидролизе продукта окислительного сплавления может быть гидроксидом железа (III), который при нагревании образует красный оксид железа (III). В таком случае, так как минерал Х образуется при нагревании смеси двух оксидов, то он содержит только три элемента, один из которых – железо, а другой – кислород. Масса суммы оксидов $0,46 + 0,59 = 1,05$ г больше массы навески минерала. Это можно объяснить тем, что прокалывание велось на воздухе, а в минерале содержалось железо (II), которое при этом окислилось до железа (III). Проверим, наше предположение, рассчитав количество FeO эквивалентное 0,46 г Fe₂O₃. Оно равно $(0,46/160) \cdot 2 \cdot 72 = 0,41$ г. Сумма $0,41 + 0,59 = 1,0$ г соответствует массе исходного минерала. Таким образом, он содержит 0,00575 моль железа, что соответствует молярной массе 174 на один моль железа. Таким образом, молярная масса второго оксида равна $174 - 72 = 102$ г/моль, что соответствует оксиду алюминия Al₂O₃ и минералу FeAl₂O₄.



Минерал Х – FeAl₂O₄ (герцинит),

А – Fe(OH)₃, Б – Fe₂O₃, Г – Al(OH)₃, Д – Al₂O₃.

Система оценивания:

Вывод о том, что минерал содержит элемент железо	2 балла
Вывод о том, что минерал содержит алюминий	2 балла
Формула минерала	1 балл
Уравнения реакций анализа минерала 7(1–6, 8) штук по 2 балла	14 баллов
Реакция (№7) образования минерала при спекании оксидов	1 балл
ИТОГО: 20 баллов	

Решение задачи 9-2 (С.А. Серяков)

1. Физическим свойства веществ **A** и **D** указывают на их молекулярное строение. Судя по способу получения **D** окислением **A** (описанному в условии) молекулы вещества **D** отличается от **A** только тем, что содержат на один или несколько атомов кислорода больше. Возможность протекания реакции окисления как реакции соединения допускается большей массой **D**, по сравнению с **A**. Такое предположение позволяет оценить количество каждого из веществ (n), поскольку для экспериментов были использованы одинаковые навески **X**.

$$n = \frac{m(D) - m(A)}{16k} = \frac{1,8516 - 1,7484}{16k} = \frac{0,00645}{k} \text{ моль}, \text{ где } k - \text{ число атомов}$$

кислорода в **D**. Для определения атомной массы элемента **Z**, вычислим разности масс навесок **A** и **B** и поделим полученную разность на количество n (см. выше). Если содержание элемента в описываемых веществах **Z** целочисленное, то полученное значение будет кратно атомной массе элемента **Z**. Аналогично можно поступить с разностью масс навесок **C** и **B** (**C** и **A**):

вещества	$m(C) - m(B)$	$m(C) - m(A)$	$m(B) - m(A)$
Δm , г	1,0323	2,0645	1,0322
$M(Z)$, г/моль	$160k$	$320k$	$160k$

Среди молярных масс элементов, целочисленными делителями полученных значений являются кислород (16), сера (32), медь (64), кальций (40) и бром (80). Судя по свойствам описываемых соединений, характерным для веществ молекулярного строения, медь и кальций следует исключить из рассмотрения. В

условии также имеется прямое указание на то, что **X** либо **Z** не являются кислородом.

Выбор серы в качестве элемента **Z** настораживает своей стехиометрией: выходит, что вещество **A** (уже серосодержащее) имеет на 10 атомов серы меньше, чем **C**, значит **A** способно присоединить еще 10 атомов серы (либо эквивалентное количество другого окислителя)! При этом экспериментаторы рассчитывали получить **D** окислением **A** кислородом, тогда $k = 10$ и молярные массы в расчетах становятся «астрономическими». Селен исключим из рассмотрения.

Остановим выбор на броме ($Z = Br_2$). Вычислим молярную массу **A**, и определим возможное значение молярной массы **X** (или величину ей кратную).

$$M(A) = \frac{m(A)}{n} = \frac{1,7484 \cdot k}{0,00645} = 271k \text{ г/моль. В таком случае молярная масса } M(X) =$$

$$271k - 80d:$$

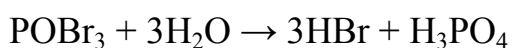
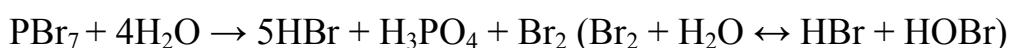
$(k = 1)$	$d = 1$	$d = 2$	$d = 3$	$d = 4$
$M(X), \text{ г/моль}$	191	111	31	< 0

При $k > 1$ значения молярных масс слишком высоки. Следовательно, **X** = P (или P_4) веществом **A** является PBr_3 ; используя значения, полученные в предыдущей таблице, находим, что вещества **B** и **C** содержат на 2 и 4 атома брома больше, чем **A**, соответственно, а вещество **D** содержит больше на один атом кислорода чем **A**. Откуда **B** = PBr_5 , **C** = PBr_7 , **D** = $POBr_3$.

2. Вещество **B** состоит из ионов: катион PBr_4^+ имеет тетраэдрическое строение (атомы брома в вершинах тетраэдра, атом фосфора в центре), анион Br^- (анион PBr_6^- не существует, в отличие от PCl_6^-). Вещество **C** состоит из ионов: катион PBr_4^+ , анион Br_3^- имеет линейное строение.

3. Исходная навеска фосфора: $m = M \cdot n = 31 \cdot 0,00645 = 0,2 \text{ г}$.

Уравнения реакций взаимодействия с водой:



Уравнения реакций взаимодействия со щелочью образующихся смесей:



Таким образом для нейтрализации 1 моль каждого из веществ потребуется количество KOH (a моль): **A** – 5 моль, **B** – 8 моль, **C** – 10 моль, **D** – 6 моль.

Вычислим необходимые объемы:

$$V = \frac{1000 \cdot 0,1n \cdot a}{c} = \frac{1000 \cdot 0,000645 \cdot a}{0,2} = 3,225 \cdot a \text{ мл, откуда}$$

$$V(\text{A}) = 3,225 \cdot 5 = 16,1 \text{ мл;} \quad V(\text{B}) = 3,225 \cdot 8 = 25,8 \text{ мл;}$$

$$V(\text{C}) = 3,225 \cdot 10 = 32,3 \text{ мл;} \quad V(\text{D}) = 3,225 \cdot 6 = 19,4 \text{ мл.}$$

Система оценивания:

1. Верное и аргументированное определение веществ **X, Z, A–D** 6 баллов

по 1 баллу

2. Верное описание структур катиона и аниона в **B** и **C** 2 балла

по 1 баллу

3. Расчет навески **X** 3 балла

Верная запись 8 уравнений по 0,75 балла за каждое 6 баллов

Верное вычисление объема KOH для каждого из веществ **A–D**, 3 балла

по 0,75 балла

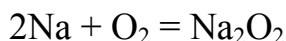
ИТОГО: 20 баллов

Решение задачи 9-3 (А.И. Жиров)

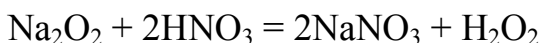
1. Вещество, содержащееся в растворе 1, обладает как восстановительными (в реакции с перманганатом калия), так и окислительными свойствами (в реакции с иодидом калия). При добавлении каталитических количеств диоксида марганца (IV) происходит диспропорционирование продуктов гидролиза вещества **X** с выделением газа. Можно полагать, что газ – простое вещество, которое образуется и при взаимодействии с раствором

перманганата калия. Количество газообразного продукта составляет $287 : (22,4 \cdot 1000) = 0,0128$ моль. Количество электронов, приходящихся на процесс окисления иодид-ионов составляет $25,6 : 1000 = 0,0256$ моль. Это соответствует одноэлектронному процессу окисления иодид-ионов, предполагая двухатомность газообразного продукта. Тогда **X** – ионный пероксид, газ – кислород, продукт гидролиза – пероксид водорода. Определим второй компонент **X**. Молярная масса **X** равна $1 : 0,0128 = 78$ (г/моль). Масса, приходящаяся на однозарядный катион, составляет $78 - 32 = 46$. что соответствует удвоенной атомной массе натрия ($46 : 2 = 23$). Таким образом, **X** – пероксид натрия, который при гидролизе дает пероксид водорода.

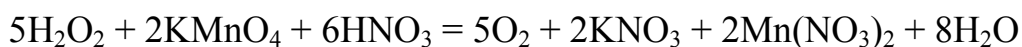
2. Получение **X**:



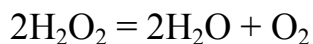
Реакция образования раствора 1:



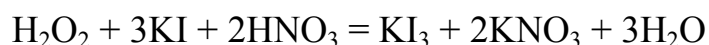
Взаимодействие с раствором перманганата калия:



Каталитическое разложение пероксида водорода:



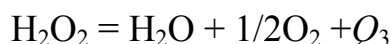
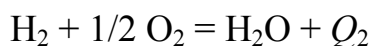
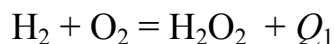
Взаимодействие пероксида водорода с иодидом калия в кислой среде:



«Обесцвечивание» иода (полииодида) тиосульфатом:



3. Теплота образования соответствует тепловому эффекту образования моль данного вещества из простых веществ:



Тепловой эффект $Q_1 = Q_2 - Q_3$.

$Q_3 = 27,3 \cdot 11 \cdot 4,18 : 0,0128 = 98071$ (Дж/моль), или 98 кДж/моль

Тогда теплота образования H_2O_2 составляет $285,8 - 98 = 187,8$ (кДж/моль)

Система оценивания:

вывод о наличии в X кислорода – 2 балла	5 баллов
определение натрия – 1 балл	
формула вещества X – 2 балла	
уравнения реакций по 2 балла за каждое	12 баллов
расчет теплоты образования	3 балла

ИТОГО: 20 баллов

Решение задачи 9-4 (А.А. Дроздов, М.Н. Андреев)

1. Вещество Г, полученное при взаимодействии газов А и Б используется в качестве удобрения, то есть содержит хотя бы один из макроэлементов (N, P, K). Из соединений этих элементов, используемых в качестве составляющих удобрений, под действием щелочи может быть получен только аммиак. Таким образом, Б – аммиак. Газ А – углекислый газ, так как иные газы, выделяемые при действии кислот (H_2S , SO_2) не используются для получения удобрений. Полученные газы взаимодействуют друг с другом в мольном соотношении 1 : 2, что соответствует образованию мочевины (Г):



В состав исходного порошка входит вещество, выделяющее под действием соляной кислоты углекислый газ. По-видимому, это карбонат двухзарядного катиона. По окраске пламени можно предположить, что это катион кальция. Количество вещества углекислого газа равно количеству вещества карбоната.

$$n(CO_2) = n(CaCO_3) = 0,0446 \text{ моль}$$

$$m(CaCO_3) = 0,0446 \cdot 100 = 4,46 \text{ г.}$$

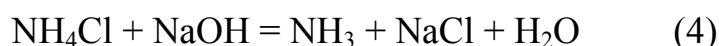
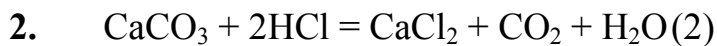
Тогда второе вещество присутствует в смеси, его масса равна $8,92 - 4,46 = 4,46$ г. Количество этого вещества эквивалентно двухкратному количеству углекислого газа: $n(NH_3) = 2n(CO_2) = V/V_m = 0,0892$ моль. Предполагая, что в состав этого вещества входит 1 атом азота, его $M = 50$ г/моль. Такого соединения азота нет.

Если предположить, что в состав этого вещества входит 2 атома азота, то есть $n(N_2) = 0,0446$ моль и $M = 100$ г/моль, что соответствует нитриду

магния Mg_3N_2 .

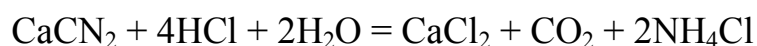
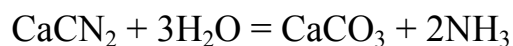
Смесь содержит эквимольные количества карбоната кальция и нитрида магния.

A – CO_2 , **B** – NH_3 , а **Г** – $(NH_2)_2CO$ – мочевины.



Так же условию задачи удовлетворяет смесь 0,0446 моль цианамид кальция с устойчивым к нагреванию до 500 °С веществом, играющем роль балласта (например $CaSO_4$)

В таком случае уравнения реакций гидролиза и с соляной кислотой будут иметь вид:



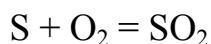
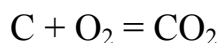
Система оценивания:

Определение газов А и Б по 2 балла	4 балла
Определение состава белого порошка	4 балла
6 уравнений реакций по 2 балла	12 баллов

ИТОГО: 20 баллов

Решение задачи 9-5 (С.А. Серяков)

1. Уравнения реакций полного сгорания:



Теплота сгорания 1 кг углерода может быть получена при $\omega_C = 100\%$:

$$Q_{\text{сгор}}(C) = 339,3 \cdot 100 = 33930 \text{ кДж/кг.}$$

1 кг углерода соответствует $n(C) = 1000/12 = 83,3$ моль, откуда

$$Q_{\text{сгор}}(C) = 33930 / 83,3 = 407 \text{ кДж/моль.}$$

При определении теплоты сгорания 1 кг водорода следует принять $\omega_H = 100\%$:

$$Q_{\text{сгор}}(H_2) = 1256 \cdot 100 - 25,2 \cdot 9 \cdot 100 = 102920 \text{ кДж/кг.}$$

1 кг водорода соответствует $n(H_2) = 1000/2 = 500$ моль, откуда

$$Q_{\text{сгор}}(H_2) = 102920 / 500 = 206 \text{ кДж/моль.}$$

При определении теплоты сгорания 1 кг серы следует принять $\omega_S = 100\%$:

$$Q_{\text{сгор}}(S) = 109 \cdot 100 = 10900 \text{ кДж/кг.}$$

1 кг серы соответствует $n(S) = 1000/32 = 31,25$ моль, откуда

$$Q_{\text{сгор}}(S) = 10900 / 31,25 = 349 \text{ кДж/моль.}$$

2. В пересчете на простые вещества топливо массой 1000 г содержит ($\omega_C/1,2$) моль С, ($5\omega_H$) моль H_2 , ($\omega_S/3,2$) моль S и ($\omega_O/3,2$) моль O_2 . Согласно уравнениям сгорания углерода, водорода и серы, для сжигания такого количества простых веществ требуется:

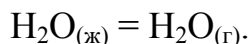
$$n(O_2) = (\omega_C/1,2) + 0,5(5\omega_H) + (\omega_S/3,2) \text{ моль кислорода,}$$

но ($\omega_O/3,2$) моль O_2 уже содержится в топливе (в виде атомов), поэтому объем кислорода, необходимого для полного сжигания топлива, равен:

$$\begin{aligned} V(O_{2,л}) &= 22,4 \cdot ((\omega_C/1,2) + 0,5(5\omega_H) + (\omega_S/3,2) - (\omega_O/3,2)) = \\ &= 18,7\omega_C + 56\omega_H + 7(\omega_S - \omega_O) \end{aligned}$$

3. Последнее слагаемое в формуле Менделеева отвечает за процесс с участием воды, поскольку его величина зависит от массовой доли воды – как содержащейся в топливе (ω_W), так и образующейся при его сжигании ($9\omega_H$). Поскольку сама вода сгорать не может, а слагаемое входит в выражение с

отрицательным знаком, следовательно, оно отвечает процессу испарения воды:



При определении теплоты испарения 1 кг воды следует принять $\omega_{\text{W}} = 100\%$:

$$Q_{\text{исп}}(\text{H}_2\text{O}) = -25,2 \cdot 100 = -2520 \text{ кДж/кг.}$$

1 кг воды соответствует $n(\text{H}_2\text{O}) = 1000/18 = 55,6$ моль, откуда

$$Q_{\text{сгор}}(\text{H}_2\text{O}) = -2520 / 55,6 = -45,3 \text{ кДж/моль.}$$

4. Наибольший коэффициент в формуле Менделеева – у массовой доли водорода, поэтому наивысшей теплотой сгорания будет обладать топливо, содержащее 100 % водорода, т. е. H_2 .

5. Наивысшую теплоту сгорания будет иметь углеводород, в котором массовая доля водорода – наибольшая, т. е. метан CH_4 (75 % C, 25 % H).

6. Рассчитаем удельные теплоты сгорания топлив:

$$Q_{\text{сгор}}(\text{газ}) = 339,3 \cdot 75 + (1256 - 25,2 \cdot 9) \cdot 25 = 51200 \text{ кДж/кг} = 51,2 \text{ МДж/кг.}$$

$$Q_{\text{сгор}}(\text{нефть}) = 339,3 \cdot 83 + 1256 \cdot 10,4 - 109 \cdot (0,7 - 2,8) - 25,2 \cdot (9 \cdot 10,4 + 3) = 39018 \text{ кДж/кг} \approx 39 \text{ МДж/кг}$$

$$Q_{\text{сгор}}(\text{уголь}) = 339,3 \cdot 55,2 + 1256 \cdot 3,8 - 109 \cdot (5,8 - 3,2) - 25,2 \cdot (9 \cdot 3,8 + 8) = 22155 \text{ кДж/кг} \approx 22,2 \text{ МДж/кг.}$$

Вычислим отношения цена / $Q_{\text{сгор}}$:

$$\text{газ} = 0,11 \text{ у. е./МДж} \quad \text{нефть} = 0,48 \text{ у. е./МДж} \quad \text{уголь} = 0,20 \text{ у. е./МДж}$$

Наиболее дешевым топливом (по стоимости получаемой теплоты) является природный газ. Основной недостаток его использования – необходимость обеспечения безопасности функционирования специальной инфраструктуры. Нефть является важнейшим сырьём химической промышленности, использование продуктов её переработки в качестве топлива обусловлено спецификой работы двигателей внутреннего сгорания. Уголь существенно уступает газу по экологичности: до 30 % угля не сгорает в печи (зола), а в процессе его сгорания образуются взвеси тяжелых металлов и выделяются другие токсичные вещества.

Система оценивания

- | | |
|---|-----------|
| 1. По 2 балла за вещество (1 уравнение + 1 расчет Q)
(если теплота рассчитана не на моль, а на кг, то ставится половина баллов) | 6 баллов |
| 2. По 1 баллу за верный коэффициент перед С, Н, S, О | 4 балла |
| 3. Процесс 1 балл + расчет Q – 2 балла | 3 балла |
| 4. Вывод о водороде | 1 балл |
| 5. Вывод о метане | 1,5 балла |
| 6. вычисление теплоты сгорания каждого топлива по 1 баллу
вычисление стоимости по 0,5 балла | 4,5 балла |

ИТОГО: 20 баллов

Десятый класс

Решение задачи 10-1 (В.Д. Долженко)

Из плотности газа **X9** при н. у. вычисляем его молярную массу:
 $M = \rho \cdot V_M = 1,2353 \cdot 22,4 = 27,67$ г/моль. Небольшая величина молярной массы, заметное отличие от целого значения и тот факт, что соединение этого элемента окрашивает пламя в зеленый цвет (реакция 5), позволяет предположить, что газ **X9** – это B_2H_6 , а элемент **X** – Бор.

При сгорании диборана образуется оксид бора B_2O_3 (**X6**) (реакция 10), а при восстановлении оксида магнием по условию образуется аморфный бор (**X7**) (реакция 7).

Оксид бора образуется также при разложении **X4** (реакция 6), которое в свою очередь образуется из **X1** при подкислении (реакция 2). Это позволяет предположить, что **X4** – это борная кислота H_3BO_3 . При взаимодействии H_3BO_3 с концентрированным раствором плавиковой кислоты образуется BF_4 (**X5**) (реакция 4), что согласуется с расчетом молярной массы:

$$M(\mathbf{X5}) = M(B) / \omega(B) = 10,811 / 0,1231 = 87,82 \text{ г/моль.}$$

X5 является сильной кислотой и при взаимодействии с содой образует натриевую соль $NaBF_4$ (**X8**) (реакция 8), которая при нагревании с оксидом бора и серной кислотой дает фторид бора BF_3 (**X10**) (реакция 9), $M(\mathbf{X10}) = \rho \cdot V_M = 3,0270 \cdot 22,4 = 67,805$ г/моль. При восстановлении этого соединения гидридом лития в диэтиловом эфире образуется диборан B_2H_6 (реакция 11).

При взаимодействии борной кислоты с метиловым спиртом (реакция 3) почти количественно образуется эфир борной кислоты $B(OCH_3)_3$ (**X3**).

Вещество **X1** – это бура. При разложении буры происходит отщепление всех молекул воды (реакция 1), а массовая доля бора в этом соединении позволяет установить его состав:

$M(\mathbf{X2}) = n \cdot M(B) / \omega(B) = n \cdot 50,307$ г/моль, где n – число атомов бора в формульной единице. При $n = 4$ $M(\mathbf{X2}) = 201,23$ г/моль, что соответствует

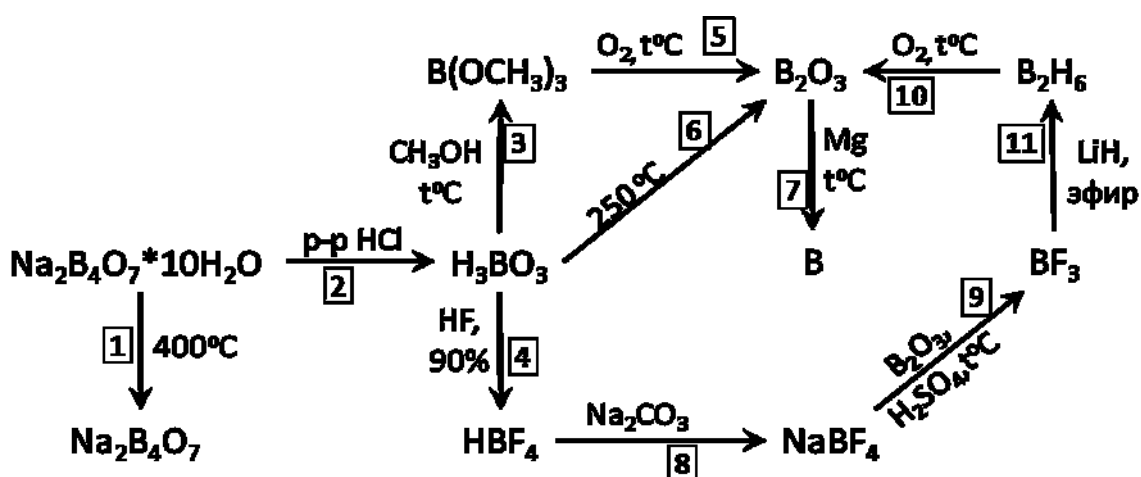
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (X2). Потеря массы составляет $M(\text{X2}) \cdot \omega / (1 - \omega) = 180$ г/моль, что соответствует 10 молекулам воды на формульную единицу: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (X1).

Итак:

X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8	X9	X10
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$\text{B}(\text{OCH}_3)_3$	H_3BO_3	HBF_4	B_2O_3	B	NaBF_4	B_2H_6	BF_3

Уравнения реакций:

- 1) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$
- 2) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + 2\text{HCl} \Rightarrow 4\text{H}_3\text{BO}_3 \downarrow + 2\text{NaCl} + 5\text{H}_2\text{O}$
- 3) $\text{H}_3\text{BO}_3 + 3\text{CH}_3\text{OH} \Rightarrow \text{B}(\text{OCH}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
- 4) $\text{H}_3\text{BO}_3 + 4\text{HF} \Rightarrow \text{HBF}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$
- 5) $2\text{B}(\text{OCH}_3)_3 + 9\text{O}_2 \Rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 + 6\text{CO}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$
- 6) $2 \text{H}_3\text{BO}_3 \Rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$
- 7) $\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{Mg} \Rightarrow 2\text{B} + 3\text{MgO}$
- 8) $2\text{HBF}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \Rightarrow 2\text{NaBF}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 9) $6\text{NaBF}_4 + \text{B}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{SO}_4 \Rightarrow 8\text{BF}_3 + 6\text{NaHSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$
- 10) $\text{B}_2\text{H}_6 + 3 \text{O}_2 \Rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
- 11) $2\text{BF}_3 + 6\text{LiH} \Rightarrow 6\text{LiF} + \text{B}_2\text{H}_6$



Система оценивания:

Уравнения реакций 1–11 по 1,5 балла,	16,5 балла
Расчет молярной массы (X1 , X2 , X5 , X9 и X10) по 0,5 балла	2,5 балла
Название минерала	1 балл
ИТОГО	20 баллов

Решение задачи 10-2 (А.В. Задесенец)

1. Окисление аммиака, каталитический дожиг выхлопных газов, каталитический риформинг, органический синтез (гидрирование/дегидрирование, изомеризация, окисление) и др.

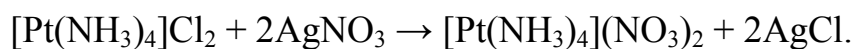
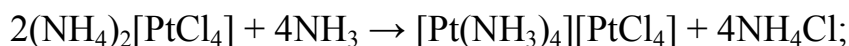
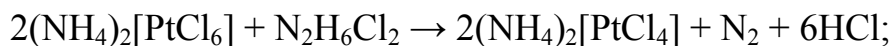
2. Содержание платины в соли **A** составляет 52,30 %. Отсюда можно вычислить молярную массу соли **A**: $M_A = 195,1/0,523 = 373,0$ г/моль. За вычетом массы платины и четырех атомов хлора остается $373 - 195,1 - 4 \cdot 35,45 = 36,1$, что с хорошей точностью соответствует двум ионам аммония. Следовательно, **A** – $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_4]$.

Для зеленой соли Магнуса **B** (65,02% Pt) получаем $M_B = 195,1 / 0,6502 = 300,1$ г/моль. За вычетом массы платины остается $300,1 - 195,1 = 105$. Поскольку из условия видно, что координационное число платины (II) равно четырем, несложный перебор показывает, что на один атом платины в комплексе приходится два атома хлора и две молекулы координированного аммиака. Однако, комплекс $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ является не заряженным, а в условии сказано, что соль состоит из комплексных катионов и комплексных анионов. Следовательно, необходимо удвоить простейшую формулу, объединив нейтральные и отрицательно заряженные лиганды вокруг разных атомов платины. Тогда формула **B** – $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$.

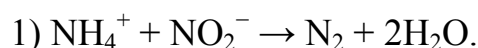
Из способа получения и последующего превращения соли **B** в $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ обработкой нитратом серебра следует, что **B** – $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$. Проверка показывает, что наше предположение верно: $195,1/334,1 = 0,5840$.

Итак, **A** – $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_4]$, **B** – $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$, **B** – $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$.

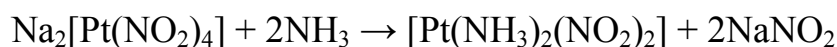
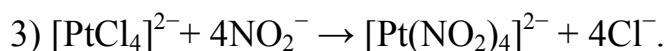
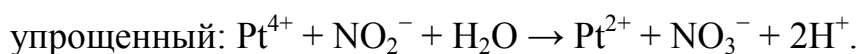
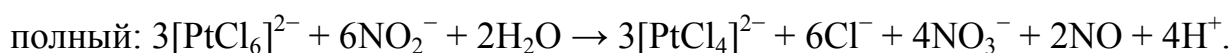
Уравнения реакций:



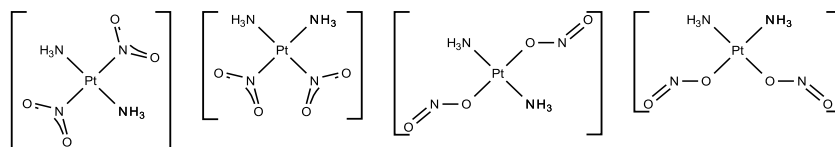
3.



2) Допустимы три варианта представления:



5.



а

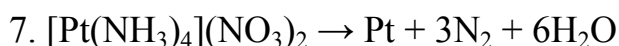
б = Д

в

г

Нитрит-ион может координироваться к ионам переходных металлов как атомом азота (нитрокомплексы), так и атомом кислорода (нитритокомплексы). Второй вариант реализуется гораздо реже, причем это возможно только в кислой среде. Поэтому варианты в) и г) можно отбросить.

Поскольку координированный нитрит-ион обладает значительно более сильным трансвлиянием, чем молекула координированного аммиака, на этом пути получается цис-изомер, т. е. комплекс б).



Система оценивания:

1. 2 примера и более 1 балл 1 балл
1 пример – 0,5 балла
2. Формулы соединений А–В по 1 баллу 7 баллов
Уравнения схемы 1 (4 шт) по 1 баллу
3. Уравнения, иллюстрирующие функции нитрита натрия 4 балла
(4 шт) по 1 баллу
4. Формулы соединений Г и Д по 1 баллу 3 балла
Уравнение реакции Г → Д – 1 балл
5. Структурные формулы а) – г) по 0,5 баллов 3 балла
Указание на структуру б) – 1 балл
6. Уравнение реакции Д → [Pt(NH₃)₄](NO₃)₂ 1 балл
7. Уравнение реакции разложения [Pt(NH₃)₄](NO₃)₂ 1 балл

ИТОГО: 20 баллов**Решение задачи 10-3 (А.А. Дроздов, М.Н. Андреев)**

Твердые бинарные соединения прореагировали с водой без выделения газа. Логично предположить, что это оксиды или галогениды, так как содержат в своем составе один и тот же элемент Z. Остановимся на оксидах.

Пусть их формулы A^{a+}O_{a/2} и B^{b+}O_{b/2} тогда из закона кратных отношений найдем:

$$52/A : 48/16 = 1 : a/2 \text{ или } A = 8,67a \text{ и } 56,36/B : 43,64/16 = 1 : b/2 \text{ или } B = 10,33b$$

<i>a</i>	A		цвет	<i>b</i>	B		цвет
1	8,67	Be ?		1	10,33	B ?	
2	17,33	-		2	20,66	Ne ?	
3	26,00	-		3	31,00	P !	белый
4	34,67	Cl ?		4	41,33	-	
5	43,33	-		5	51,66	Cr ?	
6	52,00	Cr !	красный	6	61,99	-	
7	60,67	-		7	72,32	Ge ?	

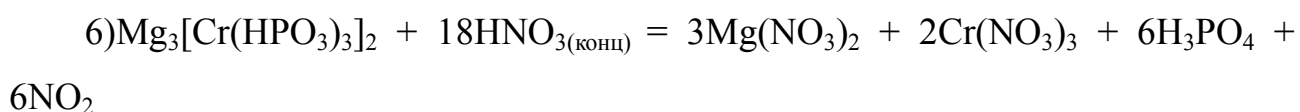
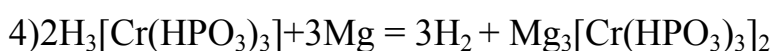
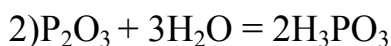
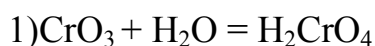
Таким образом получим, что X – это оксид хрома (VI), Y – это оксид фосфора (III),
Z – кислород.

При взаимодействии этих веществ с водой образуются кислоты: хромовая (H_2CrO_4) и фосфористая (H_3PO_3 – двухосновная кислота). При приливании раствора хромовой кислоты к фосфористой кислоте образуется комплексная кислота. Формулу ее аниона можно установить из расчета магниевой соли. Формулу комплексной соли формально можно представить в виде комбинаций оксидов, как это принято в химической технологии: $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

$\nu(\text{Mg}) : \nu(\text{O}) = 10,98/24 : 43,90/16 = 0,4575 : 2,7438 = 1 : 6$, а соотношение $\nu(\text{P}) : \nu(\text{O}) = 1 : 3$ (из фосфористой кислоты).

Используя массовые доли кислорода и магния найдем соотношение $\nu(\text{Mg}) : \nu(\text{Cr}) : \nu(\text{P}) : \nu(\text{H}) = 3 : 2 : 6 : 6$, или $3\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, что соответствует искомой комплексной соли $\text{Mg}_3[\text{Cr}(\text{HPO}_3)_3]_2$.

Исходное предположение о том, что твердые бинарные соединения являлись не оксидами, а галогенидами, не находит подтверждения в расчетах.



Система оценивания:

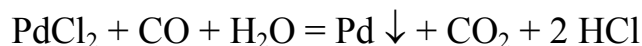
Обоснование элемента Z	1 балл
Определение X и Y по 2 балла	4 баллов
Определение M, N, O по 2 балла	6 баллов
6 уравнений реакций по 1,5 балла	9 баллов

ИТОГО: 20 баллов

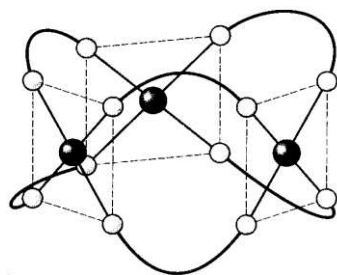
Решение задачи 10-4 (Х.Б. Тухтаев):

1. Можно предположить, что взаимодействие **X** с соляной кислотой представляет собой реакцию обмена, то есть **Y** – хлорид металла. Тогда если металл одновалентный, то молекулярная масса хлорида должна быть равна $35.5/0.40 = 88.75$, а атомная масса металла 53.25. Для соли состава MCl_2 атомная масса металла равна 106.5, для MCl_3 – 159.75, для MCl_4 – 213. Видно, что единственным возможным решением является палладий (атомная масса 106.4), то есть **Y** – $PdCl_2$. Это согласуется с тем, что соль **X** является катализатором реакций кросс-сочетания, поскольку эти реакции катализируются преимущественно комплексами металлов платиновой группы, в первую очередь палладия. Тогда молекулярная масса соли **X** равна $106.4/0.474 = 224.47 \approx 224.4$. Поскольку мы полагаем, что произошла реакция обмена, то соль **X** имеет формулу $Pd(RCO_2)_2$. Тогда на один анион RCO_2^- приходится 59 а. е. м. Легко можно определить, что это – ацетат-ион, то есть **X** – $Pd(OAc)_2$.

2. Определение окиси углерода основано, очевидно, на восстановлении палладия из его хлорида действием CO. Тогда мы можем написать:



3. Координационное число палладия равно 4. Ион палладия в ацетате имеет квадратно-планарное окружение. Учитывая всё это, структуру $Pd_3(OAc)_6$ можно нарисовать так:



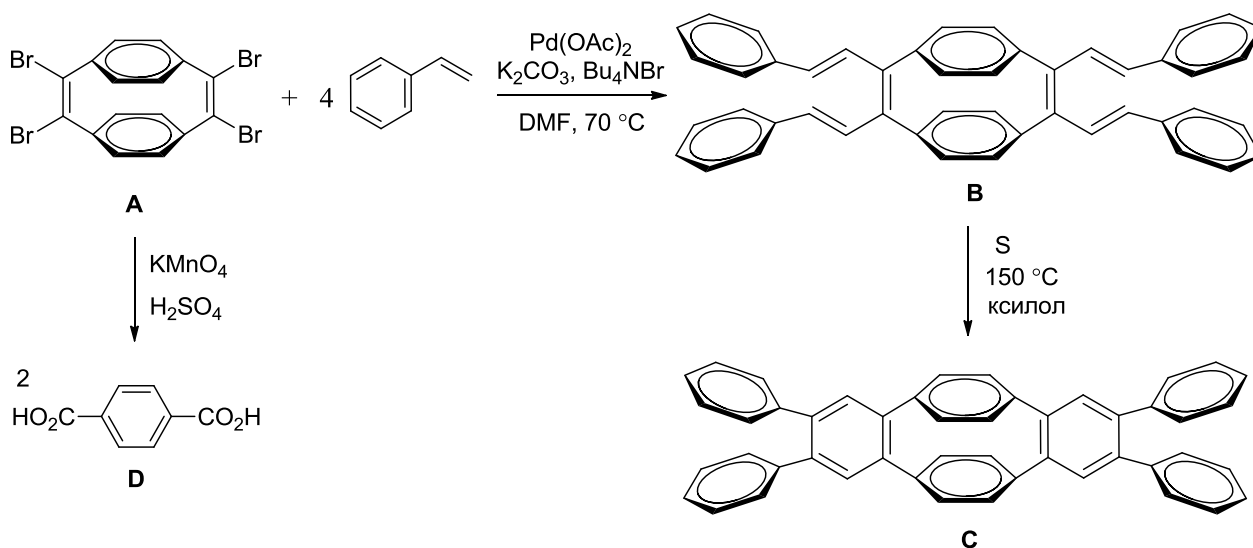
, где ● Pd, а ○ CH₃COO⁻

4. По содержанию брома в тетрабромиде **A** рассчитываем его молекулярную массу. $80 \times 4 / 0.615 = 520$. То есть на C и H (**A** – производное углеводорода) остаётся $(520 - 320) = 200$ а. е. м. Количество атомов углерода в **A** кратно четырём. То есть на углерод приходится $(48n)$ а. е. м. Единственно

возможная молекулярная формула для **A**: $C_{16}H_8Br_4$.

5. Соединение **A** – производное углеводорода класса циклофанов. Но даже если мы не знаем, что такое циклофаны, можно определить структуру **A** из имеющихся данных. Во-первых, высокая степень ненасыщенности **A** позволяет предположить, что это соединение содержит два бензольных цикла. Поскольку в **A** лишь один тип атомов водорода, то есть все 8 атомов водорода одинаковы, можно сделать вывод, что оба бензольных цикла имеют *para*-замещение, причем эти заместители одинаковы (иначе атомы водорода одного цикла будут отличаться от атомов водорода другого цикла). Но тогда на все 4 заместителя приходится 4 атома углерода и 4 атома брома. Это возможно только в одном случае: каждое из *para*-положений одного бензольного цикла связано с фрагментом CBr , соединённый двойной связью с другим фрагментом CBr из другого цикла. Действительно, в такой молекуле 4 замещённых атома углерода бензольных циклов эквиваленты (первый тип атомов углерода), 4 атома углерода фрагментов $BrC=CBr$ эквивалентны (второй тип атомов углерода) и 8 незамещённых атомов углерода двух бензольных циклов тоже эквивалентны (третий тип атомов углерода). Окисление одной молекулы такого соединения должно приводить к образованию двух молекул терефталевой (бензол-1,4-дикарбоновой) кислоты, которая действительно содержит два типа атомов водорода в соотношении 2:1. На нейтрализацию 0.008 моль ($1.328/166$) терефталевой кислоты требуется 0.016 моль КОН. Расчёт показывает, что было использовано именно $17.15 \cdot 1.045 \cdot 0.05 / 56 = 0.016$ моль КОН.

Из условия задачи понятно, что ацетат палладия катализирует взаимодействие между **A** и стиролом по реакции Хека. Это позволяет написать структурную формулу **B**. При нагревании **B** с серой образуется соединение **C**, которое не дает продуктов присоединения при реакции с бромом, а дает исключительно продукты замещения. Это позволяет сделать вывод, что гексатриеновый фрагмент в **C** превратился в еще один бензольный цикл (реакция сопровождается отщеплением водорода, для чего к **B** и добавляли серу). Теперь можно написать все соединения **A–D**.



Система оценивания:

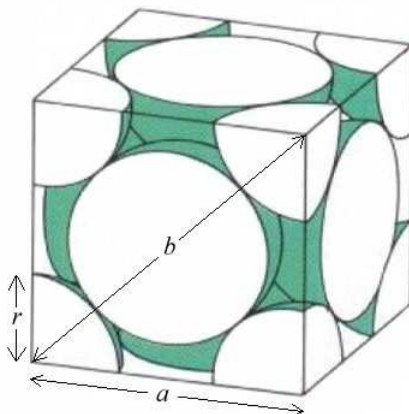
Соли X и Y – по 2 балла	4 балла
Уравнение реакции	2 балла
Пространственное строение тримера X	3 балла
Расчёт молекулярной формулы A	2 балла
Структурные формулы A, B, D – по 2 балла	9 баллов
структурная формула C – 3 балла	

ИТОГО: 20 баллов

Решение задачи 10-5 (С.И. Каргов)

1. Объём одного моля палладия равен

$$V_{\text{Pd}} = \frac{M}{\rho} = \frac{106.4}{12.02} = 8.852 \text{ см}^3/\text{моль}.$$



Из рисунка видно, что общее число атомов палладия в элементарной ячейке равно

$$6 \cdot \frac{1}{2} \text{ (на гранях куба)} + 8 \cdot \frac{1}{8} \text{ (в вершинах куба)} = 4.$$

Тогда объём элементарной ячейки равен

$$V_{\text{яч}} = \frac{V_{\text{Pd}}}{N_{\text{A}}} \cdot 4 = \frac{8.852}{6.02 \cdot 10^{23}} \cdot 4 = 5.88 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3.$$

Следовательно, длина ребра элементарной ячейки равна

$$a = \sqrt[3]{V_{\text{яч}}} = 3.89 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 389 \text{ пм}.$$

Из рисунка видно, что диагональ грани куба $b = 4r$. По теореме Пифагора

$$b^2 = a^2 + a^2,$$

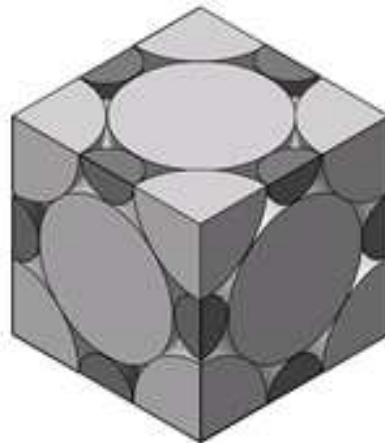
или

$$16r^2 = 2a^2,$$

откуда

$$r = \frac{a}{2\sqrt{2}} = 138 \text{ пм}.$$

2. Самые большие пустоты в кристаллической решётке палладия расположены в центре куба и в серединах его рёбер. (Каждая из этих пустот окружена шестью атомами палладия, занимающими места в вершинах правильного октаэдра, поэтому они называются октаэдрическими пустотами).



Из рисунка видно, что максимальный радиус атома, который может поместиться в эти пустоты, равен

$$r_m = \frac{a - 2r}{2} = \frac{389 - 2 \cdot 138}{2} = 57 \text{ пм}.$$

3. Исходя из размера пустот, можно сделать вывод, что водород находится в кристаллической решётке палладия в виде атомов, поскольку молекулярный водород в пустотах уместиться не может.

4. Общее число октаэдрических пустот в элементарной ячейке палладия равно

$$1 \text{ (в центре куба)} + 12 \cdot \frac{1}{4} \text{ (в серединах рёбер)} = 4.$$

Следовательно, максимальное число атомов водорода, которое может поместиться в элементарной кубической ячейке палладия, равно 4.

5. Из пунктов 1 и 4 следует, что в 1 моль твёрдого палладия теоретически может максимально раствориться 1 моль атомарного водорода, или 0.5 моль молекулярного водорода. Это количество водорода при давлении 1 атм и температуре 25 °С занимает объём

$$V_{\text{H}_2} = \frac{nRT}{p} = \frac{0.5 \cdot 8.314 \cdot 298}{101.3} = 12.23 \text{ л} = 12230 \text{ см}^3.$$

Тогда

$$\frac{V_{\text{H}_2}}{V_{\text{Pd}}} = \frac{12230}{8.852} = 1380.$$

Следовательно, в одном объёме твёрдого палладия теоретически может максимально раствориться 1380 объёмов газообразного водорода.

6. Между газообразным водородом и водородом, растворённым в палладии, устанавливается равновесие



Константа равновесия этой реакции

$$K = \frac{C_{\text{H}}^2}{p_{\text{H}_2}},$$

где C_{H} – концентрация атомарного водорода в металле, p_{H_2} – давление газообразного водорода. Тогда

$$C_{\text{H}}^2 = K \cdot p_{\text{H}_2},$$

откуда

$$C_{\text{H}} = \sqrt{K \cdot p_{\text{H}_2}} = \text{const} \cdot \sqrt{p_{\text{H}_2}}.$$

Система оценивания:

- | | |
|---|-----------------|
| 1. По 2 балла за число атомов, длину ребра и радиус атома | 6 баллов |
| 2. Расчет размера полости. За верный расчёт с неверно найденными значениями из п. 1 – полный балл. | 2 балла |
| 3. Верный ответ – 1 балл, объяснение атомизации водорода – 1балл | 2 балла |
| 4. Расчет числа атомов водорода | 4 балла |
| 5. Расчет мольного отношения – 1балл,
расчет объема водорода – 1 балл
За верный расчёт с неверно найденными значениями из пп. 1 и 4 – полный балл | 2 балла |
| 6. Вывод уравнения зависимости концентрации водорода в Pd | 4 балла |

ИТОГО: 20 баллов

Одиннадцатый класс

Решение задачи 11-1 (В. В. Аяри)

1) Из условий задачи ясно, что рассматриваемая смесь содержит растворимые и нерастворимые соли угольной кислоты. В число растворимых солей входят карбонаты и гидрокарбонаты щелочных металлов, гидрокарбонаты металлов иных групп неустойчивы в твердом виде, а их карбонаты если и существуют, то нерастворимы. Обозначим за x , y и z , соответственно, количества веществ, относящихся к трем типам – гидрокарбонаты, растворимые карбонаты, нерастворимые карбонаты – и содержащихся в 0,1 г исходной смеси.

При титровании с соляной кислотой реагируют только растворимые соединения (нерастворимые компоненты отфильтровывают). При этом, поскольку с использованием метилового оранжевого титрование протекает до угольной кислоты, гидрокарбонаты реагируют с HCl в соотношении 1 : 1, а карбонаты – 1 : 2. Поэтому количество затраченной на титрование HCl может быть представлено как: $x + 2y = c_T V_{T1}$, где c_T – концентрация раствора титранта, V_{T1} – его объем.

Прокаливание при 200 °С приводит к разложению гидрокарбонатов в соответствии с уравнением: $\text{HCO}_3^- \rightarrow 1/2\text{CO}_3^{2-} + 1/2\text{CO}_2\uparrow + 1/2\text{H}_2\text{O}\uparrow$. Вследствие этого происходит уменьшение массы смеси. Из каждых 0,1 г

исходной смеси получается $[0,1 - (M(\text{H}_2\text{O}) + M(\text{CO}_2)) \cdot \frac{x}{2}]$ грамм новой. На

титрование новой смеси такой массы пойдет $\frac{x}{2} \cdot 2 + 2y$ моль HCl. Но по условию

для титрования берут 0,1 г не исходной, а новой (полученной после прокаливания) смеси, поэтому количество титранта будет равно:

$c_T V_{T2} = (x + 2y) \cdot \frac{0,1}{0,1 - (M(\text{H}_2\text{O}) + M(\text{CO}_2)) \cdot \frac{x}{2}}$. Подставив вместо $x + 2y$ произведение

$c_T V_{T1}$, получим уравнение с одной переменной, откуда $x = 0,373$ ммоль. Значение

у найдем из первого уравнения: $y = \frac{c_T V_{T1} - x}{2} = 0,4635$ ммоль.

Мы видим, что гидрокарбонаты и растворимые карбонаты присутствуют в смеси в сравнимых количествах. Кроме того, в ней присутствует нерастворимый компонент. Поскольку известно, что в смеси ровно три индивидуальных соединения, то приходим к выводу, что каждое из них соответствует своему типу из указанных выше, иными словами, смесь содержит один гидрокарбонат, один растворимый карбонат и один нерастворимый карбонат. Растворимые соединения – это соли щелочных металлов. Поскольку известно, что один из металлов, входящих в состав солей, щелочноземельный, то именно ему соответствует нерастворимый карбонат.

Прокаливание при 1400 °С должно приводить к разложению не только гидрокарбоната, но и карбоната щелочноземельного металла до соответствующего оксида: $MeCO_3 \rightarrow MeO + CO_2 \uparrow$. В этом случае из каждых 0,1 г исходной смеси будет образовываться $[0,1 - (M(H_2O) + M(CO_2)) \cdot \frac{x}{2} - M(CO_2) \cdot z = 0,0884 - M(CO_2) \cdot z]$ грамм новой.

Руководствуясь теми же соображениями, что и раньше, приходим к уравнению

$$c_T V_{T3} = (x + 2y) \cdot \frac{0,1}{0,0884 - M(CO_2) \cdot z}, \text{ откуда } z = 0,0906 \text{ ммоль.}$$

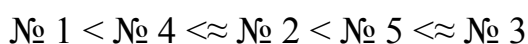
Для вычисления мольных долей компонентов найдем общее число ммоль: $\nu = x + y + z = 0,927$ ммоль. Тогда мольные доли компонентов составят: 40 %; 50 % и 10 % для гидрокарбоната щелочного металла, карбоната щелочного металла и карбоната щелочноземельного металла, соответственно.

2) Как мы видели в процессе решения задания 1, при прокаливании навески 0,1 г как при 200 °С, так и при 1400 °С общее число молей кислоты, затраченной на титрование остается равным $x + 2y$. Поэтому на титрование раствора № 4 и № 5 пойдет такой же объем титранта, что и на титрование раствора № 1, то есть 13,0 мл.

Такой ответ можно обосновать и по-другому. При прокаливании навески при 200 °С из системы удаляется CO_2 и H_2O , то есть, по сути, угольная кислота,

которая является также продуктом титрования карбонатов и гидрокарбонатов HCl. Поскольку продукт титрования не должен оказывать влияния на объем затраченного титранта, потеря угольной кислоты не изменит затраченного объема HCl, иными словами, число моль-эквивалентов присутствующих в системе оснований остается тем же. В случае прокаливании при 1400 °C также не удаляется ничего, кроме CO₂ и H₂O, а при растворении в воде в осадок выпадает все тот же карбонат щелочноземельного металла (оксид металла реагирует с водой с образованием гидроксида, который, взаимодействуя с избытком карбонат-ионов, дает карбонат, при этом выделяется эквивалентное количество гидроксид-ионов). Таким образом, в этом случае общее число моль-эквивалентов присутствующих в системе оснований останется тем же и объем затраченного титранта также составит 13,0 мл.

3) При прокаливании 0,1 г смеси гидрокарбоната и карбонатов при 200 °C происходит удаление из системы сопряженной кислоты, в растворе остается только основание (карбонат-ион), поэтому pH такого раствора (№ 4) будет больше. При прокаливании такой же навески при 1400 °C и ее последующем растворении в воде, помимо карбонатов, в растворе будет присутствовать гидроксид щелочноземельного металла, который, прореагировав с их частью, высвободит в два раза большее количество гидроксид-ионов. Гидроксид-ион – сильное основание, поэтому pH такого раствора (№ 5) будет еще выше. Растворы № 2 и № 3 отличаются от растворов № 4 и № 5, соответственно, лишь тем, что в воде растворяют несколько большее количество смеси, поэтому pH раствора № 2 несколько больше pH раствора №4, а pH раствора № 3 несколько больше pH раствора № 5. Итого, имеем следующий ряд по возрастанию pH:



Заполним таблицу ответов:

№ вопроса		Ответы		
		1	Мольные доли компонентов, %:	40
2	Объемы титрантов, мл:	Раствор № 4 (200 °С): 13,0	Раствор № 5 (1400 °С): 13,0	
3	Ряд растворов по возрастанию pH:	№ 1 < № 4 ≈ № 2 < № 5 ≈ № 3		

Система оценивания

- | | |
|---|----------|
| 1. По 3 балла за каждое значение массовой доли | 9 баллов |
| 2. По 2,5 балла за каждое значение объема титранта | 5 баллов |
| 3. По 1,5 баллу за каждую правильно упорядоченную пару соседних членов ряда | 6 баллов |

ИТОГО: 20 баллов

Решение задачи 11-2 (В. В. Дробот)

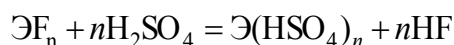
1. В реакции бинарного соединения А с концентрированной серной кислотой образуется газ В, содержащий элемент Х. Водный раствор газа В проявляет слабые кислотные свойства ($K_d = 6.8 \cdot 10^{-4}$). Значит, элемент Х – неметалл. При действии концентрированной серной кислоты на твердые галогениды и сульфиды металлов выделяются газообразные вещества, водные растворы которых проявляют кислотные свойства. Слабыми кислотами являются растворы сероводорода и фтороводорода. По способу получения простого вещества элемента Х электролизом, можно заключить, что Х – **фтор**.

Простое вещество – F₂, вещество В – фтороводород HF.

Из трех распространенных фторосодержащих минералов (плавиковый шпат, фторапатит, криолит) только плавиковый шпат является бинарным соединением. **Минерал А – плавиковый шпат, CaF₂**

К этому результату можно прийти и используя данные задачи.

Уравнение реакции А с концентрированной серной кислотой



Конечную концентрацию плавиковой кислоты рассчитаем по приведенной в условии формуле

$$C = 10^{\frac{0.5pK-pH}{0.5}} = 1.47 \cdot 10^{-3} \text{ М}$$

Так как выделившийся в результате реакции газ поглотили 1 л воды и затем разбавили полученный раствор в 10 раз, то количество выделившегося фтороводорода составляет $1.47 \cdot 10^{-2}$ моль.

Молярную массу ЭF_n выразим с учетом, что

$$\nu(\text{ЭF}_n) = \frac{\nu(\text{HF})}{n}$$

$$M(\text{ЭF}_n) = \frac{m}{\nu} = \frac{m \cdot n}{\nu(\text{HF})} = \frac{0.5733n}{0.0147} = 39n$$

При $n = 2$ молярная масса соли $M(\text{ЭF}_n) = 78$ г/моль и Э это кальций.

Минерал А – плавиковый шпат, CaF_2

Уравнение реакции получения В



Оксид кремния (IV) сильно мешает получению кислоты, т. к. протекают реакции



2. В атомной энергетике производные фтора используют для обогащения урана. В быту фторопроизводные применяют в холодильных установках (фреоны), в качестве непригораемых покрытий (тефлон), широко используют зубную пасту с добавками фторидов.

3. По условию Y2 бинарное соединение и содержание фтора в нем составляет 43.77 %. Представим Y2 как ЭF_n . Тогда молярная масса Э может быть рассчитана из соотношения

$$\frac{56.23}{M(\text{Э})} = \frac{43.77}{18.99} n$$

Перебором n находим, что при $n = 5$ $M(\text{Э}) \approx 122$ г/моль. Э – Sb. **Y2 = SbF_5 .**

Аналогично найдем формулу бинарного соединения Y3.

$$\frac{49.11}{M(\text{Э})} = \frac{50.89}{18.99}n$$

Перебором n находим, что при $n = 3$ $M(\text{Э}) \approx 54.9$ г/моль. Э – Mn. **Y3 = MnF₃**.

Значит, **Y1** в своем составе помимо фтора, содержит марганец. Представим соединение **Y1** как $\text{Э}_m\text{MnF}_n$

Найдем молярную массу **Y1** по содержанию фтора

$$M(\text{Y1}) = \frac{M(\text{F}) \cdot n}{\omega(\text{F})} = \frac{18.99n}{0.4615} = 41.17n$$

Выразим массу остатка (Э_m):

$$mM(\text{Э}) = M(\text{Y1}) - M(\text{Mn}) - nM(\text{F}) = 41.17n - M(\text{Mn}) - nM(\text{F}) = 22.17n - 54.9$$

Перебором n находим, что при $n = 6$ масса остатка $mM(\text{Э}) \approx 78$ г.

При $m = 2$ получаем Э – K. Таким образом, **Y1 = K₂MnF₆**.

Уравнение реакции



K_2MnF_6 – гексафтороманганат (IV) калия

SbF_5 – пентафторид сурьмы

MnF_3 – трифторид марганца

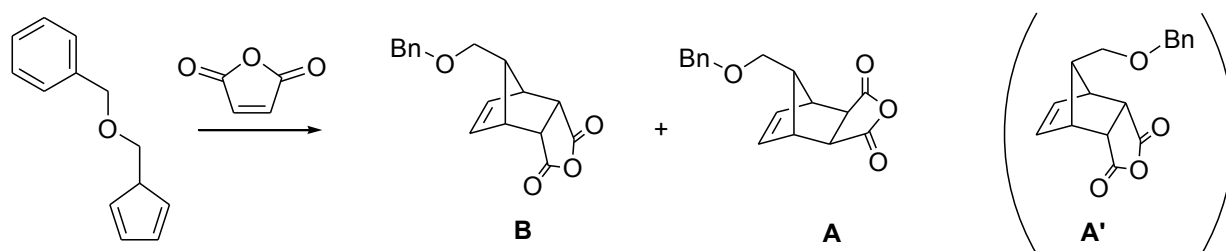
Система оценивания:

Установление элемента	2 балла
Формула простого вещества	1 балл
Состав минерала А и простого вещества В по 2 балла	4 балла
Уравнение реакции 1	2 балла
Реакции 2 и 3 по 1 баллу	2 балла
Примеры использования: 2 примера по 1 баллу	2 балла
Состав Y1, Y2, Y3 по 1.5 балла	4.5 балла
Название Y1, Y2, Y3 по 0.5 балла	1.5 балла
Уравнение реакции 4	1 балл

ИТОГО: 20 баллов

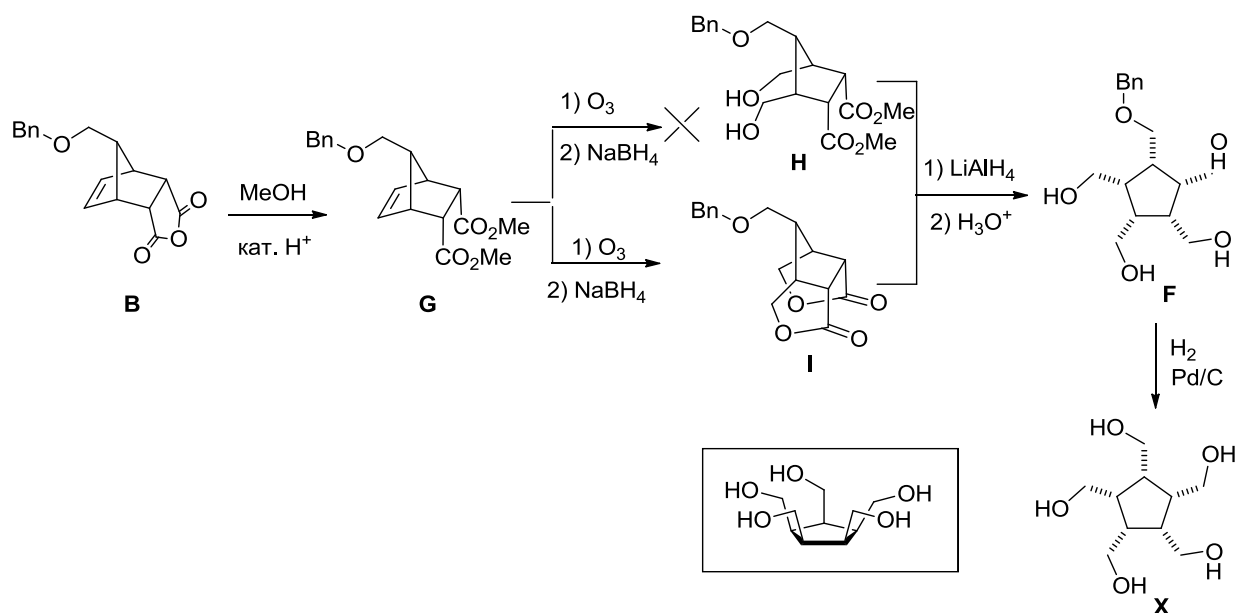
Решение задачи 11-3 (И. В. Трушков):

Первая стадия – реакция Дильса–Альдера. В данном случае можно написать 4 изомера продукта: бензилоксиметильный фрагмент направлен в сторону подходящего малеинового ангидрида (*син*-) или в противоположную сторону (*анти*-); фрагмент малеинового ангидрида имеет *экзо*- или *эндо*-ориентацию. Выбор основного изомера может быть сделан либо на знании правил реакции Дильса–Альдера, либо на основании симметрии продукта **X** (см. далее). Известно, что реакция производных циклопентадиена с типичными диенофилами дает преимущественно *эндо*-аддукт. Даже с точки зрения логики можно догадаться, что при образовании продукта диенофил подходит так, чтобы объемный бензилоксиметильный заместитель был направлен в противоположную сторону (*анти*). Таким образом, основной продукт **B** – *эндо-анти*. Минорный продукт **A**: *экзо-анти*, но за правильный ответ принимается и *эндо-син* (**A'**).



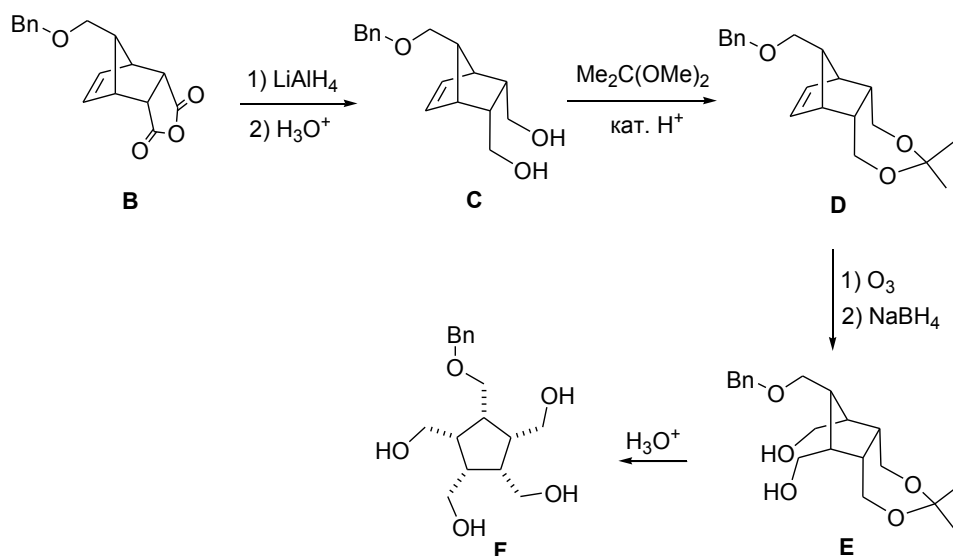
Молекулярная формула **B** – $C_{17}H_{16}O_4$, а у соединения **G** – $C_{19}H_{22}O_5$. Сравнивая эти формулы и учитывая, что **G** образуется в реакции **B** с метанолом, можно сделать вывод, что **G** – диметилловый эфир, образующийся из ангидрида **B**. Американские ученые предполагали, что после озонирования и восстановления озонида боргидридом натрия в соответствии с описанием аналогичных реакций в учебниках должен образоваться диол. Однако, как выяснили французы, вместо этого образовалось трициклическое соединение, имеющее меньше на 2 атома С, 8 атомов Н и 2 атома О. Единственное возможное объяснение – два образующихся при восстановлении озонида алкоголята внутримолекулярно атакуют соответствующие сложноэфирные фрагменты, с отщеплением двух молекул метанола. Однако и **H**, и **I** при восстановлении алюмогидридом лития дают одно и то же соединение **F**. Для

тех, кто не знает, что образуется при действии алюмогидрида лития, дана подсказка при превращении **B** в **C**: по брутто-формуле **C**, можно понять, что фрагмент ангидрида превращается в соответствующий диол. То есть восстановление **H** и **I** также приведёт к аналогичному диолу. Гидрогенолиз **F** приводит к целевому высокосимметричному соединению **X** (простейшая формула которого, как следует из содержания C и H – C₂H₄O). В принципе, формулу **X** можно написать сразу, т. к. понятно, что центральный фрагмент **X** – циклопентан, причем каждый атом углерода в цикле соединен с одним и тем же заместителем (содержащим один атом углерода, три водорода и один атом кислорода). Поскольку восстановление сложноэфирной группы дает фрагмент CH₂OH, этот заместитель – CH₂OH. Чтобы молекула **X** содержала только два типа атомов углерода и три типа атомов водорода, все заместители должны быть в *цис*-положении друг к другу. Такая молекула немного напоминает колпак шута с пятью «рогами», причем OH-группы выступают в роли «бубенчиков».



В «исправленной» версии французские ученые восстановили ангидрид **B** в диол **C**. Превращение **C** в **D** – введение в молекулу 3 атомов C и 4 атомов H. Это – образование кеталя (замещение в Me₂C(OMe)₂ двух метокси-групп на спиртовые фрагменты **C**). Далее идет озонирование и восстановление озонида NaBH₄. Поскольку в **D** нет функций, которые могли бы прореагировать с образующимися в ходе восстановления алкоголятами, расщепление связи C=C

дает, очевидно, два фрагмента CH_2OH . Гидролиз кеталя приводит к уже известному нам соединению **F**.

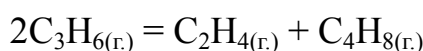


Система оценивания:

10 структурных формул по 2 балла. Всего 20 баллов. В случае, если формулы **C–H** написаны с неправильной стереохимией или без указания стереохимии (но правильно во всем остальном), то за них ставится неполный балл.

Решение задачи 11-4 (О. Г. Сальников)

1. Реакция метатезиса пропена протекает по следующему уравнению:



Для данной реакции $\Delta_r G^\circ_{298} = 62.94 + 68.14 - 2 \cdot 62.70 = 5.68$ кДж/моль.

Тогда константа равновесия $K_p = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{5680}{8.314 \cdot 298}\right) = 0.101$.

Количество молекул в газовой фазе в ходе реакции не меняется. Обозначив

мольную долю этена в равновесной смеси через X , получаем $K_p = \frac{X^2}{(1-2X)^2} =$

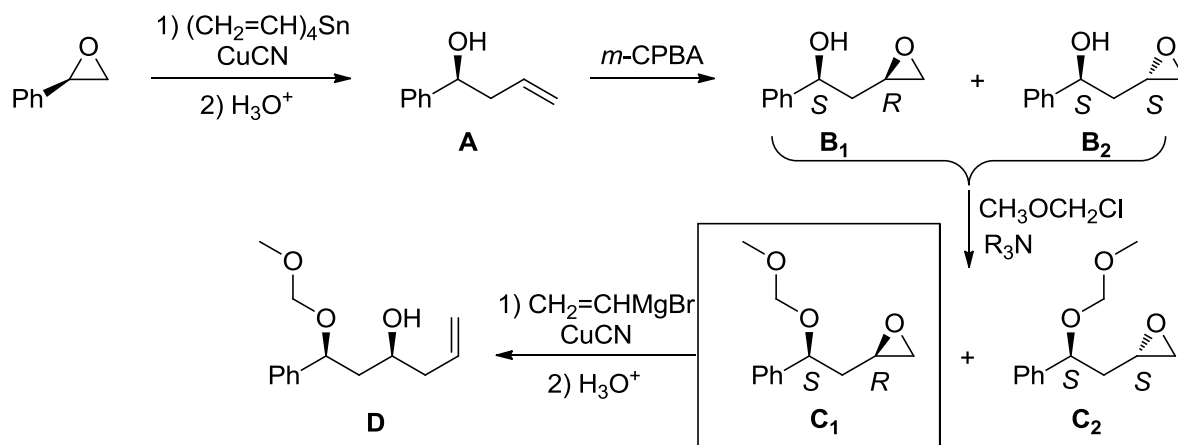
0.101. Тогда $\frac{X}{1-2X} = 0.318$, $X = 0.194$. То есть в равновесной смеси будет

содержаться 61.2 % пропена, 19.4 % этена и 19.4 % *транс*-бутена-2.

2. В данной реакции одним из продуктов является этилен, который

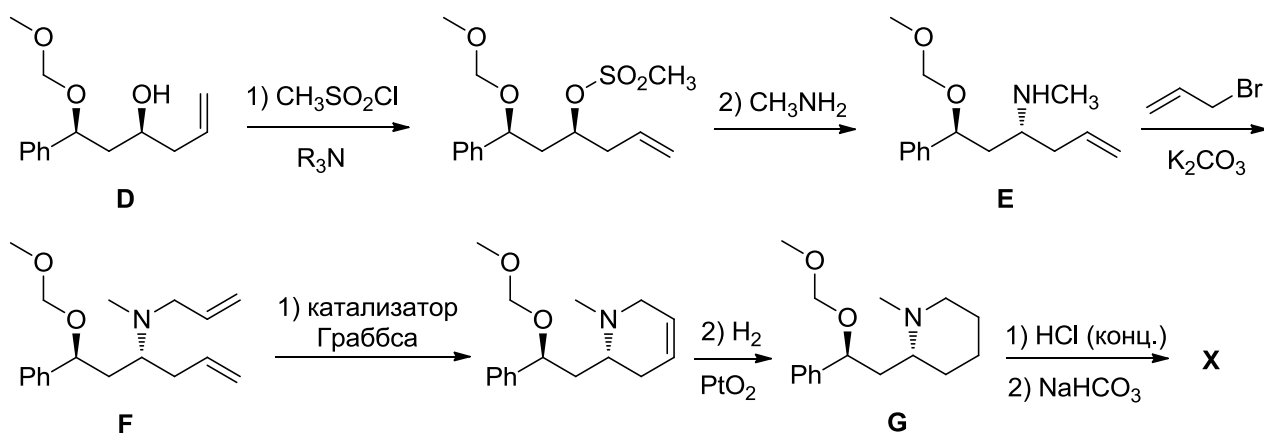
переходит в газовую фазу. В результате равновесие в жидкой фазе постоянно смещается в сторону продуктов.

3. На первой стадии молекулярная формула увеличивается на 2 атома углерода и 4 атома водорода. Учитывая реагенты, можно сделать вывод, что это – реакция нуклеофильного раскрытия эпоксида медьорганическим соединением, образующимся из винилолова и цианида меди (I). Из структуры (+)-аллоседамина следует, что атака нуклеофила идёт по CH_2 группе эпоксида, то есть по стерически менее затруднённому атому углерода, что согласуется с $\text{S}_{\text{N}}2$ -механизмом. Образующийся гидроксиалкен **A** подвергается эпоксилированию под действием *мета*-хлорнадбензойной кислоты (реакция Прилежаева). Поскольку эпоксилирование приводит к возникновению второго хирального центра, образуется смесь диастереомеров **B**₁ и **B**₂. Далее гидроксигруппа алкилируется метоксиметилхлоридом. Из образующейся смеси диастереомеров выделяют целевой изомер **C**₁, в котором один хиральный центр имеет *R*-, а другой – *S*-конфигурацию. Во втором изомере (**C**₂) оба хиральных центра имеют *S*-конфигурацию. Затем вновь происходит раскрытие эпоксида медьорганическим реагентом с образованием спирта **D**.



Действием мезилхлорида **D** превращают в метансульфонат, являющийся хорошей уходящей группой. Нуклеофильное замещение мезилата на фрагмент – NHCH_3 происходит с обращением конфигурации хирального центра ($\text{S}_{\text{N}}2$ реакция). Полученный вторичный амин **E** алкилируют аллилбромидом. Продукт **F** вступает в реакцию метатезиса. Синтез завершают гидрирование

двойной связи в образовавшемся шестичленном цикле и снятие защиты с гидроксигруппы (расщепление ацетала) под действием концентрированной HCl.



Система оценивания:

- | | |
|---|-----------|
| 1. Расчёт степени превращения | 2 балла |
| 2. Объяснение высокой селективности в указанной реакции | 2 балла |
| 3. Структурные формулы A , B₁ , C₁ , D–G – по 2 балла | 16 баллов |
| структурные формулы B₂ , C₂ – по 1 баллу | |

ИТОГО: 20 баллов

Решение задачи 11-5 (О. Г. Сальников, В. А. Емельянов).

1. В соответствии с принципом Ле Шателье: а) уменьшение давления приведёт к смещению равновесия вправо, т. е. к увеличению выхода этилена, т. к. в ходе процесса число молекул в газовой фазе увеличивается; б) уменьшение температуры приведёт к смещению равновесия влево, т. е. к уменьшению выхода этилена, так как реакция – эндотермическая ($\Delta_r H^\circ > 0$).

2. Стадии инициирования цепи – 1 и 2 (приводят к образованию радикалов $C_2H_5^\bullet$, являющихся переносчиками цепи; радикалы CH_3^\bullet переносчиками цепи не являются); стадии продолжения цепи – 3 и 4 (за счёт радикалов $C_2H_5^\bullet$ и H^\bullet цепь растёт); стадия обрыва цепи – 5 (радикалы $C_2H_5^\bullet$ рекомбинируют).

3. Наибольшей энергией активации характеризуются реакции разрыва связей с участием устойчивых, валентно-насыщенных молекул. В данном случае это – реакция 1 (реакция 3 засчитывается как частично правильный ответ). Наименьшая энергия активации – у реакций между свободными радикалами (реакция 5).

4. При малых степенях превращения в чистом этане в наибольшей концентрации находится этан, поэтому именно он будет выступать в качестве частицы М, участвующей в инициировании цепи. Тогда $[M] = [C_2H_6]$, и реакция имеет первый порядок по этану. В случае же высокой степени превращения или при сильном разбавлении азотом в качестве М будут выступать продукты реакции или молекулы азота, что приведёт к снижению порядка реакции по этану до $1/2$.

5. а) Для расчёта состава смеси через 2 мин необходимо воспользоваться уравнением кинетической кривой для реакции первого порядка, не забыв перевести минуты в секунды:

$$p_{C_2H_6} = 0,361 \cdot e^{-5,54 \cdot 10^{-4} \cdot 120} = 0,339 \text{ бар},$$

$$p_{C_2H_4} = p_{H_2} = 0,361 - 0,339 = 0,022 \text{ бар}.$$

б) Для расчёта состава равновесной смеси необходимо использовать термодинамические данные. Вначале рассчитаем $\Delta_r G^\circ$:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = 148300 - 873 \cdot 141.7 = 24600 \text{ Дж/моль.}$$

Отсюда можно рассчитать константу равновесия:

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p,$$

$$K_p = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}} = e^{-\frac{24600}{8,314 \cdot 873}} = 0,0337.$$

Предположим, что в результате реакции прореагировало x бар этана. Тогда

$$K_p = \frac{p_{C_2H_4} \cdot p_{H_2}}{p_{C_2H_6}},$$

$$0,0337 = \frac{x^2}{0,361 - x},$$

откуда $x = 0,095$. Равновесные давления компонентов реакционной смеси: $p(C_2H_4) = p(H_2) = 0,095$ бар, $p(C_2H_6) = 0,361 - 0,095 = 0,266$ бар.

6. Катализатор влияет на кинетические и не влияет на термодинамические характеристики реакции. О порядке по этану сказать ничего нельзя, так как механизм каталитической реакции в условии не приведён.

$\Delta_r H^\circ$	K_p	Кинетический порядок по этану	Константа скорости	Равновесный выход этилена	Выход этилена через 2 мин
-	-	?	+	-	+

Система оценивания:

1. Верные ответы с пояснением по 1 баллу, без пояснения – 2 балла
ноль
2. Отнесение каждой стадии к верному типу по 0,5 балла 2,5 балла
3. За каждую правильную реакцию – по 1 баллу 2 балла
4. Объяснение порядка реакции по этану – 2 по 1 баллу 2 балла
5. а) Расчёт состава смеси через 2 мин – 3 балла 8 баллов
б) Расчёт $\Delta_r G^\circ$ 1 балл,
расчёт K_p 1 балл,
расчёт равновесного состава – 3 балла
6. каждый правильный плюс или минус – по 0,5 балла, знак вопроса – 1 балл 3,5 балла

ИТОГО: 20 баллов

Решения и система оценивания второго теоретического тура

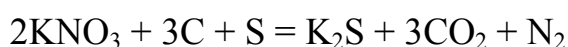
Неорганическая химия

Решение задачи 1 (А. И. Жиров)

1. Рассчитаем мольные соотношения компонентов в нитратном порохе.

компонент	$\omega, \%$	$M, \text{г/моль}$	ω/M	коэффициент
KNO_3	74,9	101	0,7416	$0,7416/0,369 = 2,01$
C	13,3	12	1,1083	$1,1083/0,369 = 3,004$
S	11,8	32	0,369	$0,369/0,369 = 1,00$

Тогда уравнение горения пороха будет иметь следующий вид:



Теплота горения такого пороха будет равна:

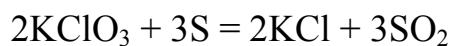
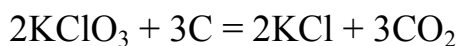
$$Q_{\text{гор}} = Q_{\text{обр}}(\text{K}_2\text{S}) + 3Q_{\text{обр}}(\text{CO}_2) - 2Q_{\text{обр}}(\text{KNO}_3) = 428,4 + 1180,5 - 986,4 = 622,5 \text{ (кДж)}$$

Масса пороха равна сумме молярных масс, умноженных на стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции, и составляет: $202 + 36 + 32 = 270$ (г)

На 1 кг сожженного пороха выделится $622,5 : 270 \cdot 1000 : 4,18 = 551,6$ (ккал/кг).

Объем выделившихся газов на 1 кг пороха составит $22,4 \cdot 4 \cdot 1000 : 270 = 332$ (л/кг).

2. Уравнения реакций, происходящих при горении хлоратного пороха:



а) Тепловой эффект сгорания пороха с минимальным содержанием серы (0%) составляет:

$Q_{\text{р-ции}} = 2Q_{\text{обр}}(\text{KCl}) + 3Q_{\text{обр}}(\text{CO}_2) - 2Q_{\text{обр}}(\text{KClO}_3) = 871,8 + 1180,5 - 782,4 = 1269,9$ (кДж), а масса пороха равна $2 \times 122,5 + 3 \times 12 = 281$ (г). Тогда на 1 кг смеси выделится теплоты:

$$1269,9 \cdot 1000 : 281 : 4,18 = 1081,2 \text{ (ккал/кг)}$$

$$\text{Объем газов равен: } 22,4 \cdot 3 : 281 \cdot 1000 = 239 \text{ (л/кг)}$$

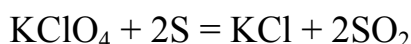
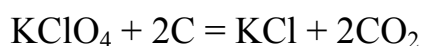
б) Для второго состава (0 % углерода) выделение теплоты составит:

$$871,8 + 890,7 - 782,4 = 980,1 \text{ (выделится кДж теплоты на 341 г смеси).}$$

Тогда на 1 кг смеси тепловыделение составит $980,1 \cdot 1000 : 341 : 4,18 = 687,6$ (ккал/кг), что в 1,6 раза меньше, чем в смеси с углеродом.

Газовыделение в этом случае составит: $22,4 \cdot 3 : 341 \cdot 1000 = 197$ (л/кг).

3. Реакции с перхлоратом калия:



а) Для первой реакции изменение энтальпии составляет:

$$Q_{\text{р-ции 1}} = Q_{\text{обр}}(\text{KCl}) + 2Q_{\text{обр}}(\text{CO}_2) - Q_{\text{обр}}(\text{KClO}_4) = 435,9 + 787 - 430,1 = 792,8 \text{ (кДж).}$$

А масса смеси составит: $138,5 + 24 = 162,5$ г. На 1 кг смеси выделится $792,8 \times 1000 : 162,45 : 4,18 = 1168$ (ккал/кг). Газовыделение составит $22,4 \times 2 : 162,45 \times 1000 = 276$ (л/кг).

б) Для второй реакции

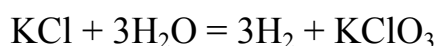
$$Q_{\text{р-ции 2}} = Q_{\text{обр}}(\text{KCl}) + 2Q_{\text{обр}}(\text{SO}_2) - Q_{\text{обр}}(\text{KClO}_4) = 435,9 + 593,8 - 430,1 = 599,6 \text{ (кДж).}$$

На 1 кг исходной смеси выделится $599,6 \cdot 1000 : 202,45 : 4,18 = 709$ (ккал/кг). Газовыделение в этом случае составит $22,4 \cdot 2 : 202,45 \cdot 1000 = 221$ (л/кг).

4. Хлорат калия может быть получен диспропорционированием хлора в щелочной среде;



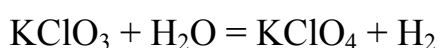
Или при бездиафрагменном электролизе раствора KCl:



Перхлорат калия можно получить при термическом диспропорционировании хлората калия:



или при электролизе раствора хлората:

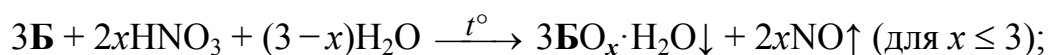
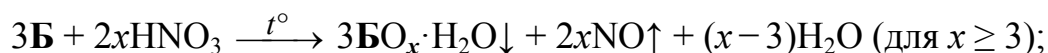


Система оценивания:

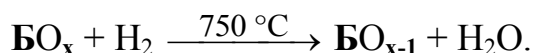
1. Расчет теплоты сгорания и объема газообразных продуктов **3 балла**
по 1,5 балла
 2. Уравнения реакций (2шт) по 1 баллу, расчет теплот сгорания **8 баллов**
(по 1,5 балла) и объемов газообразных продуктов
(по 1,5 балла) в каждом из случаев
 3. Уравнения реакций (2шт) по 1 баллу, расчет теплот сгорания **8 баллов**
(по 1,5 балла) и объемов газообразных продуктов
(по 1,5 балла) в каждом из случаев
 4. Уравнения реакций (4шт) – по 1,5 балла **6 баллов**
- ИТОГО: 25 баллов**

Решение задачи 2 (Д. Г. Сырлыбаева, В. А. Емельянов)

1. Бесцветный газ, выделяющийся в реакции с азотной кислотой и мгновенно приобретающий на воздухе бурый цвет, – это NO, который мгновенно окисляется до бурого газа NO₂. Запишем уравнения реакций окисления металла **Б** азотной кислотой и восстановления его оксида в общем виде:



(Засчитывается любое из этих двух уравнений, так же как и уравнение, в котором получается безводный $\mathbf{B}\text{O}_x$).



Количество выделившегося NO составляет $89,6 \cdot 10^{-3} / 22,4 = 4 \cdot 10^{-3}$ моль.

Составим пропорцию:

Из $(3 \cdot M_{\mathbf{B}})$ г **Б** получается $2x$ моль NO;

Из $192 \cdot 10^{-3}$ г **Б** – $4 \cdot 10^{-3}$ моль NO.

Отсюда $3M_{\mathbf{B}} \cdot 4 \cdot 10^{-3} = 2x \cdot 192 \cdot 10^{-3}$, или $M_{\mathbf{B}} = 32x$. После несложного перебора получается, что $x = 3$, а **Б** = Mo, но этот же ответ можно получить и

более строго.

В ходе восстановления оксида водородом его масса уменьшилась на $0,288 - 0,256 = 0,032$ г, что соответствует $0,032 / 16 = 2 \cdot 10^{-3}$ моль атомов О. Из стехиометрии реакции следует, что количество оксида BO_x тоже было равно $2 \cdot 10^{-3}$ моль. Следовательно, $M(\text{BO}_x) = 0,288 / (2 \cdot 10^{-3}) = 144$ г/моль. Отсюда $M_{\text{B}} = 144 - 16x$. Опять же, здесь легко подбираются $x = 3$, а $\text{B} = \text{Mo}$, но мы можем и строго решить систему из двух уравнений с двумя неизвестными:

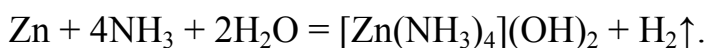
$$M_{\text{B}} = 32x, M_{\text{B}} = 144 - 16x, \text{ откуда } 32x = 144 - 16x \text{ или } x = 3, M_{\text{B}} = 96.$$

Следовательно, $\text{BO}_x = \text{MoO}_3$, а металл B – молибден.

2. Гамма-лучи не содержат заряженных частиц, поэтому не отклоняются в магнитном поле от первоначальной траектории, следовательно, 2 – γ -излучение. α -частицы вследствие значительно большей массы ($6,645 \cdot 10^{-27}$ кг) по сравнению с β -частицами (масса $9,1 \cdot 10^{-31}$ кг) отклоняются в магнитном поле меньше, поэтому 1 – α -излучение, 3 – β -излучение.

3. Определим, сколько электронов содержится в структурной единице ABO_4 : $6,26 \cdot 10^{25} / 6,02 \cdot 10^{23} = 104$ электрона. Обозначим число электронов металла A через y , тогда $y + 42 + 8 \cdot 4 = 104$. Отсюда $y = 30$, металл A – Zn.

Уравнения реакций:



4. Вещество D получается в реакции молибдена с хлором, следовательно, это его хлорид. По условию, каждый из двух атомов молибдена находится в окружении шести атомов хлора (октаэдр), причем два атома хлора (ребро октаэдра) общие, т. е. принадлежат сразу двум атомам молибдена. Следовательно, формула вещества D – $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$ или « MoCl_5 ».

По условию, катион соединения Ж имеет заряд +4 и содержит 6 атомов молибдена (вершины октаэдра), а также 8 атомов хлора (над центром каждой из граней). Поскольку соединение бинарное, следовательно, в его состав входят еще 4 хлорид-аниона. Таким образом, формула Ж – $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4$ или « MoCl_2 ».

Молекула B содержит молибден в нулевой степени окисления. В этой

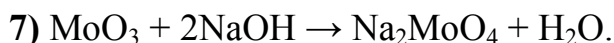
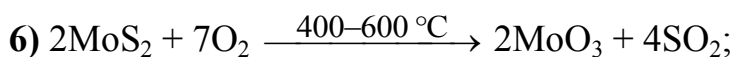
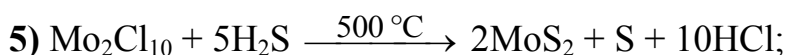
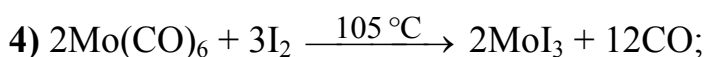
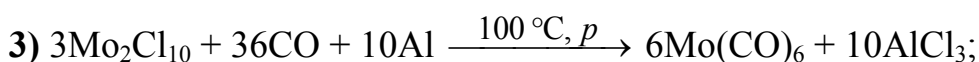
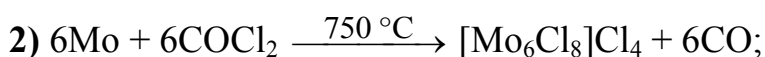
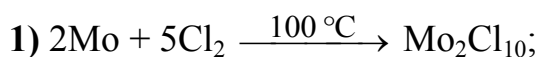
системе это может быть только карбонил молибдена. Так как он подчиняется правилу 18 электронов, то количество карбонильных групп = $(18 - 6)/2 = 6$. То есть, формула вещества **В** – $\text{Mo}(\text{CO})_6$.

Бинарное соединение **Е**, получающееся в реакции карбонила молибдена с иодом, скорее всего, его иодид MoI_n . Проверим: массовая доля Mo в веществе **Е** составляет 20,13 %, откуда $96 / (96 + 127n) = 0,2013$. Решив уравнение, получаем $n = 3,0$. Следовательно, формула **Е** – MoI_3 .

Слоистый минерал молибденит, жирный на ощупь и оставляющий следы на бумаге, это дисульфид молибдена. Формула **Г** – MoS_2 .

Вещество **З**, образующееся при взаимодействии кислотного оксида MoO_3 со щелочью, это молибдат натрия. Формула **З** – Na_2MoO_4 .

Уравнения реакций:



5. На схеме изображено стилизованное число 51. Всероссийская олимпиада школьников по химии в 2014 г отметила полувековой юбилей (с учетом Всесоюзных олимпиад), а наша олимпиада 2015 г имеет 51-й порядковый номер.

Система оценивания:

1) Уравнения реакций по 1 баллу, металл молибден 2 балла	4 балла
2) Полностью верное соответствие 2 балла, одно совпадение 1 балл	2 балла
3) Уравнения реакций по 1 баллу, металл цинк 2 балла	5 баллов
4) Формулы соединений В–З по 1 баллу, уравнения реакций по 1 баллу	13 баллов
5) 51-я всероссийская олимпиада школьников по химии 1 балл	1 балл
Итого	25 баллов

Решение задачи 3 (В. В. Аняри)

Приведен один из возможных вариантов решения задачи.

1) Как следует из пунктов 2 и 3 эксперимента Колбочкина в присутствии как «реактива 1», так и «реактива 2» происходит частичное растворение обрабатываемых ими осадков, а «реактив 3» наоборот вызывает выпадение осадка из прозрачного фильтрата. Это возможно только в том случае, если «реактив 1» и «реактив 2» – кислоты, а «реактив 3», соответственно, раствор карбоната натрия.

Если бы «реактив 1» представлял собой серную кислоту, то полученный остаток содержал бы смесь сульфатов и последующая обработка (стадия 3) соляной кислотой не привела бы к изменению его состава и, соответственно, массы остатка. В действительности же масса остатка 3 оказалась больше. Поэтому делаем вывод, что «реактив 1» представляет собой соляную кислоту, а «реактив 2» – серную.

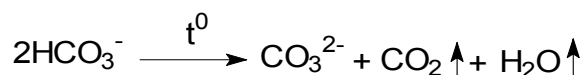
2) Прокаливание в атмосфере HCl необходимо было вследствие гидролитической нестабильности хлорида магния, который гидролизуется по катиону:



Присутствие в газовой фазе избытка HCl препятствует протеканию этой реакции.

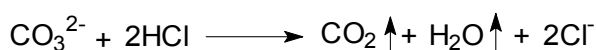
3) Обозначим количества ионов, содержащихся в объеме 1 л, x , y , z , t , p , q для HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} соответственно.

1. При прокаливании на первой стадии анализа гидрокарбонаты разлагаются в соответствии с уравнением:



При этом из x моль гидрокарбонат-ионов в твердом остатке остается $x/2$ моль карбонат-ионов.

2. При обработке HCl и последующем упаривании все карбонаты переходят в хлориды:



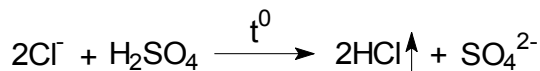
Таким образом, $x/2$ моль карбонат-ионов дают x моль хлорид-ионов. Тогда

$$m_2 - m_1 = M(\text{Cl}^-)x - M(\text{CO}_3^{2-})\frac{x}{2} = 35,5x - 60\frac{x}{2} = 5,5x,$$

откуда массовая концентрация гидрокарбонат-ионов может быть выражена как:

$$c(\text{HCO}_3^-) = \frac{m}{V} = \frac{M(\text{HCO}_3^-)x}{V} = \frac{61(m_2 - m_1)}{5,5V} = 2,0 \text{ г/л}$$

3. Когда к полученному таким образом остатку Колбочкин прибавил концентрированную серную кислоту, упарил раствор и снова прокалил сухие соли, хлориды перешли в сульфаты:



Масса сульфатов m_3 известна. Если учесть, что после предыдущей обработки соляной кислотой общее количество хлоридов было $(y + x)$ моль и что каждые 2 моль хлорида переходят в 1 моль сульфата, то:

$$m_3 - m_2 = M(\text{SO}_4^{2-})\frac{x+y}{2} - M(\text{Cl}^-)(x+y) = 96\frac{x+y}{2} - 35,5(x+y) = 12,5(x+y) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow y = \frac{m_3 - m_2}{12,5} - x = \frac{m_3 - m_2}{12,5} - \frac{m_2 - m_1}{5,5} \Rightarrow c(\text{Cl}^-) = \frac{35,5}{V} \left(\frac{m_3 - m_2}{12,5} - \frac{m_2 - m_1}{5,5} \right) = 0,5 \text{ г/л}$$

4. При добавлении к остатку воды в раствор перейдут все сульфаты, кроме сульфата кальция. Таким образом:

$$m_4 = m(\text{CaSO}_4) = M(\text{CaSO}_4)p = 136p \Rightarrow c(\text{Ca}^{2+}) = \frac{40p}{V} = \frac{40m_4}{136V} = 0,4 \text{ г/л}$$

5. Когда к прозрачному фильтрату Колбочкин прибавил избыток раствора Na_2CO_3 , в осадок выпали основные карбонаты магния, которые при последующем прокаливании разложились до оксида магния. Поэтому

$$m_5 = m(\text{MgO}) = M(\text{MgO})q = 40q \Rightarrow c(\text{Mg}^{2+}) = \frac{24q}{V} = \frac{24m_5}{40V} = 0,1 \text{ г/л}$$

Массу сульфата натрия в смеси сульфатов, полученной на стадии № 3, можно найти по разности:

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = m_3 - m(\text{CaSO}_4) - m(\text{MgSO}_4) = m_3 - m_4 - \frac{120}{40}m_5$$

$$\text{С другой стороны } m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = M(\text{Na}_2\text{SO}_4)\frac{t}{2} = 142\frac{t}{2}$$

Откуда

$$t = \frac{2}{142}(m_3 - m_4 - \frac{120}{40}m_5) \Rightarrow c(\text{Na}^+) = \frac{23t}{V} = \frac{23}{71V}(m_3 - m_4 - \frac{120}{40}m_5) = 0,9 \text{ г/л}$$

Количество сульфат-ионов в минеральной воде можно найти, используя уравнение электронейтральности (зарядовый баланс):

$$x + y + 2z = t + 2p + 2q :$$

$$z = \frac{1}{2}(t + 2p + 2q - x - y) \Rightarrow c(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{96}{2V}(t + 2p + 2q - x - y) = 1,0 \text{ г/л}$$

Общая минерализация воды составляет:

$$c = 2,0 + 0,5 + 0,4 + 0,1 + 0,9 + 1,0 = 4,9 \text{ г/л}$$

(Это значение можно было бы найти и по-другому. Для этого нужно к массе смеси m_1 прибавить массу потерянных при разложении гидрокарбонатов углекислого газа и воды:

$$c = \frac{m_1 + M(\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2) \cdot \frac{x}{2}}{V} = 4,9 \text{ г/л}$$

4) Общие основные требования к осаждаемой форме:

- Осадок должен быть практически нерастворимым.

•Осадок должен быть чистым, то есть не должен содержать посторонние примеси.

Общие требования к гравиметрической форме:

•Гравиметрическая форма должна быть стехиометрическим соединением известного состава.

•Она должна быть достаточно устойчива, чтобы ее можно было взвесить.

5)

$$F(Cl^- / AgCl) = \frac{m(Cl^-)}{m(AgCl)} = \frac{M(Cl^-)}{M(AgCl)} \cdot \frac{\nu(Cl^-)}{\nu(AgCl)} = \frac{35,5}{107,9+35,5} \cdot \frac{1}{1} = 0,248$$

$$F(Fe / Fe_2O_3) = \frac{m(Fe)}{m(Fe_2O_3)} = \frac{M(Fe)}{M(Fe_2O_3)} \cdot \frac{\nu(Fe)}{\nu(Fe_2O_3)} = \frac{55,8}{55,8 \cdot 2 + 16 \cdot 3} \cdot \frac{2}{1} = 0,699$$

$$F(X / X_2O_n) = \frac{m(X)}{m(X_2O_n)} = \frac{M(X)}{M(X_2O_n)} \cdot \frac{\nu(X)}{\nu(X_2O_n)} = \frac{m}{2m+16n} \cdot \frac{2}{1} = \frac{m}{m+8n}$$

Система оценивания:

1. Обоснованное установление каждого реактива – по 1 баллу **3 балла**
2. Объяснение необходимости прокаливания в атмосфере HCl – 1 балл
соответствующее уравнение реакции – 1 балл **2 балла**
3. Определение содержания каждого из 6-ти ионов – по 2 балла, **14 баллов**
Определение общей минерализации – 2 балла
4. Основные требования к осаждаемой форме – 1 балл, **2 балла**
Основные требования к гравиметрической форме – 1 балл
5. Расчет гравиметрического фактора при определении хлорид-ионов **4 балла**
и железа – по 1 баллу,
вывод формулы – 2 балла,

ИТОГО: 25 баллов

Решение задачи 4 (А. М. Зима)

1. Определим состав вещества **А**. Поскольку вещества **А**, **Б** и **Д** содержат общий неметалл **З**, а при растворении **Б** в соляной кислоте выделяется газ в запахе тухлых яиц, можно предположить, что **А**, **Б** и **Д** являются сульфидами (**З** = **S**). Проверим нашу догадку. Пусть вещество **А** имеет состав $MS_{x/2}$. Количество вещества металла в 200 мг соединения **А** составляет $n(MS_{x/2}) = 0,2 / (M_r(M) + x \cdot 16)$. С другой стороны, в осадке $n(M^{x+}) = 0,1563 \cdot 0,4292 / M_r(M)$, причем там у нас оказалась половина металла. Приравняем выражения $n(MS_{x/2}) = 2 \cdot n(M^{x+})$ и получаем, что $M_r(M) = 32,63 \cdot x$. Единственное разумное решение получаем при $x = 2$: $M_r(M) = 65,26$ г/моль, что соответствует $M = Zn$ и **А** = **ZnS**.

Для вещества **Д** аналогично получаем $n(MS_{x/2}) = 0,4 / (M_r(M) + x \cdot 16)$, $n(M^{x+}) = 0,5069 \cdot 0,6832 / M_r(M)$. $n(MS_{x/2}) = n(M^{x+})$, откуда $M_r(M) = 103,2 \cdot x$. При $x = 2$ $M_r(M) = 206,4$ г/моль, что соответствует $M = Pb$ и **Д** = **PbS**.

Для вещества **Б** получаем, что $n(MS_{x/2}) = 0,3 / (M_r(M) + x \cdot 16)$. Добавление к раствору гидроксида натрия и последующее прокалывание приводит к получению оксида $MO_{x/2}$. Тогда $n(MO_{x/2}) = 0,2666 / (M_r(M) + x \cdot 8)$. Приравняем выражения ($n(MS_{x/2}) = n(MO_{x/2})$) и получаем, что $M_r(M) = 55,86 \cdot x$. При $x = 2$ $M_r(M) = 111,7$ г/моль, что соответствует $M = Cd$ и **Б** = **CdS**.

Определим элемент **И**.

По условию задачи $M_r(И) = M_r(З) / 2,46 = 32 / 2,46 = 13$ г/моль или $M_r(И) = M_r(З) \cdot 2,46 = 32 \cdot 2,46 = 78,7$ г/моль, что соответствует селену (**И** = **Se**).

Тогда для вещества **В** ($MSe_{x/2}$) получаем $M_r(M) = 45,3 \cdot 78,7 \cdot x / (2 \cdot 54,7) = 32,6 \cdot x$, что при $x = 2$ соответствует **Zn**, **В** = **ZnSe**.

Для **Г** – $M_r(M) = 58,3 \cdot 78,7 \cdot x / (2 \cdot 41,7) = 55,0 \cdot x$, **Г** = **CdSe**.

Для **Е** – $M_r(M) = 72,4 \cdot 78,7 \cdot x / (2 \cdot 27,6) = 103 \cdot x$, **Е** = **PbSe**.

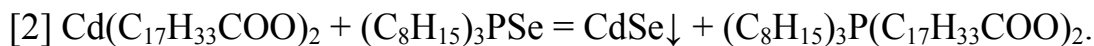
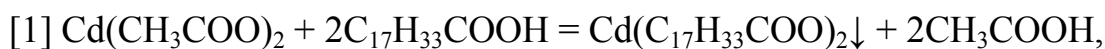
Таким образом, описанные в задаче вещества представляют собой сульфиды (**З** = **S**) и селениды (**И** = **Se**): **А** и **В** – цинка, **Б** и **Г** – кадмия (**Ж** = **Cd**), а **Д** и **Е** – свинца.

2. Установим формулу олеиновой кислоты ($C_xH_{2x-1}COOH$).

$$\omega(C) = 12 \cdot (x + 1) / (12x + 2x - 1 + 45) = 0,766, \text{ откуда } 1,276x = 21,704, x = 17.$$

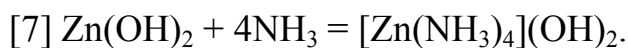
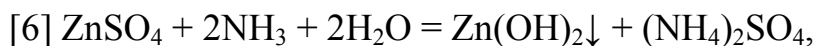
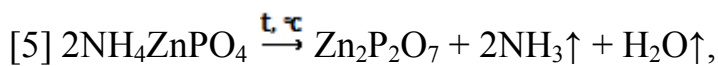
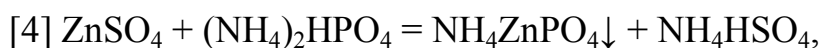
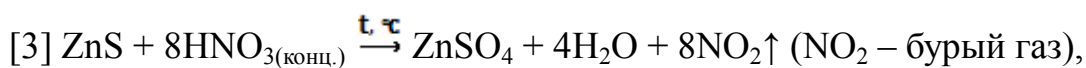
Следовательно, олеиновая кислота имеет формулу $C_{17}H_{33}COOH$.

Уравнения реакций:

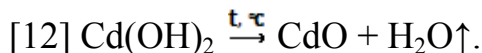
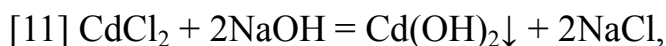
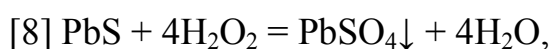


Найдем состав осадка, полученного взаимодействием раствора соли цинка и гидроортофосфата аммония. Молярная масса в расчете на x атомов кислорода составляет $M = 16 \cdot x / 0,3587 = 44,61 \cdot x$ г/моль. При $x = 4$ получаем 178,4 г/моль, что соответствует формуле NH_4ZnPO_4 .

Тогда для весовой формы получаем $M = 65,39 \cdot x / 0,4292 = 152,4 \cdot x$ г/моль, при количестве атомов цинка $x = 2$ осадок будет иметь состав $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ($M = 304,7$ г/моль).



Молярная масса осадка, полученного действием перекиси водорода на сульфид свинца (в расчете на один атом Pb) равна $M = 207,2 \cdot x / 0,6832 = 303,3 \cdot x$ г/моль, что при $x = 1$ соответствует PbSO_4 .



3. Количество молекул Γ (N) в квантовой точке сферической формы равно

$$N = nN_A = mN_A/M_r = V\rho N_A/M_r = \pi d^3 \rho N_A / (6M_r).$$

$$\text{Тогда } N = 3,14 \cdot (3,1 \cdot 10^{-7})^3 \cdot 5,82 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} / (6 \cdot 191) = 285,6 \approx 286.$$

4. Объем сферической частицы составляет $V = \pi d^3 / 6$, расчёт для большего

диаметра приводит к $V_{\text{внеш}} = 3,14 \cdot (4,5 \cdot 10^{-7})^3 / 6 = 4,77 \cdot 10^{-20} \text{ см}^3$, а для меньшего диаметра к $V_{\text{внут}} = 3,14 \cdot (3,5 \cdot 10^{-7})^3 / 6 = 2,24 \cdot 10^{-20} \text{ см}^3$.

В таком случае $V_{\text{внут}} = V_{\text{CdSe}}$, а $V_{\text{ZnS}} = V_{\text{внеш}} - V_{\text{внут}} = 2,53 \cdot 10^{-20} \text{ см}^3$.

Масса $m_{\text{CdSe}} = \rho_{\text{CdSe}} \cdot V_{\text{CdSe}} = 2,24 \cdot 10^{-20} \cdot 5,82 = 1,30 \cdot 10^{-19} \text{ г}$.

Масса $m_{\text{ZnS}} = \rho_{\text{ZnS}} \cdot V_{\text{ZnS}} = 2,53 \cdot 10^{-20} \cdot 4,09 = 1,04 \cdot 10^{-19} \text{ г}$.

Масса кадмия в наночастице составляет

$m_{\text{Cd}} = M_{\text{r}}(\text{Cd}) \cdot m_{\text{CdSe}} / M_{\text{r}}(\text{CdSe}) = 112,4 \cdot 1,30 \cdot 10^{-19} / 191,4 = 7,63 \cdot 10^{-20} \text{ г}$.

Тогда массовая доля кадмия равна

$\omega = m_{\text{Cd}} / (m_{\text{ZnS}} + m_{\text{CdSe}}) = 100 \cdot 7,63 \cdot 10^{-20} / (1,04 \cdot 10^{-19} + 1,30 \cdot 10^{-19}) = 32,7 \%$.

Система оценивания:

- | | |
|---|------------------|
| 1) 2 неметалла З и И , 6 формул веществ А – Е по 1 баллу | 8 баллов |
| 2) 12 уравнений реакций по 1 баллу | 12 баллов |
| 3) Расчет количества молекул 2 балла | 2 балла |
| 4) Расчет массовой доли кадмия 3 балла | 3 балла |

ИТОГО: 25 баллов

Решение задачи 5 (Чубаров А.С., Емельянов В.А.)

1. Биогенный рассеянный элемент **Х**, содержащийся в водорослях и входящий в состав тиреоидных гормонов, вырабатываемых щитовидной железой, это иод.

Поскольку $5 \cdot 10^3$ мг иода содержится в 10^6 г морской капусты, то 0,2 мг его будет содержаться в $0,2 \cdot 10^6 / (5 \cdot 10^3) = 40$ г. Таким образом, потребность человека в иоде может удовлетворить ежедневное употребление 40 г морской капусты.

2. Для того, чтобы обеспечить попадание иода на «каждый обеденный стол», его соединения добавляют в поваренную соль, которую используют в процессе приготовления практически каждого блюда.

Простое вещество I_2 легко испаряется, а, кроме того, является достаточно

сильным окислителем, что может привести к ожогу слизистой оболочки. Поэтому для иодирования соли используют ионные соединения иода: обычно иодид или иодат калия (KI и KIO₃), реже – такие же соли натрия.

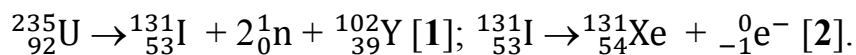
При контакте с воздухом иодид калия постепенно окисляется до молекулярного иода:



Процесс значительно ускоряется при освещении, увеличении влажности или термообработке, что приводит к потере иода и появлению у еды специфического вкуса и запаха. Такая соль не пригодна для длительного хранения. Иодат калия значительно более устойчив на открытом воздухе, и по этой причине его добавка к поваренной соли предпочтительнее, чем добавка иодида калия.

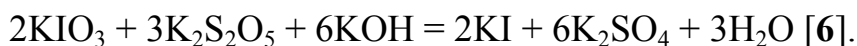
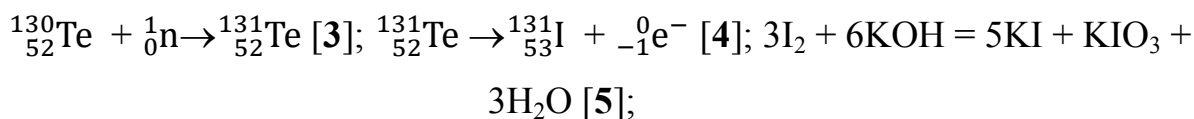
3. Поскольку природное содержание изотопа ^NI близко к 100 %, значение его массового числа **N** должно быть близко к атомной массе в а.е.м., приведенной в ПС, т.е. 126,9. Следовательно, **N** = 127.

Уравнения ядерных реакций [1] и [2]:



4. В отличие от β⁻излучения, γ-излучение свободно проникает сквозь ткани человеческого тела, и может быть легко зарегистрировано с помощью специальных детекторов. Данный вид излучения используется для обнаружения тех мест, где произошло накопление радиоактивного йода. По очагам «свечения» после терапии радиоактивным йодом можно сделать вывод о локализации дополнительных очагов опухоли (метастазов) в организме больного.

5. Уравнения реакций [3-6]:



Доза препарата составляет ~ 100 мг (два раза в день по 50 мг) в расчете на изотоп ^{N+4}X. Время полувыведения препарата из организма составляет ~ 120

сут. Период полураспада самого изотопа ^{N+4}X около 8 суток. Известно, что для реакции первого порядка (в том числе и радиоактивный распад) время полупревращения $t_{0,5} = \ln 2/k$, где k – константа скорости реакции; концентрация вещества зависит от времени согласно уравнению $C = C^0 \times e^{-kt}$.

6. Общая скорость реакции будет складываться из скорости распада иода и его выведения из организма $W = W_1 + W_2 = k_1 C + k_2 C = (k_1 + k_2) C$, тогда

$t_{0,5} = \ln 2 / (k_1 + k_2) = \ln 2 / (\ln 2 / T_1 + \ln 2 / T_2) = T_1 T_2 / (T_1 + T_2) = 120 \times 8 / (120 + 8) = 7,5$ суток.

7. Необходимо определить время, после которого в организме останется 10 мг йода.

$$C = C^0 \times e^{-(k_1 + k_2)t}, \ln(C^0/C) = (k_1 + k_2)t \text{ или } t = \ln(C^0/C) / (k_1 + k_2)$$

$$1 / (k_1 + k_2) = 7,5 / \ln 2 = 10,8 \text{ сут.}$$

Через 10 часов после введения 50 мг в организме останется:

$$\ln(50/m) = 10 / (24 \times 10,8) = 0,039; 50/m = 1,04; m = 48 \text{ мг.}$$

Новая начальная концентрация станет 98 мг.

$t = \ln(C^0/C) / (k_1 + k_2) = \ln(98/10) \times 10,8 = 2,28 \times 10,8 = 24,6$ суток после приема 2-й таблетки.

Система оценивания:

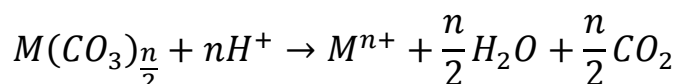
- | | |
|--|-----------------|
| 1) Элемент йод 2 б, расчет массы морской капусты 1 б | 3 балла |
| 2) Поваренная соль 1 б, 2 формулы по 0,5 б и
2 названия по 0,5 б, уравнение реакции 1 б,
улетучивание иода из иодида 1 б | 5 баллов |
| 3) Значение N 1 б, 2 уравнения реакций по 1 б | 3 балла |
| 4) Локализация очагов опухоли (мест накопления йода) 1 б,
большая глубина проникновения γ -излучения 1 б | 2 балла |
| 5) 4 уравнения реакций по 1,5 б | 6 баллов |
| 6) Расчет времени полувыведения препарата 3 б | 3 балла |
| 7) Расчет времени до безопасного уровня 3 б
(без учета первых 10 часов, т.е. ответ 24,9 суток 2 б) | 3 балла |

ИТОГО: 25 баллов

Решение задачи 6 (Беззубов С.И.)

1. Расчет молекулярной массы газа **B**. $M_r(B) = 22,4 \text{ л/моль} \cdot 1,964 \text{ г/моль} = 44 \text{ г/моль}$ – это диоксид углерода. Соль **A** – средний, основной или кислый карбонат металла **M**. Рассчитаем количество вещества CO_2 : $\nu(CO_2) = 0,112 \text{ л} / 22,4 \text{ л/моль} = 0,005 \text{ (моль)}$.

Расчет молярной массы металла. Для среднего карбоната уравнение реакции с кислотой имеет следующий вид, где n – валентность металла:



Пусть молярная масса металла x г/моль, тогда соотношение для количеств вещества карбоната этого металла и CO_2 :

$$\nu\left(M(CO_3)_{\frac{n}{2}}\right) = \frac{m(A)}{M\left(M(CO_3)_{\frac{n}{2}}\right)} = \frac{0,595}{x + \frac{n}{2}60} = \frac{0,005}{\frac{n}{2}} = \frac{\nu(CO_2)}{\frac{n}{2}}$$

$$\text{Откуда } x = 29,5n$$

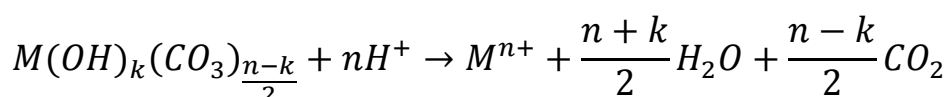
$$n = 1, \text{ тогда } x = 29,5 \text{ г/моль,}$$

$$n = 2, \text{ тогда } x = 59 \text{ г/моль (кобальт или никель),}$$

$$n = 3, \text{ тогда } x = 88,5 \text{ г/моль,}$$

$$n = 4, \text{ тогда } x = 118 \text{ г/моль.}$$

Для основного карбоната металла **M** уравнение реакции с кислотой:



$$\nu\left(M(OH)_k(CO_3)_{\frac{n-k}{2}}\right) = \frac{m(A)}{M\left(M(OH)_k(CO_3)_{\frac{n-k}{2}}\right)} = \frac{0,595}{x + 17k + \frac{n-k}{2}60} = \frac{0,005}{\frac{n-k}{2}}$$

$$\text{Откуда } x = 29,5n - 46,5k$$

При $k = 1$:

$$n = 2, \text{ тогда } x = 12,5 \text{ г/моль,}$$

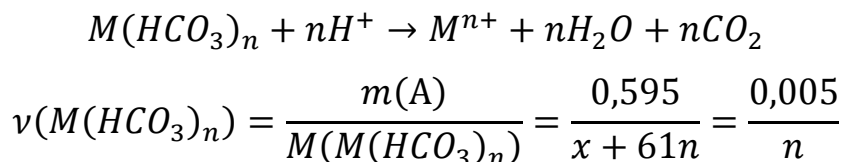
$$n = 3, \text{ тогда } x = 42 \text{ г/моль,}$$

$$n = 4, \text{ тогда } x = 71,5 \text{ г/моль.}$$

При $k = 2$:

$$n = 4, \text{ тогда } x = 25 \text{ г/моль.}$$

Для кислого карбоната металла **M** уравнение реакции с кислотой:



Откуда $x = 58n$

$n = 1$, тогда $x = 58$ г/моль,

$n = 2$, тогда $x = 116$ г/моль,

$n = 3$, тогда $x = 174$ г/моль,

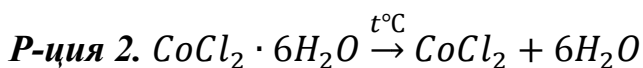
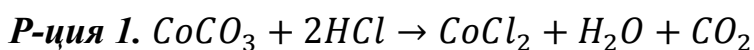
$n = 4$, тогда $x = 232$ г/моль – **торий**.

При растворении карбоната или гидрокарбоната металла в соляной кислоте образуется хлорид. Раствор хлорида никеля имеет зеленую окраску, а тория – бесцветный, в то время как водный раствор хлорида кобальта имеет розовую окраску.

$Mr(\text{C}) = 58,93/0,2477 = 237,93$ г/моль , $Mr(\text{D}) = 58,93/0,4539 = 129,84$ г/моль .

Полученные значения соответствуют гексагидрату хлорида кобальта $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (вещество **C**) и безводному хлориду кобальта CoCl_2 (вещество **D**). Описанные превращения розового **C** в голубое **D** соответствует дегидратации $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с образование безводного CoCl_2 .

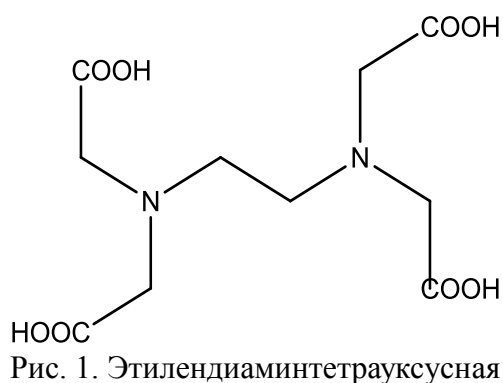
Таким образом, неизвестный металл **M** – это кобальт, а соль **A** – это средний карбонат кобальта(II) CoCO_3 . Уравнения реакций 1 и 2 имеет следующий вид:



2. Расчет соотношения атомов в кислоте **Y**. Пусть масса кислоты 100 г, тогда массы атомов будут равны их массовым долям в процентах. Количества C, H, N и O будут, соответственно: 3,42; 5,48; 0,685 и 2,74 моль. Разделим каждое из этих четырех чисел на наименьшее число (0,685 моль). Получим соотношение между количествами атомов в молекуле **Y**: $(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_1\text{O}_4)_m$.

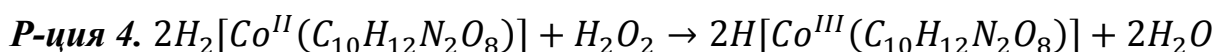
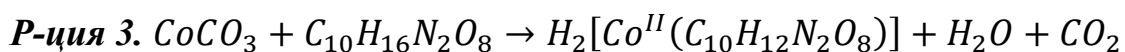
Элемент	масса	Кол-во в-ва	Кол-во атомов
C	41,09	3,42	5
H	5,48	5,48	8
N	9,59	0,685	1
O	43,84	2,74	4

Четырехосновная кислота должна содержать не менее 8 атомов кислорода на формульную единицу, что достигается при $m = 2$. $Mr(Y) = 292,26$ г/моль, это удовлетворяет условию задачи ($Mr(Y) < 300$). Рассчитаем количество вещества Y : $\nu(Y) = 1,46 \text{ г} / 292,26 \text{ г/моль} = 0,005$ (моль), т.е. карбонат кобальта и кислота Y реагируют 1:1. Согласно условию молекула Y – $C_6H_{12}N_2(COOH)_4$ содержит 3 типа атомов водорода и не содержит связи N-N, этим условиям отвечает этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) (рис. 1), образующая со многими металлами прочные хелатные комплексы состава 1:1. Ее динатриевая соль G : $Na_2C_6H_{12}N_2(COO)_2(COON)_2 \cdot 2H_2O$ (Трилон Б) – широко используется в аналитической химии при комплексонометрическом титровании различных металлов, в частности, при определении жесткости воды (титрование ионов Ca^{2+} и Mg^{2+}).

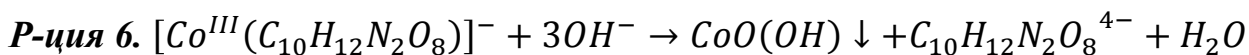


При реакции $CoCO_3$ с ЭДТА образуется красно-фиолетовый этилендиаминтетраацетат кобальта(II), который затем окисляют избытком 30%-ного раствора H_2O_2 с последующим подщелачиванием эквимольным количеством KOH ($\nu(KOH) = 2,8 \text{ г} \cdot 0,1 / 56 \text{ г/моль} = 0,005$ моль) с образованием темно-фиолетового комплекса кобальта(III).

Расчет молярных масс Z_1 и Z_2 . Поскольку комплексы по составу Co :ЭДТА 1:1, то $Mr(Z_1) = \frac{58,93}{0,14575} = 404,32 \text{ г/моль}$, $Mr(Z_2) = \frac{58,93}{0,1609} = 366,25 \text{ г/моль}$.



При кипячении с концентрированной щелочью комплекс Z_1 разлагается с выделением коричневого гидроксида кобальта(III) (вещество E). Состав E соответствует заявленной массовой доле $\omega(\text{Co}) = \frac{58,93}{58,93 + 2 \cdot 15,999 + 1,008} = 0,6410$.

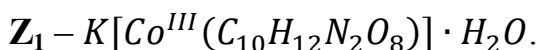


Найдем молярную массу F .

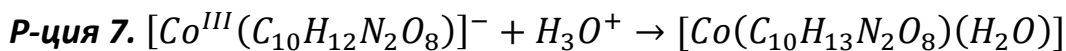
$$Mr(F) = 404,32 - 58,93 - 288,26 - 39,1 = 18,03 \text{ г/моль.}$$

Низкомолекулярное вещество F – это вода, значит, соединение Z_1 – кристаллогидрат, выделяющий воду при 105°C . По потере массы при нагревании подтверждаем массовую долю воды:

$$Mr(Z_1) = 404,32 \text{ (г/моль)} \quad \omega(\text{H}_2\text{O}) = \frac{18,03}{404,32} \cdot 100\% = 4,46\%$$



При подкислении Z_1 атом кислорода одной из координированных карбоксильных групп протонируется, поэтому соответствующий цикл размыкается, и шестую позицию в координационной сфере иона кобальта занимает молекула воды – образуется нейтральный комплекс Z_2 (рис. 2).



Z_2 не содержит кристаллизационной воды, так как потеря массы при нагревании соответствует отщеплению координированной молекулы воды:

$$Mr(Z_2) = 366,25 \text{ (г/моль)} \quad \omega(\text{H}_2\text{O}) = \frac{18,03 \text{ г/моль}}{366,25 \text{ г/моль}} \cdot 100\% = 4,92\%.$$

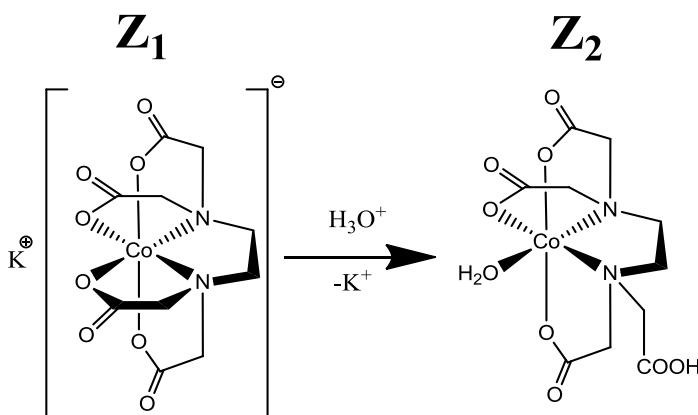
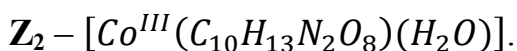


Рис. 2. Структурные формулы Z_1 (кристаллизационная молекула воды не показана) и Z_2 .

3. Соль Z_1 образована крупным анионом и относительно малым по размеру катионом, что обеспечивает высокую растворимость в воде. Нейтральный комплекс Z_2 лишь частично диссоциирует в водном растворе и поэтому взаимодействует с полярным растворителем (водой) слабее, чем Z_1 . Отсюда растворимость Z_1 больше, чем Z_2 .

4. Для подкисления раствора комплекса Z_1 с целью получения Z_2 можно использовать сильные минеральные кислоты с некоординирующими анионами: H_2SO_4 , $HClO_4$, HNO_3 . Применение для этой цели соляной кислоты может привести к образованию комплекса, где координационную сферу кобальта насыщает не молекула воды, а способный к координации анион Cl^- (рис. 3).

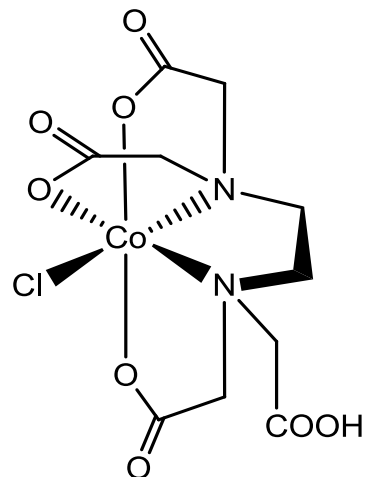


Рис. 3. Структурная формула возможного побочного продукта (кроме Z_2) при подкислении Z_1 соляной кислотой.

5. Кристаллизационная молекула воды комплекса Z_1 удерживается в кристаллической структуре за счет водородных связей, а потому легко удаляется при нагревании чуть выше $100^\circ C$. В кристалле Z_2 молекула воды кроме того, что участвует в образовании водородных связей, также координирована к центральному атому кобальта, что создает дополнительные трудности при ее удалении. Поэтому температура обезвоживания комплекса Z_2 на 40 градусов выше, чем таковая для Z_1 .

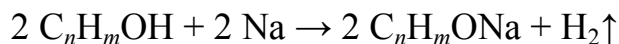
Система оценивания:

- | | |
|--|------------------|
| 1. уравнения <i>реакций</i> 1 и 2 по 1 баллу | 9 баллов |
| обоснованный на основании расчетов выбор металла M – 3 балла | |
| подтвержденный на основании расчетов состав A – D по 1 баллу | |
| 2. уравнения <i>реакций</i> 3 – 7 по 1 баллу | 13 баллов |
| подтвержденный на основании расчетов состав Z₁, Z₂, Y, E и F по 1 баллу | |
| структурные формулы Z₁ и Z₂ по 1 баллу | |
| формула G – 0,5 балла | |
| указание применения G в аналитической химии – 0,5 балла | |
| 3. объяснение различий в растворимости Z₁ и Z₂ в воде | 1 балл |
| 4. выбора кислот для получения Z₂ – 0,5 балла | 1 балл |
| структурная формула возможного побочного продукта – 0,5 балла | |
| 5. объяснение различий в температуре дегидратации Z₁ и Z₂ | 1 балл |
| ИТОГО : 25 баллов | |

Органическая химия

Решение задачи 1 (С. Г. Бахтин)

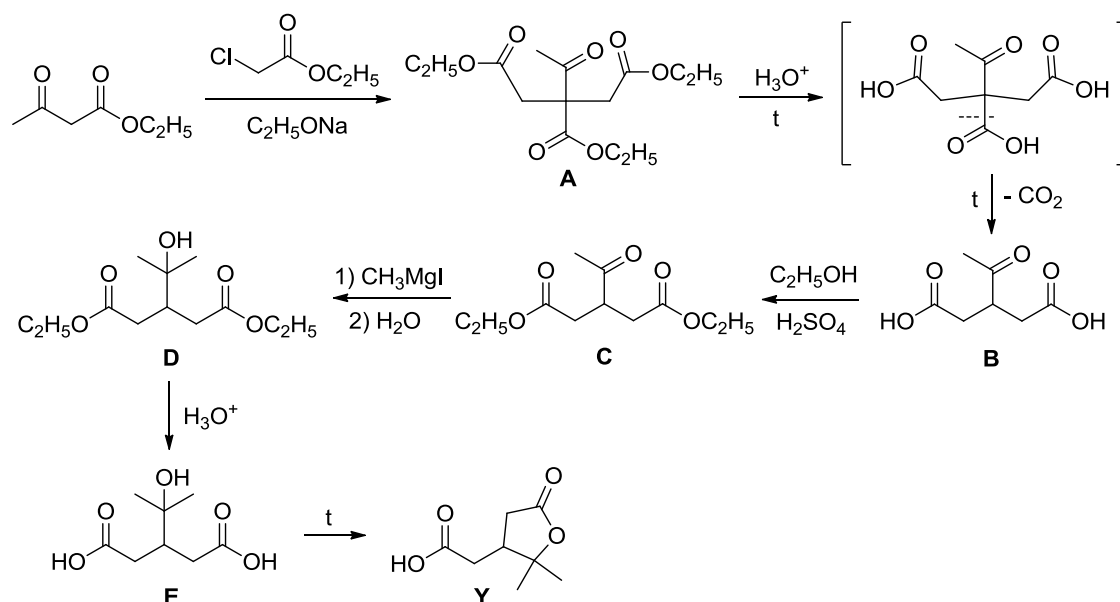
1. Для нахождения $\nu(\text{H}_2)$ следует использовать уравнение Менделеева–Клапейрона. $\nu(\text{H}_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{101.325 \cdot 0.385}{8.314 \cdot 313} = 0.015$ моль. Значит, количество одноатомного спирта **X** равно 0.03 моль, т. к. для образования 1 моль H_2 требуется 2 моля спирта:



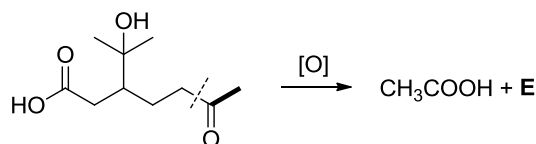
$$\text{Тогда } M(\mathbf{X}) = \frac{m}{\nu} = \frac{Vd}{\nu} = \frac{4.90 \cdot 0.943}{0.03} = 154 \text{ г/моль} \Rightarrow 12n + m = 154 - 17 = 137.$$

Этому значению удовлетворяют формулы $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OH}$ и $\text{C}_{11}\text{H}_5\text{OH}$, однако последняя кажется крайне маловероятной. Значит, молекулярная формула спирта **X** – $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OH}$.

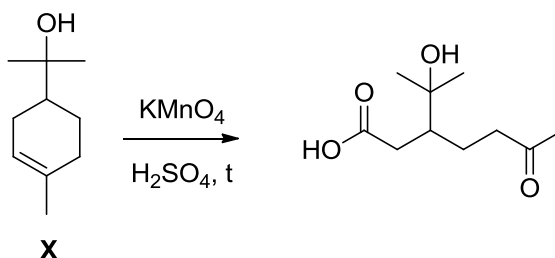
2. Соединение **A** содержит 14 атомов углерода. Значит, имело место двойное алкилирование ацетоуксусного эфира (6 атомов С) двумя молекулами этилового эфира хлоруксусной кислоты (4 атома С). В ходе превращения **A** в **B** произошла потеря 7 атомов С, 12 атомов Н и 2 атомов О. Можно предположить, что происходит гидролиз трех сложноэфирных групп ($3 \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow 3 \text{CO}_2\text{H}$), а еще один атом С отщепляется в виде CO_2 из промежуточно образующейся β -кетокислоты. Следующие две стадии – образование сложного эфира **C** и его реакция с реактивом Гриньяра. Из молекулярной формулы **D** можно сделать вывод, что на первой из этих стадий две кислотные группы превратились в сложноэфирные, а на второй один эквивалент CH_3MgI присоединился по кетогруппе ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{R}$), которая более активна по отношению к атаке нуклеофилов, чем сложноэфирные группы. Далее вновь происходит гидролиз сложноэфирных групп с образованием гидроксидикислоты **E**, нагревание которой приводит к отщеплению воды и образованию лактона **Y**. Альтернативная возможность отщепления воды с образованием связи $\text{C}=\text{C}$ не годится, поскольку **Y** образуется из **X** при действии KMnO_4/H^+ .



3. В результате окисления кетона образуются карбоксильные группы на месте карбонильного и соседнего с ним атомов углерода; при этом образуются уксусная кислота и кислота **Е** в соотношении 1:1. Структура **Е** была определена в ответе на вопрос 2. Тогда можно написать структуру кетона:

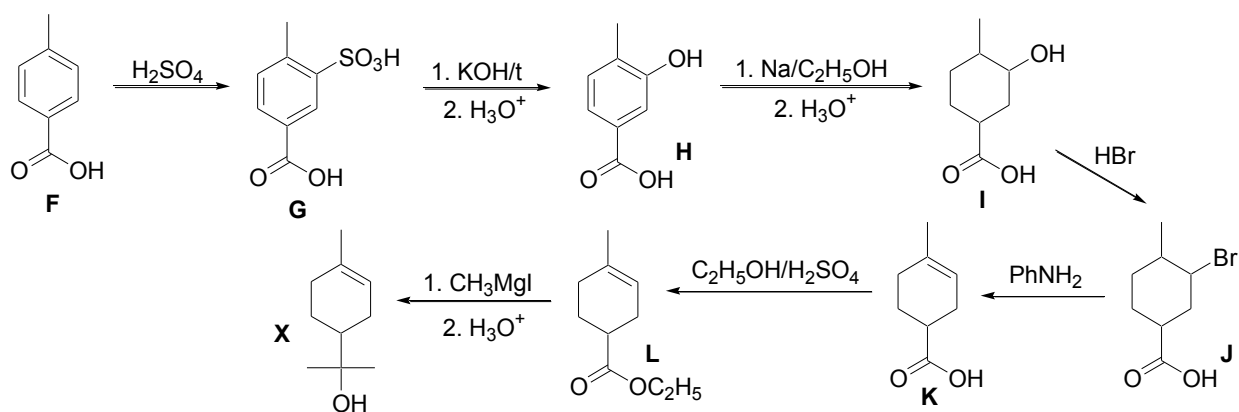


Молекулярная формула **X** показывает, что этот спирт имеет две степени ненасыщенности. Образование кетокислоты позволяет сделать вывод, что это **X** является производным циклоалкена, в котором с одним атомом эндоциклической двойной связи соединена метильная группа (образуется метилкетон), а с другим – атом водорода (образуется кислота). Это рассуждение позволяет написать структурную формулу **X**.

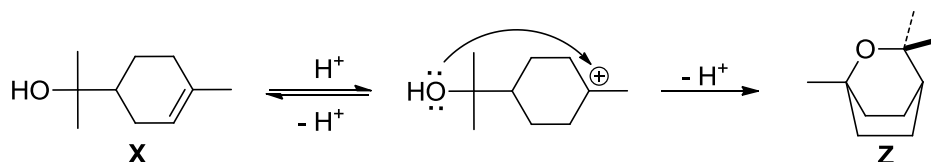


4. Из анализа схемы можно сделать вывод, что соединение **F** – производное бензола. Расположение заместителей в соединении **X** позволяет предположить, что **F** содержит *para*-замещенную ароматическую систему, причём, учитывая

молекулярную формулу **F**, наиболее вероятным субстратом является 4-метилбензойная (*n*-толуиловая) кислота. В пользу этого вывода говорит также то, что на последней стадии метилмагнийиодид реагирует либо с 4-ацетил-1-метилциклогексенон, либо с эфиром (4-метилциклогекс-3-ен-1-ил)карбоновой кислоты. Итак, **F** подвергают региоселективному сульфированию (*орто*-к донорной метильной группе, *мета*- к акцепторной кислотной группе) с последующим щелочным плавлением. В результате образуется соответствующий фенол **H**. На следующей стадии происходит присоединение 6 атомов водорода. Это можно объяснить гидрированием бензольного цикла с образованием производного циклогексана, что согласуется с наличием фрагмента циклогексена в молекуле **X**. Превращение **K** в **L** – образование сложного эфира из кислоты, а **L** в **X** – образование третичного спирта из сложного эфира. То есть **K** – 4-метилциклогекс-3-ен-карбоновая кислота. То есть превращение **I** в **K** представляет собой двухстадийную дегидратацию. Логично сделать вывод, что **J** – бромид, образующийся из спирта, который при действии анилина отщепляет HBr.



5. Т.к. **Z** – изомер **X** и поскольку



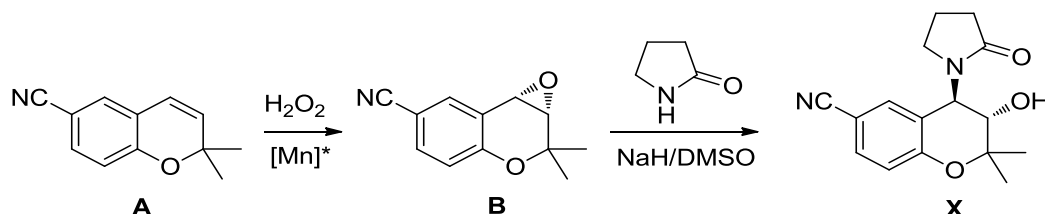
Система оценивания:

- | | |
|--|-----------|
| 1. Расчет молекулярной формулы X | 2 балла |
| 2. Структурные формулы соединений A–E , Y – по 2 балла | 12 баллов |
| 3. Структурная формула соединения X | 2 балла |
| 4. Структурные формулы соединений F–L – по 1 баллу | 7 баллов |
| 5. Структурная формула соединения Z | 2 балла |

ИТОГО: 25 баллов

Решение задачи 2 (О. Г. Сальников):

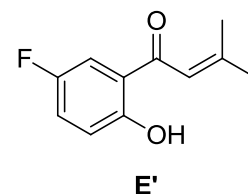
1. Отметим, что брутто-формулы соединений **A** и **X** отличаются на $C_4H_7NO_2$. Это соответствует одной молекуле пирролидона (реактанта на второй стадии синтеза) и ещё одному атому кислорода. Можно сделать вывод, что этот дополнительный атом кислорода появляется на первой стадии из H_2O_2 и соответствует кислороду OH -группы в соединении **X**. Тогда, **A** – это алкен, а **B** – соответствующий эпоксид, который вступает в S_N2 -реакцию с пирролидоном, превращаясь в соединение **X**:

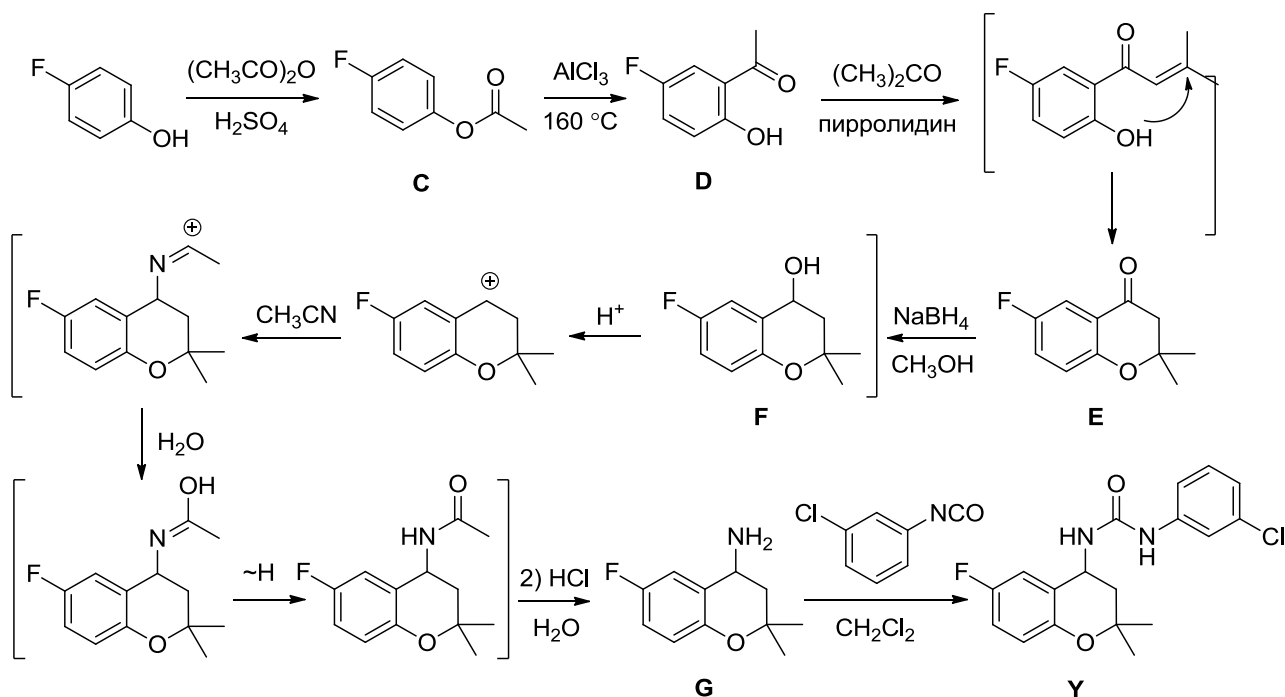


2. Хиральный комплекс является катализатором асимметрического эпоксидирования, приводящим к селективному получению необходимого энантиомера соединения **B**.

3. Ацилирование *para*-фторфенола уксусным ангидридом протекает по атому кислорода. Образующееся при этом соединение **C** (содержащее два типа ароматических протонов, т. е. 2 сигнала в ароматической области спектра ЯМР 1H) нагревают до 160 °C с хлоридом алюминия. Поскольку в **D** в ароматической области стало 3 сигнала, можно предположить протекание перегруппировки с переносом ацильной группы с атома кислорода на атом углерода бензольного цикла (так называемая перегруппировка Фриса). Соединение **D** имеет брутто-

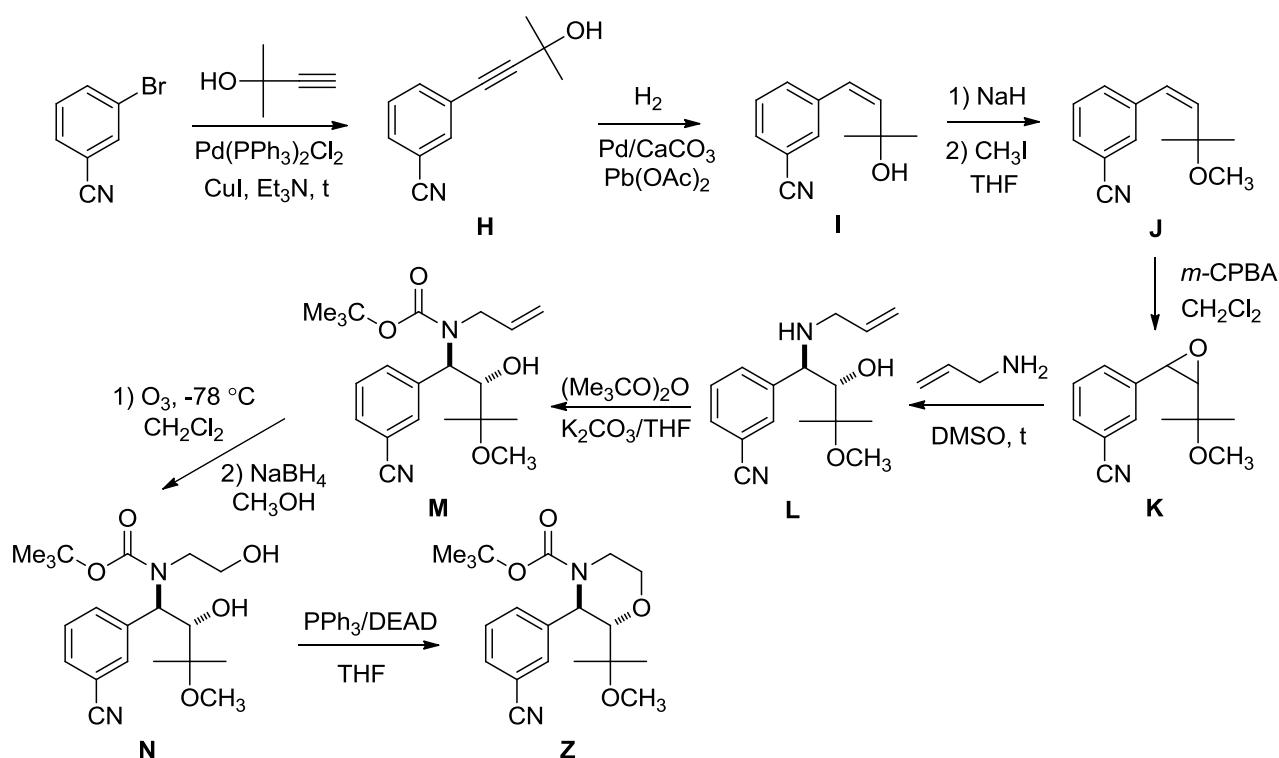
формулу $C_8H_7O_2F$, а соединение **E** $C_{11}H_{11}O_2F$. Таким образом, превращение **D** → **E** соответствует присоединению ацетона C_3H_6O с отщеплением молекулы воды. Наиболее напрашивающийся вариант – кротоновая конденсация с образованием соединения **E'**. Однако в алифатической области 1H ЯМР спектра **E'** будут присутствовать два сигнала с соотношением интенсивностей 1:1, соответствующие неэквивалентным метильным группам, что противоречит условию. Требуемое соотношение интенсивностей 3:1 выполняется для соединения, образующегося в результате внутримолекулярной циклизации **E'**. Более того, при этом образуется гетероциклическая хромановая система, которая по условию должна присутствовать в конечном продукте **Y**. Далее происходит восстановление карбонильной группы боргидридом натрия с образованием спирта **F**, имеющего брутто-формулу $C_{11}H_{13}O_2F$. Сравнение с брутто-формулой **G** показывает, что на этой стадии происходит удаление атома кислорода и появление атома азота и атома водорода. Можно предположить, что OH-группа спирта **F** заменяется на амино-группу. Механизм этого превращения, называемого реакцией Риттера, приведён на схеме. На последней стадии амин **G** выступает в качестве нуклеофила, взаимодействуя с 3-хлорфенилизотиоцианатом. Атака по электрофильному атому углерода фрагмента NCO приводит к целевому продукту **Y**.





4. Из брутто-формулы **J** видно, что **J** содержит все углероды исходного бромбензонитрила и использованных реагентов. Одна из задач 1 тура напоминает, что соединения палладия часто применяются в качестве катализаторов реакций кросс-сочетания. В данном случае идет реакция между арилбромидом и ацетиленом (реакция Соногашира). Гидрирование образующегося при этом соединения **H** на катализаторе Линдлара приводит к образованию *цис*-алкена **I**, который подвергается метилированию. Брутто-формула **J** соответствует простому замещению одного атома водорода на метильную группу. Можно сделать вывод, что это – метилирование ОН-группы. Далее соединение **J** эпоксируют надкислотой (реакция Прилежаева). Нуклеофильная атака аллиламина на эпоксид **K** приводит к раскрытию трехчленного цикла, однако такая атака формально может протекать по каждому из двух атомов углерода эпоксида. Для правильного выбора места атаки надо обратить внимание на информацию о структурном сходстве конечного соединения **Z** и кромакалина **X**. В соединении **X**, образованном также в результате атаки азотного нуклеофила на эпоксид, азот связан с бензильным атомом углерода. Следовательно, при раскрытии эпоксида **K** нуклеофильный атом азота также будет атаковать бензильный атом углерода. Действительно, в S_N2 реакциях бензильные производные более активны, чем

аналогичные алкильные. Следующая стадия также не совсем очевидна, так как с ангидридом может реагировать как amino-, так и гидроксигруппа соединения **L**. Однако аминогруппа обладает более сильными нуклеофильными свойствами, поэтому в реакцию в первую очередь будет вступать именно она. Более того, продукт ацилирования по атому кислорода не способен будет дать соединение с двумя шестичленными циклами в указанных условиях проведения последней стадии. Образующееся соединение **M** озонируют с восстановительной обработкой озонида боргидридом натрия, что приводит к получению спирта **N**, имеющему брутто-формулу $C_{20}H_{30}N_2O_5$. Сравнение брутто-формул **N** и **Z** показывает, что на следующей стадии происходит отщепление молекулы воды. Единственный возможный вариант, приводящий к образованию необходимого по условию второго шестичленного цикла, – взаимодействие двух OH-групп с образованием циклического простого эфира. Для ответа на этот вопрос не нужно знать, как именно протекает данный процесс (реакция Мицунобу).



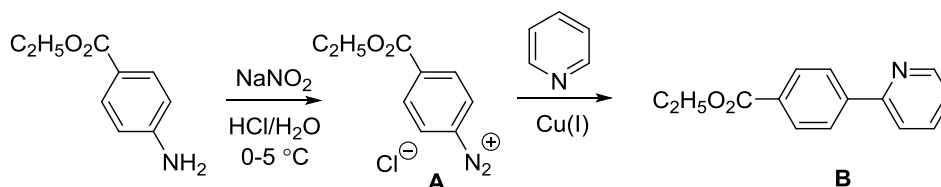
Система оценивания:

- | | |
|---|------------------|
| 1. Структурные формулы A и B – по 1.5 балла | 3 балла |
| 2. Объяснение применения хирального комплекса | 1 балл |
| 3. Структурные формулы C–G и Y – по 1.5 балла | 9 баллов |
| 4. Структурные формулы H–N и Z – по 1.5 балла | 12 баллов |
| ИТОГО: 25 баллов | |

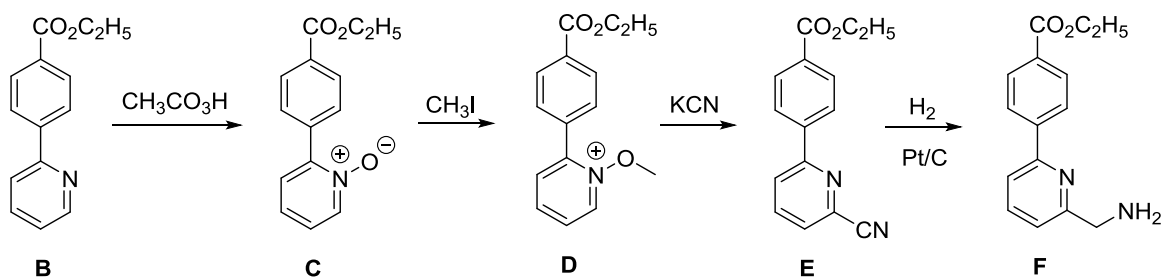
Решение задачи 3 (И. В. Трушков):

При обработке анилинов нитритом натрия в кислой среде происходит образование соли диазония ArN_2^+ , которая атакует молекулу пиридина. Это не реакция азосочетания, поскольку в **B** содержится только один атом азота. Брутто-формула **B** соответствует продукту, образующемуся при замещении в пиридине атома водорода на ароматический фрагмент с потерей молекулы азота. Это вызвано тем, что соли одновалентной восстанавливают соль диазония с образованием соответствующего радикала $\text{ArN}_2\cdot$, который отщепляет N_2 , а образовавшийся арильный радикал атакует пиридин. В принципе, в результате этой атаки образуются все три изомера арилпиридина. Но в задаче речь идёт только об основном. Чтобы определить его структуру, рассмотрим данные о спектре ЯМР. Два дублета с интенсивностью 2 соответствуют, очевидно, протонам из фрагмента 4-этоксикарбонилфенила (два *орто*- и два *мета*-). Если бы атака этим радикалом пошла по атому C-4) пиридина, то замещённый пиридиновый фрагмент также содержал бы две пары одинаковых атомов водорода, что не соответствует описанию. Продукт атаки по атому C-3 содержит 4 разных атома водорода в замещённом пиридиновом цикле, но для одного из них в соседних положениях нет атомов водорода, то есть он может проявиться только в виде синглета (уширенного благодаря спин-спиновому взаимодействию с *мета*-водородами), два атома (при C-4) и C-6)) будут иметь в соседнем положении по одному протону, т. е. должны проявиться в виде уширенных (благодаря взаимодействию между собой) дублетов, и один атом (при C-5) – в виде дублета дублетов. Это тоже не соответствует описанию.

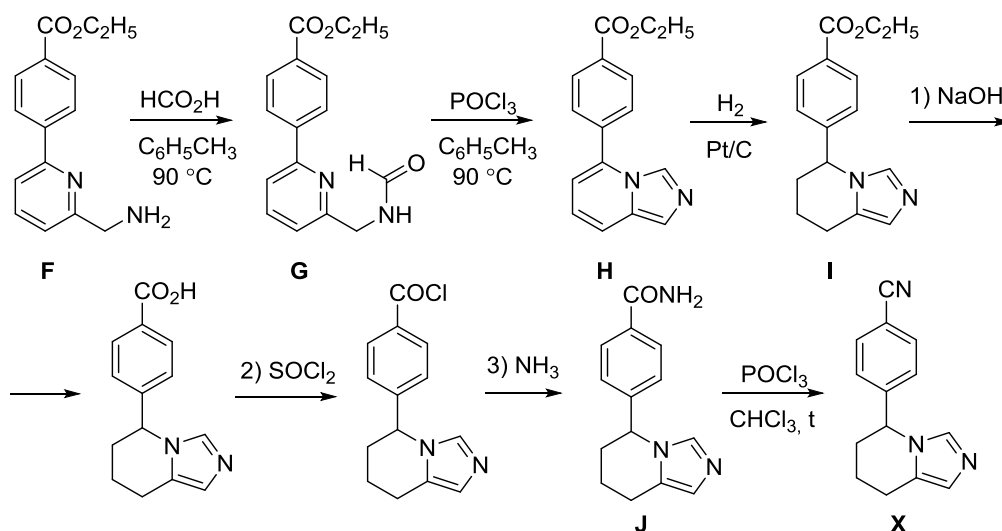
Значит, **В** – продукт замещения водорода при атоме С-2. В пользу этого вывода говорит и структура фадрозолла, в которой присутствует ароматический фрагмент в *орто*-положении по отношению к атому азота шестичленного цикла.



Сравнение структуры **В** со структурой фадрозолла позволяет сделать вывод, что на последующих стадиях синтеза сложноэфирная группа превращается в нитрильную, пиридиновый цикл восстанавливается, а по связи N-C(6) к нему наращивается фрагмент имидазола. Итак, реакция **В** с надуксусной кислотой не ведет к окислению ароматических циклов, но продукт **С** содержит на один атом кислорода больше. Остаётся два направления реакции: окисление сложноэфирной группы и окисление атома азота пиридинового цикла с образованием *N*-оксида (ароматический цикл при этом не затрагивается). Первое направление кажется нереальным, а главное, – не позволяет осуществить последующие превращения. Поэтому **С** – *N*-оксид, который может быть прометилован по атому кислорода с образованием *N*-метоксипиридиниевой соли **Д**. Из формулы **Е** следует, что при взаимодействии этой соли с KCN происходит отщепление метанола, а в молекулу вводится циано-группа. Сравнение со структурой фадрозолла показывает, что цианогруппа должна образовать связь с атомом С-6 пиридина (в фадрозолле замещен только этот атом, причем он связан с фрагментом =C-N). Гидрирование **Е** приводит к введению в молекулу 4 атомов водорода. Это может быть только восстановление циано-группы до аминотетильной.

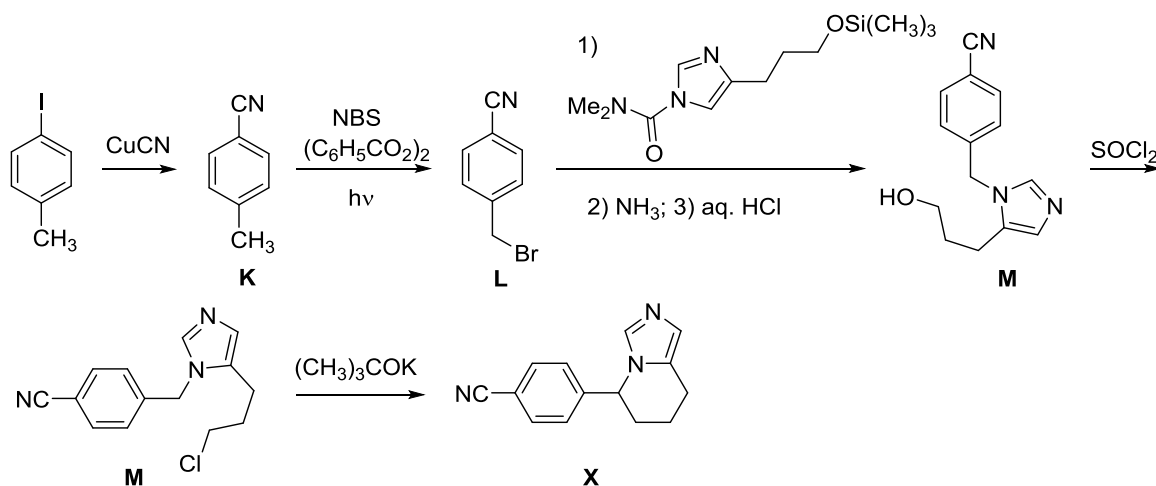


Преобразование **F** в **H** приводит к введению дополнительного атома углерода и отщеплению двух атомов водорода. Учитывая структуру фадрозол, несложно сделать вывод, что это – стадии образования имидазольного цикла, аннелированного к пиридину. При этом **G** – амид, образующийся при нагревании амина **F** с муравьиной кислотой, а **H** – результат циклизации амида по атому азота пиридина, протекающей в присутствии POCl_3 (аналог реакции Бишлера-Напиральского). Оставшиеся стадии уже не вызывают серьёзных вопросов, поскольку здесь необходимо восстановить пиридиновый цикл и превратить сложный эфир в нитрил (в данном случае был использован гидролиз до кислоты, образование хлорангидрида, а из него – амида с последующей дегидратацией).

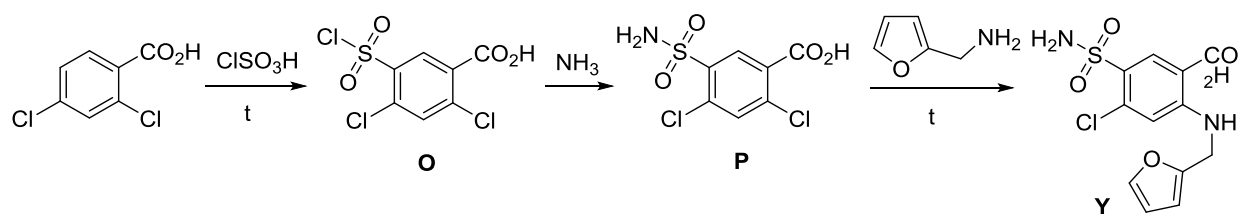


Второй способ включает в себя замещение иода в 4-йодотолуоле на цианид под действием цианида меди (реакция не идёт с цианидами щелочных металлов!) и бромирование продукта с образованием соответствующего бензилбромида, который алкилирует имидазол по незамещённому атому азота. Из брутто-формулы соединения **M** можно сделать вывод, что при последующей

обработке аммиаком и соляной кислотой удаляются как карбаматная группа при атоме азота, так и триметилсилильная защита атома кислорода. Далее происходит превращение спирта с алкилхлорид и внутримолекулярное алкилирование бензильного атома углерода, который предварительно депротонируют действием сильного основания. Депротонирование облегчается наличием в *para*-положении электроноакцепторной нитрильной группы.



Синтез фурфосемида включает в себя сульфохлорирование 2,4-дихлорбензойной кислоты. Реакция ароматического электрофильного замещения идёт в *ortho*-/*para*-положение по отношению к атомам хлора и в *meta*-положение по отношению к карбоксильной группе. Поскольку доступ к атому С-3 стерически более затруднён, реакция идёт по атому С-5. Далее, очевидно, аммиак должен реагировать с сульфохлоридом с образованием сульфамида. На последняя стадии фурфуриламмин замещает один из атомов хлора (что следует из формулы Y). В продукте замещения атома хлора в *ortho*-положении к сульфамиду возможна только очень слабая водородная связь между аминогруппой как донором водорода и атомами кислорода сульфамида как акцепторами. Напротив, замещение атома хлора в *ortho*-положении по отношению к карбоксильной группе даёт соединение с прочной внутримолекулярной водородной связью между аминогруппой и карбоксильной группой.



Система оценивания:

Структурная формула интермедиата **A**

1 балл

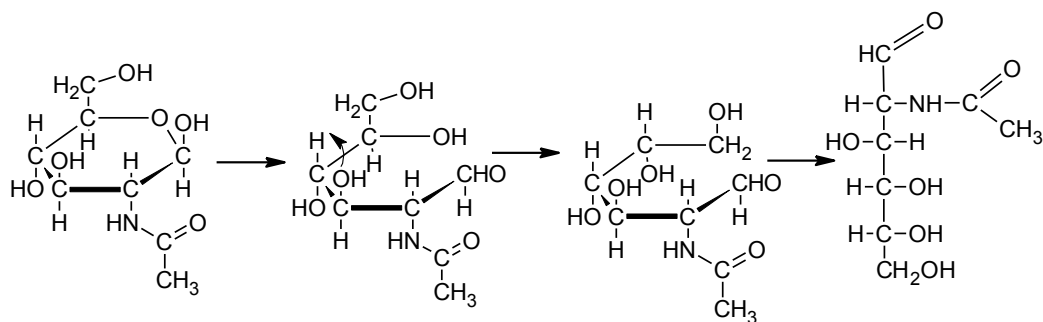
Структурные формулы соединений **B–P** и **Y** – по 1.5 балла

24 балла

ИТОГО: 25 баллов

Решение задачи 1 (А. В. Бачева)

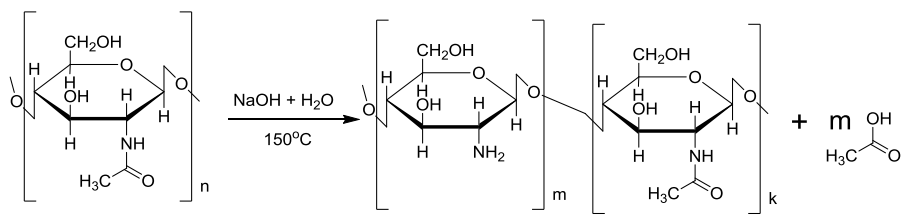
1. Исходя из того, что глюкоза – это альдогексоза, для изображения N-ацетил-D-глюкозамина в проекции Фишера надо нарисовать сверху альдегидную группу, затем вниз оставшиеся пять атомов углерода, причем у последнего углерода есть спиртовая группа. У D-изомера в проекции Фишера функциональная группа у пятого атома углерода располагается справа. Для расположения остальных групп нужно помнить, что если поменять местами два заместителя, то конфигурация меняется на противоположную, а если эту процедуру провести дважды, то конфигурация возвращается к исходной, поэтому все остальные группы располагаются однозначно:



линейная форма, проекция Фишера

Фишера

2. Как указано в условии, реакция деацетилирования протекает не полностью и часть звеньев полимера остаются ацетилированными, поэтому уравнение реакции можно записать следующим способом:



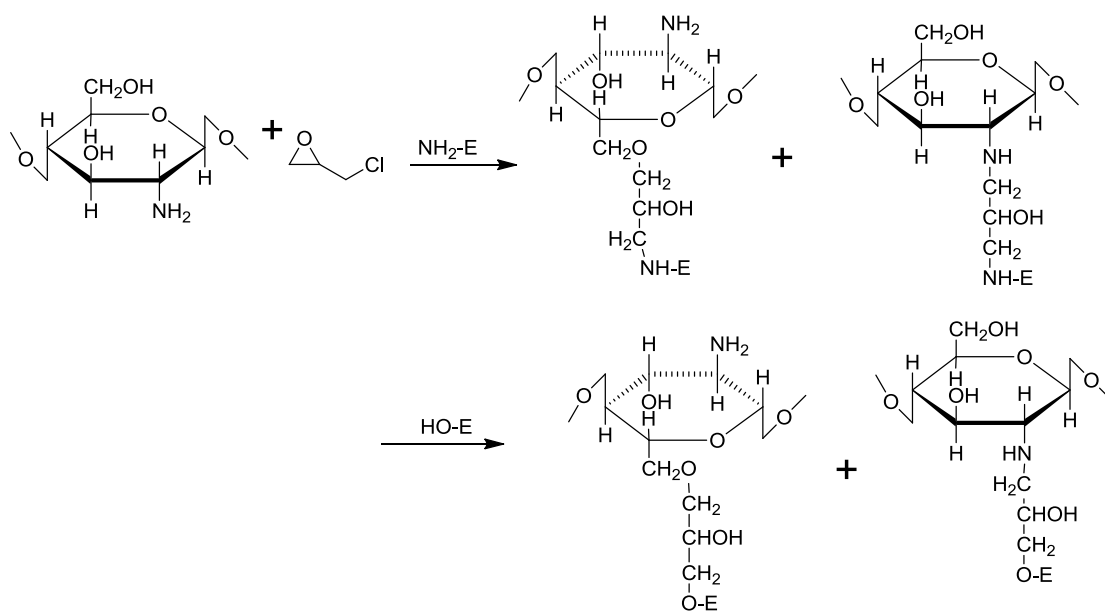
где $m + k = n$, и $m/k \approx 8 \div 9$.

Количество деацетилированных звеньев равно количеству выделившейся уксусной кислоты.

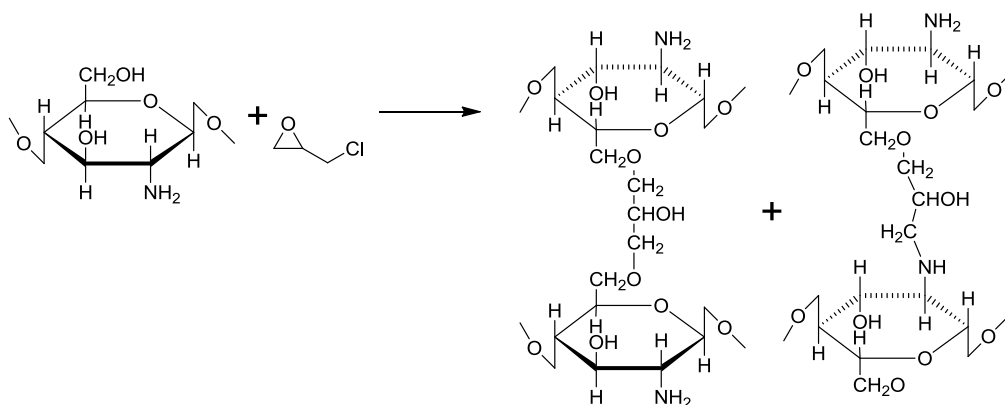
3. Из перечисленных реагентов в водных средах можно использовать три: эпихлоргидрин, дивинилсульфон и глутаровый альдегид.

Дициклогексилкарбодиимид будет плохо растворяться и быстро гидролизаться; N-гидроксисукцинимид может реагировать только с одной группой, модифицируя белок или хитозан, но не соединяя их; малоновая кислота реагировать не будет. Как у белка, так и у хитозана реагирующие группы одинаковы, – это первичные спиртовые и аминогруппы. Запишем схемы протекающих реакций:

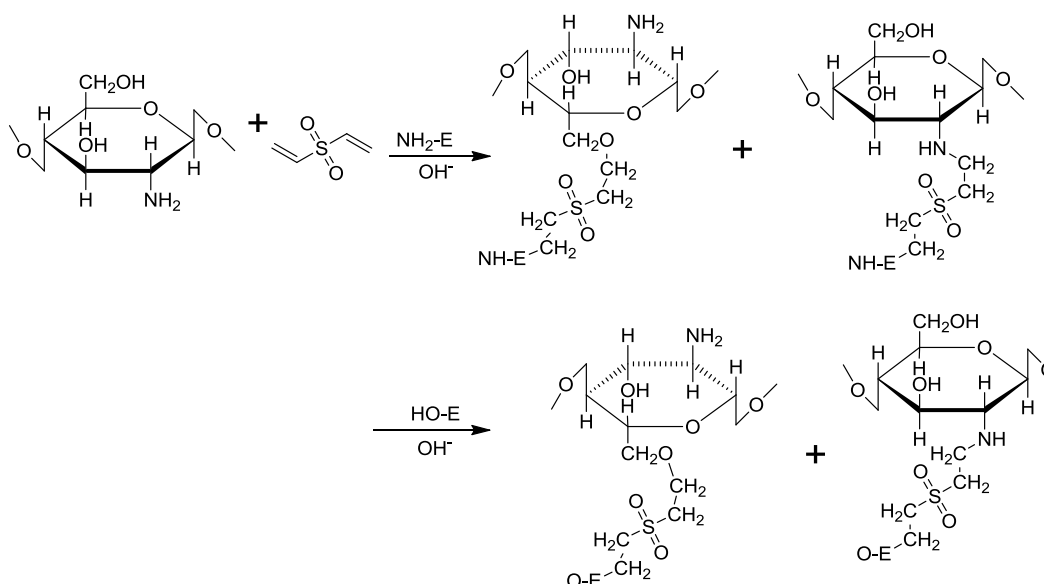
А) с эпихлоргидрином, целевая реакция будет давать четыре возможных продукта, из которых наиболее вероятно образование связи через гидроксильные группы.



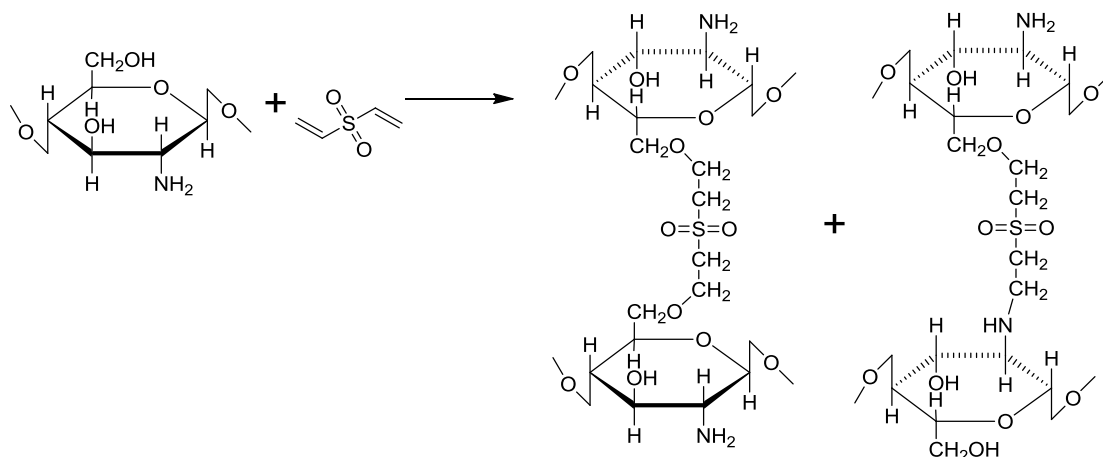
Побочная реакция – поперечная сшивка полимерных цепей.



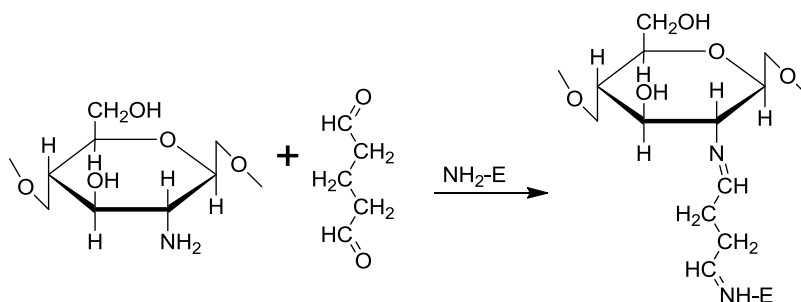
Б) Реакция с дивинилсульфоном будет протекать аналогичным образом, давая четыре варианта целевых продуктов:



Побочная реакция хитозана с дивинилсульфоном также приводит к поперечной сшивке полисахаридных цепей:



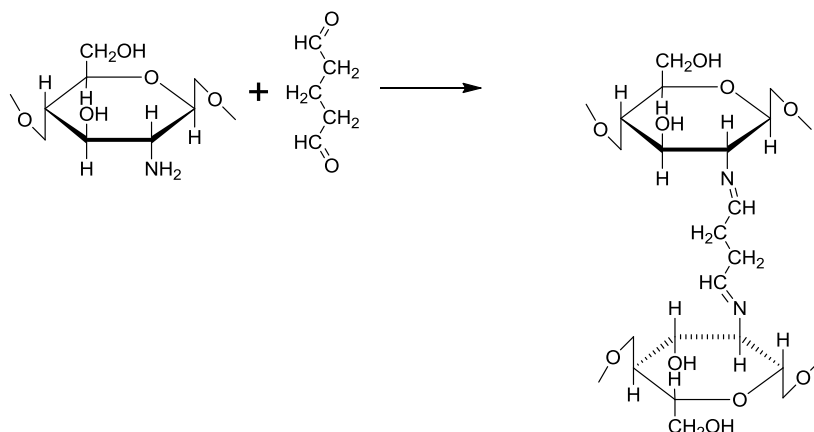
В) реакции с глутаровым альдегидом протекают в основном по аминогруппе, поскольку по условию реакции проводятся в нейтральных или почти нейтральных средах, а для протекания реакции по гидроксильной группе нужна кислая среда:



Образующееся основание Шиффа неустойчиво в водных средах, для получения более устойчивого соединения обычно используют восстановление

альдиминной связи боргидридом натрия.

Побочная реакция приводит к сшивке соседних нитей хитозана



4. Для расчета нагрузки необходимо выполнить следующие действия:

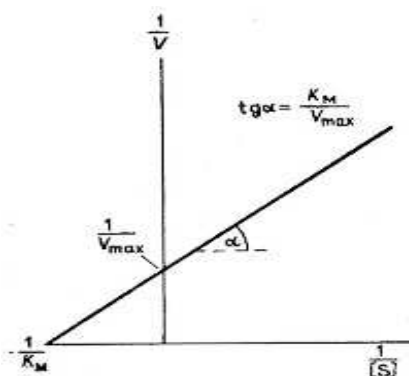
Посчитать, сколько нмоль белка в 0,25 мг образца. Для этого возьмем, например, аспарагиновую кислоту: ее определено 4,983 нмоль/28 остатков Asp/молекулу белка = 0,178 нмоль белка. Рассчитаем аналогичным образом для всех остальных аминокислот:

Аминокислота	число остатков аминокислоты в трипсине	количество аминокислоты в образце, нмоль	Количество аминокислоты/число остатков
аспарагиновая кислота (Asp)	28	4,983	0,178
треонин (Thr)	19	2,995	0,158
глицин (Gly)	35	8,316	0,238
пролин (Pro)	9	1,471	0,163
лейцин (Leu)	16	2,814	0,176
аргинин (Arg)	4	0,735	0,183

Из полученных данных видно, что количество глицина сильно отличается от среднего, и его в дальнейших расчетах учитывать не будем. Остальные цифры можно усреднить, и получим 0,172 нмоль белка в навеске образца. Отсюда в 1 грамме образца будет $0,172 \cdot 1000 / 0,25 = 688$ нмоль, что с учетом молекулярной массы трипсина составляет примерно 16,4 мг/г препарата.

5. Для иммобилизованных ферментов влияние диффузии на кинетические

параметры будет сильнее в случае больших, высокомолекулярных субстратов. То есть константа Михаэлиса для гидролиза казеина будет выше, чем для гидролиза Vz-Arg-pNA, а максимальная скорость – ниже. Чтобы понять, как это выглядит на приведенном графике, нужно записать уравнение Михаэлиса–Ментен в виде зависимости $1/V$ ($1/[S]$):



Таким образом, мы получаем уравнение прямой вида $y = ax + b$, где отрезок, отсекаемый на оси ординат равен $1/V_{\max}$, а отрезок, отсекаемый на оси абсцисс, равен $-1/K_M$.

Отсюда следует, что чем дальше от начала координат прямая пересекает ось абсцисс, тем больше $1/K_M$ и, соответственно, тем меньше K_M . Отсюда следует, что для прямой (2) K_M меньше, чем для прямой (3). Поэтому прямая (2) соответствует гидролизу Vz-Arg-pNA, а прямая (3) – гидролизу казеина.

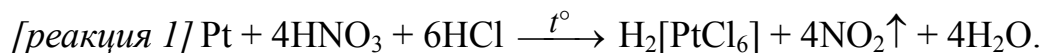
Система оценивания

- | | |
|--|------------------|
| 1. Линейная форма в проекции Фишера | 2 балла |
| 2. схема реакции – 1,5 балла | 2 балла |
| соответствие количества деацетилированных звеньев количеству выделившейся уксусной кислоты – 0,5 балла | |
| 3. каждый правильно выбранный реагент по 1 баллу | 16 баллов |
| каждая основная и побочная реакции с этим реагентом по 2 балла | |
| Нестабильность основания Шиффа – 1 балл | |
| 4. Расчет нагрузки | 3 балла |
| 5. Соответствие кинетических кривых | 2 балла |

ИТОГО: 25 баллов

Решение задачи 2 (М. А. Ильин)

1. Для перевода металлической платины в растворимую форму обычно используют взаимодействие с «царской водкой»:

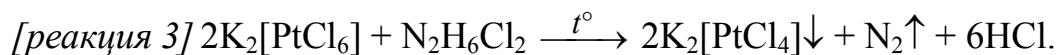


Для получения $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ из комплексной кислоты $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ используют процедуру «высаливания» – добавляют насыщенный раствор KCl , в результате чего образуется менее растворимая (по сравнению с самой кислотой) калиевая соль:

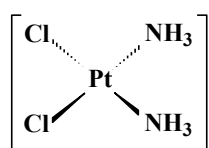


Использовать для этой цели растворы KOH или аммиака не рекомендуется, поскольку весьма вероятен гидролиз $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ и замещение хлорид-ионов во внутренней сфере исходного хлорокомплекса.

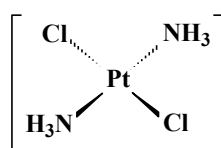
В следующей реакции требуется перевести Pt(IV) в составе хлорокомплекса в Pt(II) , для чего необходимо добавить восстановитель. Удобнее всего для этой цели использовать соли гидразиния, которые добавляют без избытка:



2. Структурные формулы изомерных дихлородиамминокомплексов платины:



цис-изомер



транс-изомер

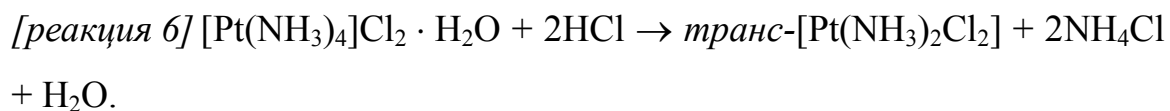
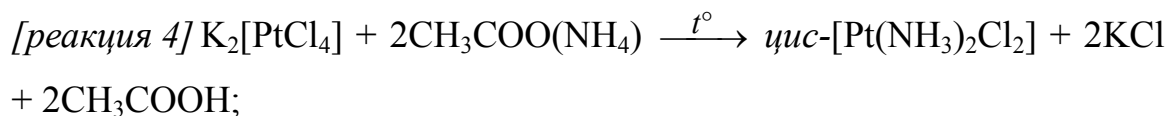
3. Заметим, что в составе соединения **X** сумма всех приведенных в условии масс. % отлична от 100. Учитывая, что **X** образуется при взаимодействии $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ с избытком водного раствора аммиака, можно предположить, что помимо Pt , N , Cl и H , в его состав входит кислород. Рассчитаем брутто-состав **X**:

$$\text{Pt} : \text{N} : \text{Cl} : \text{H} : \text{O} = \frac{55,40}{195,08} : \frac{15,91}{14,01} : \frac{20,14}{35,45} : \frac{4,01}{1,01} : \frac{4,54}{16,00} = 1 : 4 : 2 : 14 : 1, \text{ т.е. } \text{PtN}_4\text{Cl}_2\text{H}_{14}\text{O}.$$

Вероятнее всего, **X** – это амминокомплекс, координационное число Pt(II) в

котором равно 4. Тогда его координационная формула – $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

4. Уравнения реакций 4–6:



5. Исторические («именные») названия:

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – хлорид первого основания Рейзе;

цис- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ – соль Пейроне;

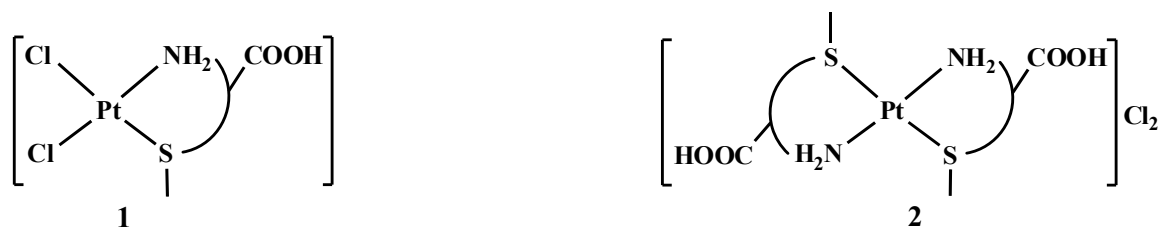
транс- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ – хлорид второго основания Рейзе.

6. Молекула *цис*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ связывается с молекулой ДНК клеток (за счет замещения хлорид-ионов во внутренней сфере на атомы азота гетероциклических оснований ДНК) и образуются устойчивые хелатные комплексы. В результате, процессы репликации (копирования ДНК) и транскрипции (синтеза РНК с использованием ДНК в качестве матрицы) становятся практически невозможными и рост новых раковых клеток прекращается.

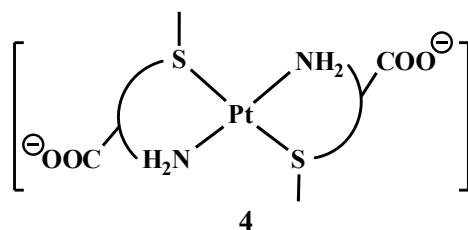
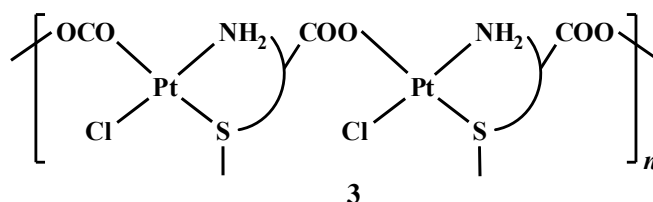
Примечание: от участника Олимпиады достаточно будет упоминания об образовании устойчивых комплексов между ДНК и фрагментом *цис*- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2$, а также вывод о прекращении деления раковых клеток.

7. Соединения **1** и **2** образуются при взаимодействии $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ с метионином, взятых в различных мольных соотношениях (1 : 1 и 1 : 2, соответственно). Известно, что оба этих соединения содержат в своем составе циклический фрагмент, а карбоксильные группы молекулы метионина не участвуют в комплексообразовании (следовательно, молекулы метионина связываются с центральным атомом Pt(II) посредством атома азота аминогруппы и атома серы). Отметим, что в соединении **2** атомы серы располагаются в *транс*-положении друг к другу (эффект *транс*-влияния атома серы в молекуле метионина значительно выше, чем атома азота аминогруппы).

Таким образом, структурные формулы соединений **1** и **2**:

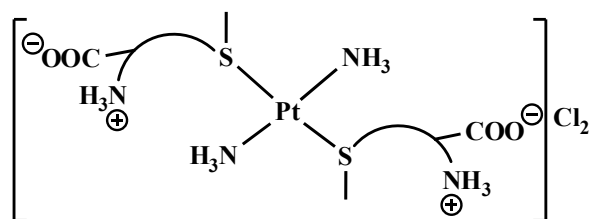


Соединения **3** и **4** образуются в результате взаимодействия **1** и **2** с раствором щелочи, при этом карбоксильные группы, входящие в состав координированных молекул метионина депротонируются. Известно, что соединение **3** имеет полимерное строение и представляет собой незаряженный комплекс, в котором отсутствуют гидроксид-ионы, а карбоксильные группы молекулы метионина участвуют в комплексообразовании. Соединение **4** (образующееся при полной нейтрализации **2**), также не содержит в своем составе гидроксид-ионов, при этом оно в водном растворе является неэлектролитом (т. е., в целом, представляет собой нейтральный комплекс). Учитывая эти сведения, наиболее вероятные структурные формулы соединений **3** и **4** можно представить следующим образом:

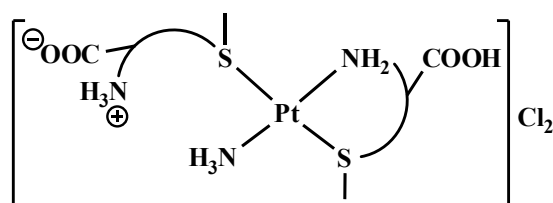


При взаимодействии *транс*-[Pt(NH₃)₂Cl₂] с метионином (в мольном соотношении 1 : 2) образуется соединение **5**, содержащее две молекулы координированного аммиака и не содержащее в своем составе циклических фрагментов. Вероятнее всего, в данном случае происходит замещение двух хлорид-ионов на остатки метионина (координация происходит через атом S). В структуре соединения **6**, образующегося при взаимодействии *цис*-[Pt(NH₃)₂Cl₂]

с метионином (в соотношении 1 : 2), содержится циклический фрагмент и остаётся лишь одна молекула координированного аммиака. Атомы серы двух координированных молекул метионина должны располагаться в *транс*-положении друг к другу. Таким образом, структурные формулы соединений 5 и 6:



5



6

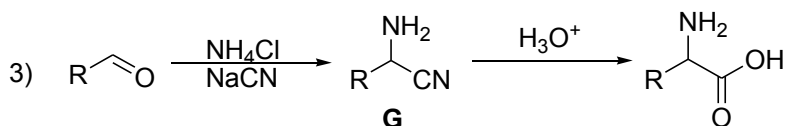
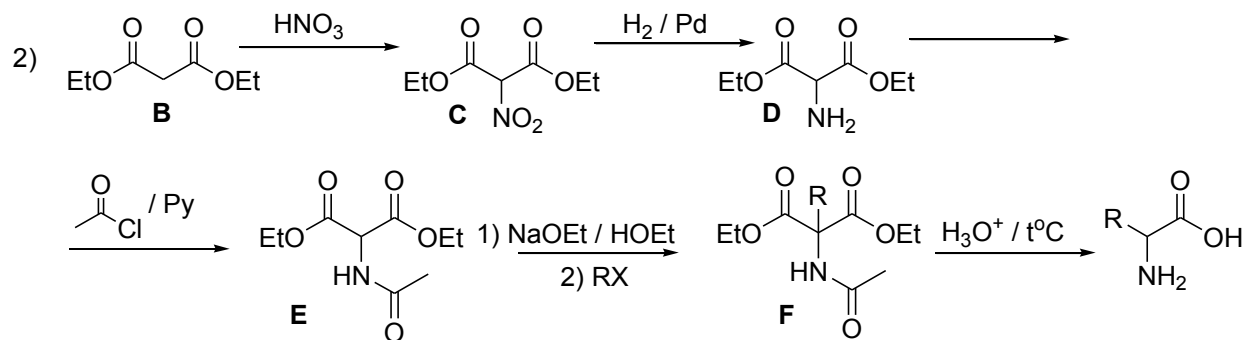
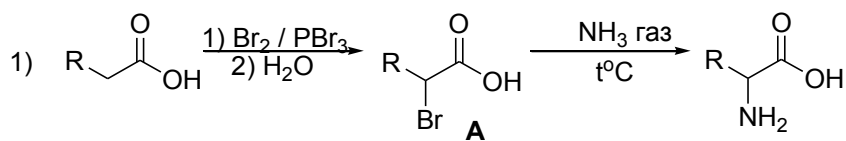
Система оценивания:

- | | |
|---|------------------|
| 1. Уравнения реакций 1–3 по 1 баллу | 3 балла |
| 2. Структурные формулы цис- и транс изомеров по 1 баллу | 2 балла |
| 3. Состав и координационная формула X (с расчетами) | 1 балл |
| 4. Уравнения реакций 4–6 по 1 баллу | 3 балла |
| 5. Исторические названия по 1 баллу | 3 балла |
| 6. Механизм биологической активности | 1 балл |
| 7. Структурные формулы соединений 1–6 | 12 баллов |

ИТОГО: 25 баллов

Решение задачи 3 (Ю. Ю. Дихтяр, А. В. Бачева).

1. Расшифрованные схемы синтезов приведены ниже:



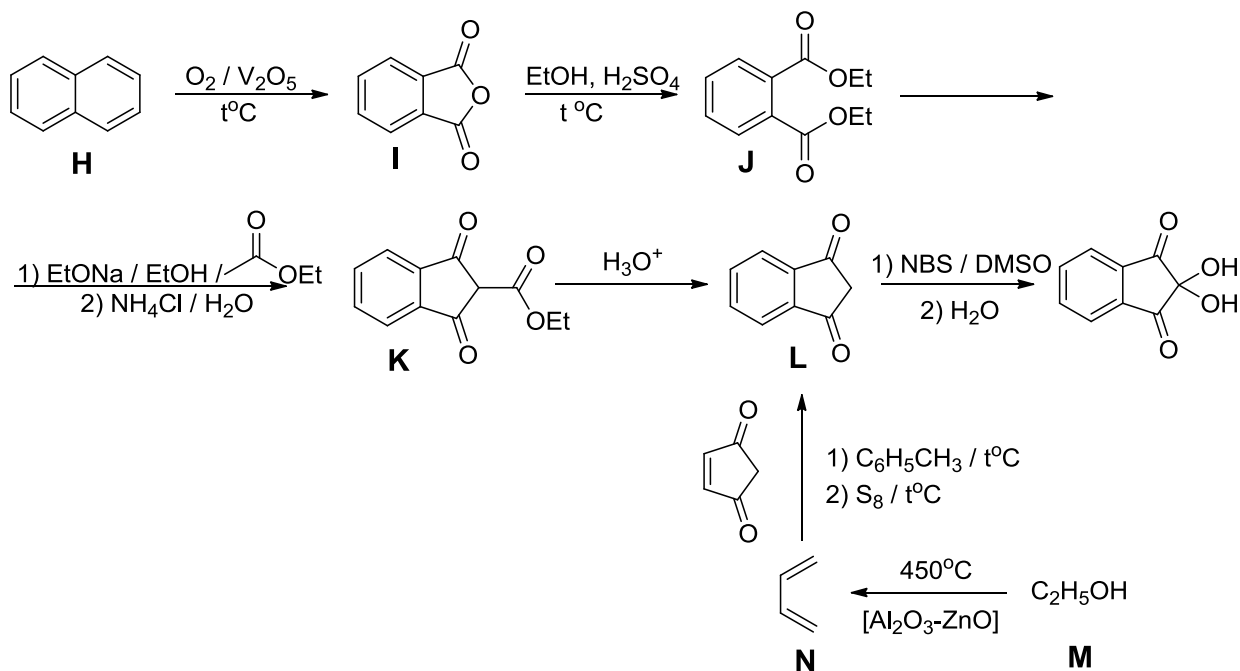
В первой цепочке проводят бромирование карбоновой кислоты в α -положение. Далее, проводится реакция Гоффмана с образованием рацемической смеси аминокислот.

Вторая схема синтеза включает в себя довольно трудно проводимую стадию нитрования малонового эфира, последующее восстановление нитрогруппы, защиту образовавшейся аминогруппы, присоединение радикала аминокислоты и образование конечного соединения.

Третья схема синтеза включает в себя реакцию альдегида с цианид-анионом, присоединение аминогруппы и конечный гидролиз.

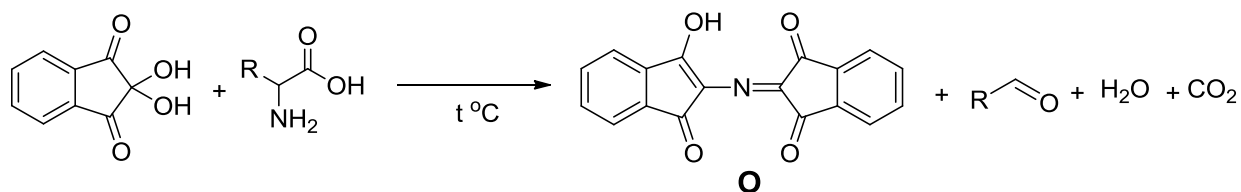
Самым целесообразным и удобным методом является синтез под номером 3. Он позволяет в две стадии получить требуемое соединение, да и сам синтез проводится с наименьшим привлечением оборудования. Приемлемым ответом является также и синтез 1, хотя он менее удобен.

2. Схема получения нингидрина приведена ниже:



На первой стадии синтеза происходит окисление нафталина **H** то фталевого ангидрида **I** на ванадиевом катализаторе. Далее, данный ангидрид превращается в диэтилфталат **J** под действием этилового спирта при нагревании в присутствии небольшого количества серной кислоты. Затем проводится сложноэфирная конденсация. После обработки водной кислотой получается продукт **L**, который альтернативно синтезируют из бутадиена **N** реакцией Дильса–Альдера. Бутадиен в свою очередь, можно получить каталитическим пиролизом этанола **M** (способ, разработанный С. В. Лебедевым). Полученный интермедиат подвергают действию N-бромсукцинимид в DMSO, и затем воды, что приводит к образованию нингидрина.

Реакция взаимодействия нингидрина с аминокислотой приводит к образованию продукта фиолетового цвета (фиолетовый Руэмманна)



Когда криминалист добавлял смесь азотной и серной кислот к образовавшейся кислоте, то он ожидал увидеть характерное окрашивание, вызванное

нитрованием ароматической системы. Но этого не произошло, значит, аминокислота была не ароматической. Отсутствие взаимодействия с тионилхлоридом говорит о том, что в радикале аминокислоты нет карбоксильных групп.

3. После реакции Эдмана полученный тиогидантоин определяли методом ВЭЖХ. Видно, что на хроматограмме неизвестного соединения есть только одна аминокислота, и время ее удерживания составляет 26 мин. На стандартной хроматограмме этому времени удерживания соответствует валин. Получается, что синтезированная аминокислота – валин.

4. Реагент, который купил химик – цианистый калий (или натрий). Соответственно, химик-преступник следовал именно третьему пути синтеза.

Система оценивания:

- | | |
|---|------------------|
| 1. Расшифрованные формулы соединений А – G по 1 баллу | 9 баллов |
| указание третьего метода синтеза как наиболее рационального -1 балл | |
| Указание первого метода синтеза – 1 балл | |
| 2. Расшифрованные формулы соединений H – N по 1 баллу | 12 баллов |
| соединение O – 2 балла | |
| объяснение использования смеси азотной и серной кислот – 1 балл | |
| использование тионилхлорида – 2 балла | |
| 3. Указание валина | 3 балла |
| 4. Указание реагента | 1 балл |
| ИТОГО: 25 баллов | |

Физическая химия

Решение задачи 1 (И. А. Седов)

1. $1 \cdot \sin 60^\circ = n \cdot \sin 40.5^\circ$; $n = 1.333$.

2. Согласно закону преломления, если угол преломления оказывается больше 90° , то преломления происходить не будет, а весь свет будет отражаться от границы раздела фаз. Значит, $1 \cdot \sin 90^\circ = n \cdot \sin 47.5^\circ$, откуда $n = 1.356$.

3. $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{R_D}{M} = \frac{12.92 \cdot 0.789}{46} = 0.222$, откуда $n = \sqrt{\frac{1 + 2 \cdot 0.222}{1 - 0.222}} = 1.362$.

4. Нам известна молярная рефракция этанола C_2H_6O , также мы можем рассчитать молярные рефракции воды H_2O и пентана C_5H_{12} :

$$R(H_2O) = \frac{18}{1} \cdot \frac{1.333^2 - 1}{1.333^2 + 2} = 3.70,$$

$$R(C_5H_{12}) = \frac{72}{0.626} \cdot \frac{1.356^2 - 1}{1.356^2 + 2} = 25.13.$$

Тогда для атомных рефракций (обозначив их просто С, Н и О) можно записать следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} 2H + O = 3,70 \\ 5C + 12H = 25,13 \\ 2C + 6H + O = 12,92 \end{cases}$$

Решение этой системы даёт $C = 2.53$, $H = 1.04$, $O = 1.62$. Теперь можно рассчитать молярную рефракцию глицерина:

$$R(C_3H_8O_3) = 3 \cdot 2.53 + 8 \cdot 1.04 + 3 \cdot 1.62 = 20.77.$$

Аналогично п. 3,

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{R_D}{M} = \frac{20.77 \cdot 1.261}{92} = 0.285, \text{ откуда } n = \sqrt{\frac{1 + 2 \cdot 0.285}{1 - 0.285}} = 1.482.$$

(Экспериментальное значение равно 1.473).

5. Молярная рефракция вещества **X** составляет $R(X) = \frac{192}{0.919} \cdot \frac{1.393^2 - 1}{1.393^2 + 2} = 49.86$.

Молярной массе 192 может отвечать несколько различных брутто-формул $C_xH_yO_z$, при этом возможность гидролиза указывает на то, что $z > 0$. Представив молярную рефракцию как сумму атомных рефракций аналогично предыдущему

пункту, получим систему уравнений:

$$\begin{cases} 2,53x + 1.04y + 1.62z = 49.86 \\ 12x + y + 16z = 192 \end{cases}$$

Избавляясь от y , получаем $9.95x + 15.02z = 149.82$. Найдём значения x при различных z :

z	1	2	3	4	5	6	7	8	9
x	13.55	12.04	10.53	9.02	7.51	6.00	4.49	2.98	1.47
Формула	–	$C_{12}H_{16}O_2$	–	$C_9H_{20}O_4$	–	$C_6H_{24}O_6$	–	$C_3H_{28}O_8$	–

При $z > 9$ получаются отрицательные значения x , при нечётных z – нецелые. При $z = 6$ и 8 получаем брутто-формулы соединений, которые не могут существовать (атомов водорода слишком много). Из оставшихся двух возможных формул формула $C_9H_{20}O_4$ отвечает насыщенному соединению, не содержащему двойных связей и циклов. Поскольку простые эфиры при кипячении с водой не гидролизуются, это должно быть соединение, в котором у одного атома углерода которого расположено более одного атома кислорода, то есть ацеталь, кеталь или ортоэфир. Однако при гидролизе любого ацеталя или кеталя, а также ортоэфиров карбоновых кислот будут образовываться соответственно альдегид, кетон, или свободная кислота, а также спирт. Поэтому после кипячения в закрытом сосуде в растворе будет присутствовать более одного органического вещества. Единственный удовлетворяющий условиям вариант – это тетраэтилортокарбонат $C(OC_2H_5)_4$, образующий при гидролизе этанол и углекислый газ. Ациклические соединения с формулой $C_{12}H_{16}O_2$ при гидролизе дают более одного продукта.

Таким образом, **X** – $C(OC_2H_5)_4$.

Система оценивания

- | | | |
|---|--|----------|
| 1 | Верный ответ | 2 балла |
| 2 | Верный ответ | 5 баллов |
| 3 | Верный ответ | 3 балла |
| 4 | Значения рефракций по 1.5 балла, верно составленная система уравнений 1 балл, верный ответ 3 балла | 7 баллов |
| 5 | значение рефракции 1 балл, верная брутто-формула 2 балла, верная структурная формула 5 баллов | 8 баллов |

ИТОГО: **25 баллов**

Решение задачи 2 (И. А. Седов)

1. При электролизе раствора гидроксида калия выделяются водород и кислород. Карбонат-ионы также не будут подвергаться электролизу. Кажется очевидным, что в конденсате может присутствовать только вода (учитывая тот факт, что 70 °С – достаточно высокая температура для существенного её испарения).

В любом случае, конденсат помимо вещества X содержит не менее 100 % – 70 % = 30 % воды. При электролизе в присутствии инертного электролита – фторида калия – она будет разлагаться до кислорода и водорода:

$2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2 + \text{O}_2$. Заметим, что из 1.000 г воды образуется

$\frac{1.000}{18.015} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{1000 \cdot 8.314 \cdot 273.15}{101300} = 1.867$ л газов, что лишь на 7 % больше, чем

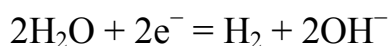
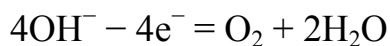
наблюдаемое количество. Это наводит на мысль, что речь идёт о способе получения тяжёлой воды D₂O, которая имеет молярную массу около 20 г/моль и при электролизе будет давать примерно на 10 % меньший объём газов, чем обычная.

Данный метод основан на том, что электролитическое разложение тяжёлой воды протекает чуть труднее, чем обычной, и при электролизе дейтерий накапливается в растворе, а протий выделяется в виде газообразного водорода.

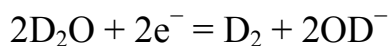
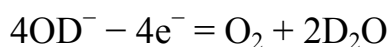
В то же время давления насыщенных паров обычной и тяжёлой воды почти не отличаются, и испаряющаяся вода будет иметь тот же изотопный состав, что и

электролит, то есть будет обогащена дейтерием. В каждой последующей ячейке концентрация дейтерия в воде значительно выше, чем в предыдущей. Поскольку изначально вода содержит лишь около 0.01 % дейтерия, ячеек нужно достаточно много.

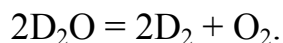
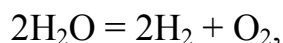
2. Уравнения процессов, протекающих на электродах:



При достижении высокой концентрации тяжёлой воды значительная её часть также подвергается электролизу:



3. При исчерпывающем электролизе вся обычная вода и тяжёлая вода разложатся с образованием водорода и кислорода:



Общее количество лёгкой и тяжёлой воды в 1.000 г конденсата составляет

$$\frac{2}{3} \cdot \frac{101300 \cdot 1.750}{1000 \cdot 8.314 \cdot 273.15} = 0.05204 \text{ моль, тогда средняя молярная масса воды равна}$$

$$\frac{1.000}{0.05204} = 19.22 \text{ г/моль. Это означает, что молярная доля тяжёлой воды в}$$

$$\text{конденсате равна } \frac{19.22 - 18.015}{2} \approx 0.60, \text{ что соответствует } \frac{0.60 \cdot 20}{19.22} \cdot 100\% = 62\%$$

по массе.

Тяжёлая вода может свободно обмениваться протонами с лёгкой с образованием HDO, распределение протия и дейтерия по молекулам можно считать строго случайным. Поэтому молярная доля D₂O в конденсате будет равна 0.6² = 0.36, или 36 % молекул D₂O, 0.4² = 0.16, или 16 % молекул H₂O и 100 % – 36 % – 16 % = 48 % молекул HDO.

4. Да, никаких принципиальных ограничений концентрации тяжёлой воды нет.

5. D₂O + H₂ = HDO + HD или HDO + H₂ = H₂O + HD

Система оценивания

1	Верный ответ	7,5 баллов
2	2 уравнения по 1.5 балла, за уравнения с дейтерием по 0.5 балла	4 балла
3	За верное значение 3 балла, за верное указание видов молекул 2 балла, за верное содержание каждого типа молекул по 1.5 балла	9,5 балла
4	Верный ответ	2 балла
5	Уравнение реакции	2 балла
		ИТОГО: 25 баллов

Решение задачи 3 (Д. Г. Сырлыбаева)

1. Найдем температурный коэффициент сопротивления

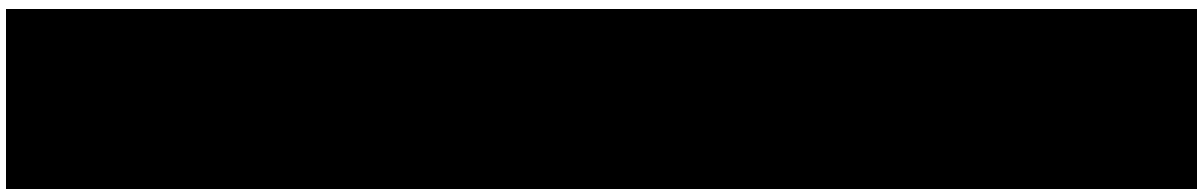
$$\alpha = \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0(T - T_0)} = \frac{4.45 \cdot 10^{-4} - 3.33 \cdot 10^{-4}}{3.33 \cdot 10^{-4}(398 - 298)} = 3.36 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}.$$

При температуре перехода в сверхпроводящее состояние удельное сопротивление становится равным нулю:

$$3.33 \cdot 10^{-4} [1 + 3.36 \cdot 10^{-3}(T_c - 298)] \approx 0,$$

откуда $T_c = 0.38 \text{ K}$. В зависимости от погрешности округления значение T_c может достигать $0.6 - 0.8 \text{ K}$, все эти значения принимаются как правильные.

2. Резонансные структуры полисульфонитрида:



3. Прологарифмировав выражение $\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$ и записав разность $\ln \sigma$ при двух

температурах, получаем $\ln \frac{\sigma_2}{\sigma_1} = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$, откуда при 293 и 693 К

$$E_A = \frac{\ln \left(\frac{7.15 \cdot 10^{-4}}{2.38 \cdot 10^{-6}} \right) \cdot 8.314 \cdot 693 \cdot 293}{400} = 24.1 \text{ кДж/моль}.$$

Величина энергии активации проводимости соответствует энергии перехода с $n = N/2$ на уровень энергии с $n = (N/2) + 1$. Тогда

$$\Delta E = \frac{h^2}{8ml^2(N-1)^2} \left[\left(\frac{N}{2} + 1 \right)^2 - \left(\frac{N}{2} \right)^2 \right] = \frac{h^2(N+1)}{8ml^2(N-1)^2},$$

где $L = l \cdot (N - 1)$. Для расчёта переводим значение энергии активации из кДж/моль в Дж: $24.1 \cdot 10^3 / 6.02 \cdot 10^{23} = 4.00 \cdot 10^{-20}$ Дж. Подставляем числовые значения в уравнение:

$$4.00 \cdot 10^{-20} = \frac{(6.63 \cdot 10^{-34})^2 (N+1)}{8 \cdot 9.11 \cdot 10^{-31} \cdot (0.142 \cdot 10^{-9})^2 (N-1)^2} = 2.99 \cdot 10^{-18} \cdot \frac{N+1}{N^2 - 2N + 1}$$

Решая квадратное уравнение, находим: $N \approx 78$.

4. Молярная масса полимера с $N = 78$ равна 1014 г/моль. В 1 грамме содержится $(1 \cdot 78 / 1014) \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \approx 4.63 \cdot 10^{22}$ π -электронов.

(В принятой модели число π -электронов не зависит от степени полимеризации, если последняя достаточно велика).

5. Сопротивление полимера $R_{\text{полимер}} = (1 / 7.49 \cdot 10^4) / (10 \cdot 10^{-7}) = 13.35$ Ом.

Сопротивление медной проволоки $R_{\text{Cu}} = \frac{\rho \cdot l}{S}$, откуда

$$l = \frac{R \cdot S}{\rho} = \frac{13.35 \cdot 3.14 \cdot (0.05)^2}{1.75 \cdot 10^{-6}} = 59900 \text{ см} = 599 \text{ м.}$$

Система оценивания

1. Определение температурного коэффициента сопротивления **5 баллов**
– 3 балла
Расчёт температуры перехода в сверхпроводящее состояние
– 2 балла
2. Каждая резонансная структура по 2 балла **6 баллов**
3. Вывод формулы для расчёта энергии активации – 2 балла **8 баллов**
Числовое значение энергии активации – 1 балл
Вывод выражения зависимости энергии активации
проводимости от числа атомов углерода – 3 балла
Числовое значение N – 2 балла
4. Расчет количества π -электронов – 2 балла **2 балла**
5. Расчет величины сопротивления полимера – 1 балл **4 балла**
Определение длины медной проволоки – 3 балла

ИТОГО: 25 баллов

Решение задачи 4 (В. В. Ерёмин)

Идея задачи состоит в том, что любую смесь газообразных алканов, независимо от её конкретного состава, можно рассматривать как индивидуальный алкан со средней формулой C_xH_{2x+2} (x – среднее число атомов углерода в молекуле, рассчитанное с учётом мольных долей газов; оно может быть нецелым). Например, смесь равных объёмов CH_4 и C_2H_6 характеризуется средней формулой $C_{1.5}H_5$.

Для такого «усреднённого» алкана можно рассчитать все величины, кроме (в) и (г). Первую нельзя определить, потому что неизвестны плотности жидких алканов, а вторую – потому, что для определения точного состава смеси 4 веществ не хватает данных.

$$1. \text{ а) } M_{\text{ср}} = \frac{\rho RT}{p} = \frac{0.940 \cdot 8.314 \cdot 298}{101.3} = 23 \text{ г/моль.}$$

По молярной массе найдём среднюю формулу смеси C_xH_{2x+2} , это потребуется для дальнейших расчётов.

$14x + 2 = 23$, откуда $x = 1.5$. Средняя формула смеси – $C_{1.5}H_5$.

б) При нормальных условиях все низшие алканы – ещё газы, поэтому

$$\rho = \frac{M}{V_m} = \frac{23}{22.4} = 1.03 \text{ г/л.}$$

в) –

г) –

д) Массовую долю углерода можно найти по средней формуле:

$$\omega(C) = \frac{12x}{14x+2} = \frac{12 \cdot 1.5}{23} = 0.783 = 78.3 \%$$

Это же значение можно определить и стандартным способом, не используя понятие средней формулы. Возьмём 1 моль смеси, пусть он содержит a моль CH_4 , b моль C_2H_6 , c моль C_3H_8 и $(1 - a - b - c)$ моль C_4H_{10} . Запишем среднюю молярную массу смеси:

$$23 = 16a + 30b + 44c + 58(1 - a - b - c),$$

откуда

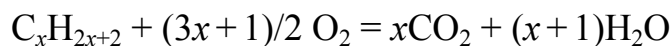
$$3a + 2b + c = 2.5.$$

Массовая доля углерода в смеси:

$$\omega(C) = \frac{12(a + 2b + 3c + 4(1 - a - b - c))}{23} = \frac{12 \cdot (4 - 3a - 2b - c)}{23} = \frac{12 \cdot (4 - 2.5)}{23} = 0.783.$$

Аналогичные расчёты можно выполнить и для величин в пунктах (е) – (з), если найти соответствующие величины для каждого алкана по отдельности. Дальше мы будем пользоваться только понятием средней формулы.

е) Уравнение полного сгорания алканов:

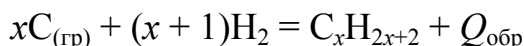


$$V(O_2) = (3x + 1)/2 V(C_xH_{2x+2}),$$

$$V(C_xH_{2x+2}) = 1 \text{ л}, x = 1.5,$$

$$V(O_2) = 2.75 \text{ л}$$

ж) Найдём теплоту образования индивидуального алкана, содержащего x атомов углерода, из простых веществ:



Для получения 1 моля алкана надо испарить x молей графита, разорвать

$(x + 1)$ молей связей Н–Н, а затем образовать $(x - 1)$ молей связей С–С и $(2x + 2)$ молей связей С–Н. По закону Гесса,

$$Q_{\text{обр}}(\text{C}_x\text{H}_{2x+2}) = (-705) \cdot x - (x + 1) \cdot 436 + (x - 1) \cdot 334 + (2x + 2) \cdot 412 = 17x + 54$$

(кДж/моль)

при $x = 1.5$

$$Q_{\text{обр}}(\text{смеси}) = 17 \cdot 1.5 + 54 = 79.5 \text{ кДж/моль.}$$

з) По уравнению реакции сгорания из п. (е),

$$\begin{aligned} Q_{\text{сгор}}(\text{C}_x\text{H}_{2x+2}) &= xQ_{\text{обр}}(\text{CO}_2) + (x + 1)Q_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}) - Q_{\text{обр}}(\text{C}_x\text{H}_{2x+2}) = \\ &= 394x + 242(x + 1) - (17x + 54) = 619x + 188 \text{ (кДж/моль)} \end{aligned}$$

при $x = 1.5$ $Q_{\text{сгор}}(\text{смеси}) = 619 \cdot 1.5 + 188 = 1116.5 \text{ кДж/моль.}$

2. Максимально возможное содержание метана в смеси будет в случае, когда остальная часть смеси будет представлена только самым тяжёлым газом – бутаном, а этана и пропана будет пренебрежимо мало. Обозначим мольную долю метана в такой смеси x_{max} и выразим через неё среднюю молярную массу:

$$16x_{\text{max}} + 58(1 - x_{\text{max}}) = 23,$$

$$x_{\text{max}} = 0.833 = 83.3 \%$$

Минимальное количество метана в смеси соответствует случаю, когда остальная часть смеси содержит только самый лёгкий газ – этан.

$$16x_{\text{min}} + 30(1 - x_{\text{min}}) = 23,$$

$$x_{\text{min}} = 0.5 = 50 \%$$

Ответы.

1. а) $M_{\text{ср}} = 23 \text{ г/моль.}$

б) $\rho = 1.03 \text{ г/л.}$

в) Однозначно определить нельзя.

г) Однозначно определить нельзя.

д) $\omega(\text{C}) = 78.3 \%$.

е) $V(\text{O}_2) = 2.75 \text{ л.}$

ж) $Q_{\text{обр}}(\text{смеси}) = 79.5 \text{ кДж/моль.}$

з) $Q_{\text{сгор}}(\text{смеси}) = 1116.5 \text{ кДж/моль.}$

2. Содержание метана – от 50 до 83.3 мол. %.

Система оценивания:

1. а), б) – по 2 балла **20 баллов**
в, г) – по 1 баллу, если есть хотя бы краткое объяснение, почему эти величины нельзя определить однозначно
д) 3 балла
е) 3 балла.
ж) 5 баллов, из них 4 балла – за правильный расчёт теплот образования алканов индивидуальных или в общем виде, 1 – за правильный ответ для смеси.
з) 3 балла, из них 2 балла – за правильный расчёт теплот сгорания алканов индивидуальных или в общем виде, 1 – за правильный ответ для смеси.
2. За каждую долю – по 2.5 балла **5 баллов**
- ИТОГО: 25 баллов**

Решения и система оценивания экспериментального тура

Девятый класс

(Авторы: М.А. Ильин, В.А. Воробьев, О.Г. Сальников)

1. Какую концентрацию H_2O_2 имеет раствор, который обычно используется в лабораториях в качестве концентрированного реактива пероксида водорода (именуемого "пергидроль")?

(Правильный ответ здесь и далее отмечен в виде)

- 3 % 30 % 60 % 90 %

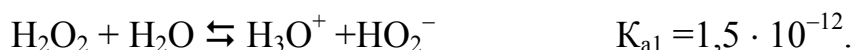
2. Какую концентрацию H_2O_2 имеет раствор, который обычно используется в медицине в качестве кровеостанавливающего и антисептического средства?

- 3 % 30 % 60 % 90 %

3. Как и в любом клатратном соединении, в "гидроперите" есть молекулы "гостя" (в данном случае – это молекулы H_2O_2), а также молекулы "хозяина" (вещество, в кристаллической структуре которого "размещаются" молекулы "гостя"). Что составляет основу таблеток "гидроперита" (что является молекулами "хозяина" в этом клатратном соединении)?

- хлорид кальция мочевины (карбамид)
 диоксид титана диоксид кремния

В водном растворе пероксид водорода проявляет свойства очень слабой кислоты:



Помимо пероксида водорода, известны также пероксиды щелочных и щелочноземельных элементов, которые обычно получают не из растворов.

4. При сгорании в кислороде какого из щелочных металлов в качестве продукта преимущественно образуется его пероксид?

- литий калий
 натрий рубидий

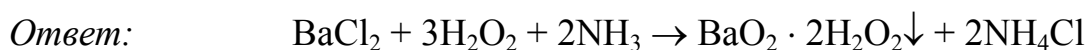
5. Какие типы химических связей реализуются в твердых пероксидах щелочных металлов?

- ковалентные неполярные ионные

ковалентные полярные

металлические

6. Приведите уравнение реакции, в результате проведения которой Вы получили пероксид бария.



7. Кратко (1-2 предложения) объясните, с какой целью в процессе синтеза в реакционную смесь добавляли раствор аммиака.

Ответ: Если не добавлять аммиак, то в реакции $\text{Ba}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{BaO}_2 + 2\text{H}^+$ среда должна подкисляться, что препятствует образованию фазы BaO_2 . Добавленный аммиак связывает кислоту и способствует смещению равновесия в нужную сторону.

8. Рассчитайте максимальную массу $\text{BaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$, которую теоретически можно получить в проведенном Вами синтезе. Приведите подробный расчет, отметив какие вещества взяты в избытке, а какие в недостатке.

Ответ: Рассчитаем взятые для синтеза количества веществ:

$$v(\text{BaCl}_2) = V(\text{р-ра BaCl}_2) \cdot C(\text{р-ра BaCl}_2) = 0,015 \cdot 1 = 0,015 \text{ моль};$$

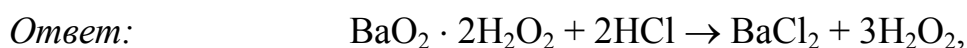
$$v(\text{H}_2\text{O}_2) = V(\text{р-ра H}_2\text{O}_2) \cdot \rho(\text{р-ра H}_2\text{O}_2) \cdot \omega(\text{H}_2\text{O}_2) / M(\text{H}_2\text{O}_2) = 10 \cdot 1,1 \cdot 0,3 / 34,01 = 0,097 \text{ моль};$$

$$v(\text{NH}_3) = V(\text{р-ра NH}_3) \cdot \rho(\text{р-ра NH}_3) \cdot \omega(\text{NH}_3) / M(\text{NH}_3) = 10 \cdot 0,9 \cdot 0,25 / 17,03 = 0,132 \text{ моль}.$$

Учитывая стехиометрические соотношения реагентов в уравнении реакции получения $\text{BaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$, можно заключить, что в недостатке находится BaCl_2 , а остальные реагенты – в избытке.

Количество полученного $\text{BaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ составляет 0,015 моль, что соответствует $0,015 \cdot 237 = 3,56 \text{ г}$.

9. Приведите уравнения реакций, которые Вы проводили для определения выхода полученного продукта (растворение $\text{BaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ в разбавленном растворе соляной кислоты и перманганатометрическое титрование).





10. По результатам титрования рассчитайте массу $\text{BaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$, которую Вы получили, а также рассчитайте выход продукта. Приведите подробный расчет.

Ответ: Согласно уравнению реакции, соответствующей перманганатометрическому титрованию, H_2O_2 реагирует с KMnO_4 в отношении 5 : 2. Количество H_2O_2 , содержащееся в аликвоте (10,0 мл):

$$v_{\text{в аликвоте}}(\text{H}_2\text{O}_2) = 5/2 \cdot v(\text{KMnO}_4) = 5/2 \cdot V_{\text{ср.}}(\text{KMnO}_4) \cdot c(\text{KMnO}_4),$$

где $V_{\text{ср.}}(\text{KMnO}_4)$ – средний объем раствора KMnO_4 , пошедший на титрование аликвоты H_2O_2 (в литрах),

$c(\text{KMnO}_4)$ – точная концентрация KMnO_4 (0,04 М).

Общее количество H_2O_2 , содержащееся в мерной колбе:

$$v_{\text{общ.}}(\text{H}_2\text{O}_2) = v_{\text{аликвота}}(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot V_{\text{колбы}} / V_{\text{аликвоты}} = v_{\text{аликвота}}(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot 0,25 / 0,01 = v_{\text{аликвота}}(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot 25.$$

Учитывая, что полученный в синтезе продукт соответствует стехиометрии $\text{BaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$, его количество будет в 3 раза меньше общего количества H_2O_2 , рассчитанного по результатам титрования:

$$v(\text{BaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2) = v_{\text{общ.}}(\text{H}_2\text{O}_2) / 3.$$

Выход полученного соединения:

$$\eta(\text{BaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{v(\text{BaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2) \cdot M(\text{BaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2)}{m_{\text{теор.}}} \cdot 100\% = \frac{v(\text{BaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2) \cdot 237,3}{3,56} \cdot 100\%.$$

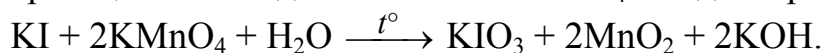
Система оценивания:

1-4. Правильные ответы	1 б. × 4 =
4 балла	
5. Правильное указание типов химических связей	1 б. × 2 =
2 балла	
<i>(если среди правильных ответов отмечены неверные, за каждый верный ответ ставится 1 балл, а за каждый неправильный ответ отнимается 1 балл (но в сумме за этот пункт не менее 0 баллов))</i>	
6. Уравнение реакции получения BaO_2 или $\text{BaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$	2 балла
7. Объяснение добавления аммиака	1 балл
8. Расчет теоретической массы продукта	3 балла
9. Уравнения реакций	2 б. × 2 =
4 балла	
10. Расчет полученной массы и выхода продукта	9 баллов
Техника эксперимента	5 баллов
Выход $\text{BaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ (результат эксперимента)	20 баллов
<i>(более 90 % – 20 баллов; баллы за выход менее 90 % выставляются из расчета выход (в %) / 4,5 и округленный до полуцелого значения, но в целом за этот раздел – не менее 7 баллов)</i>	
Всего	50 баллов

Десятый класс

(Авторы: К.А. Коваленко, М.А. Ильин)

1. Уравнение реакции взаимодействия KI и KMnO₄ в водном растворе:



2. Рассчитаем количества веществ-реагентов, взятых для синтеза:

$$\nu(\text{KI}) = 0,75 / 166 = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

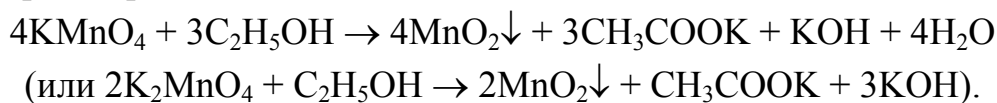
$$\nu(\text{KMnO}_4) = 1,5 / 158 = 9,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Учитывая стехиометрические соотношения реагентов в уравнении реакции получения KIO₃, можно заключить, что в недостатке находится KI, а KMnO₄ взят в избытке. Максимальное количество получаемого KIO₃ составляет $4,5 \cdot 10^{-3}$ моль, что соответствует $4,5 \cdot 10^{-3} \cdot 214 = 1,0$ г.

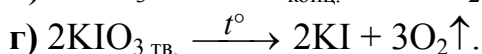
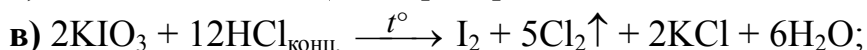
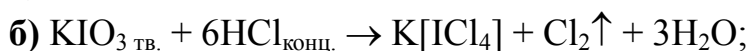
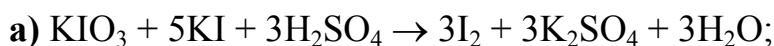
Выход полученного соединения рассчитывается следующим образом:

$$\eta(\text{KIO}_3) = \frac{m_{\text{практическая}}}{m_{\text{теоретическая}}} \cdot 100\% = \frac{m_{\text{практическая}}}{1,0} \cdot 100\%.$$

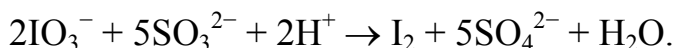
3. Этиловый спирт в конце синтеза добавляли для того, чтобы восстановить избыточное количество перманганат-ионов (или манганат-ионов, которые могут также образоваться при проведении реакции) и осадить весь марганец из раствора в виде MnO₂:



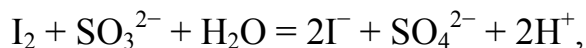
4. Уравнения приведенных реакций, характеризующих свойства полученного иодата калия:



5. Уравнение реакции Ландольта в ионном виде:



Катализатором этой реакции, как было отмечено в задании, является иод, который окисляет сульфит-ион:



а иодид-ион, в свою очередь, восстанавливает иодат-ион:



6. Реакция Ландольта не может являться элементарной реакцией, поскольку стехиометрическое отношение иодата к сульфиту 2 : 5, а молекулярность реакции (т.е. порядок элементарного акта химического превращения) не может превышать 3. Следовательно, реакция протекает по

сложному механизму в несколько стадий.

7. Ожидаемые времена появления окраски при использовании рекомендуемых растворов приведены в таблице:

№ опыта	В стакан объемом 100 мл		В стакан объемом 50 мл	Конечные концентрации (после смешения растворов)		Время индукции (τ), секунды
	$V(\text{KIO}_3)$, мл	$V(\text{H}_2\text{O})$, мл	$V(\text{Na}_2\text{SO}_3)$, мл	$C(\text{KIO}_3)$, М	$C(\text{Na}_2\text{SO}_3)$, М	
1	40 (4 аликвоты)	0	10	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	17,7
2	30 (3 аликвоты)	10	10	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	32,9
3	20 (2 аликвоты)	20	10	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	70,8

8. Согласно закону действия масс, скорость реакции пропорциональна концентрациям реагирующих веществ, взятых в степень порядка по этому компоненту:

$$v = k \cdot C^a(\text{IO}_3^-) \cdot C^b(\text{SO}_3^{2-}),$$

где k – константа скорости химической реакции,

a – порядок реакции по иодат-иону,

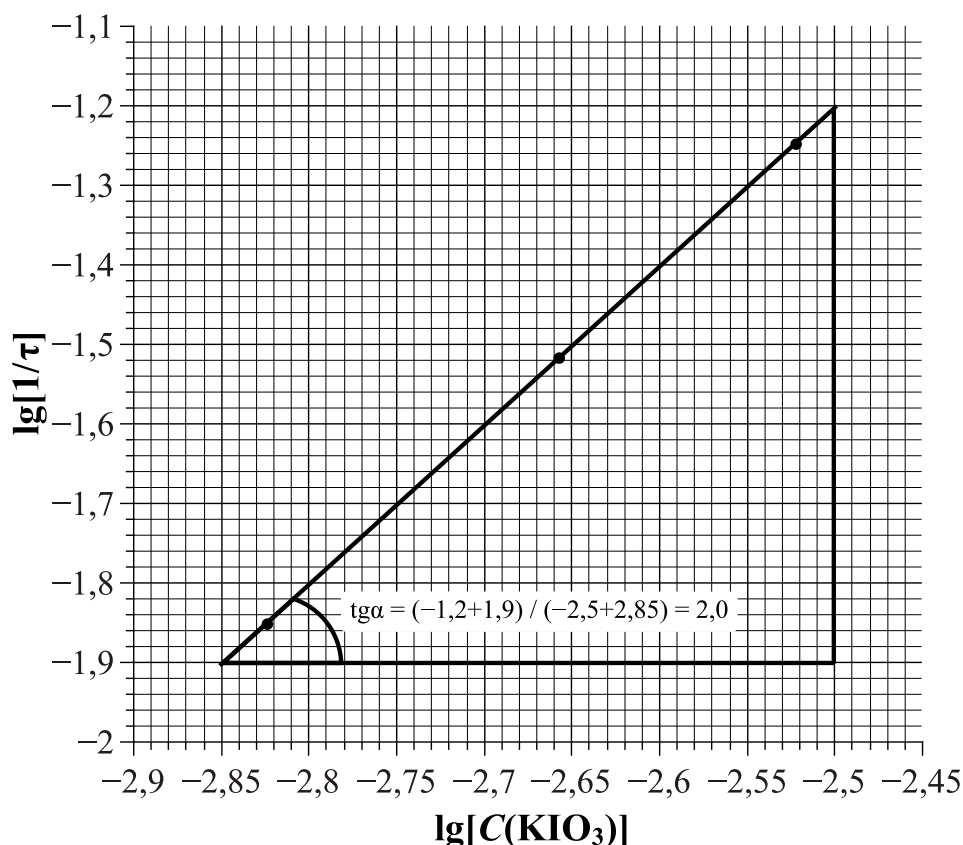
b – порядок реакции по сульфит-иону.

Поскольку концентрация сульфита не изменялась в ходе экспериментов, при логарифмировании данного уравнения получаем:

$$\lg v \sim \lg(1/\tau) = \lg(k \cdot C^b(\text{SO}_3^{2-})) + a \lg(C(\text{IO}_3^-)) \Rightarrow y = \text{const} + ax.$$

Следовательно, тангенс угла наклона прямой равен порядку a по иодат-иону.

Зависимость $\lg[1/\tau]$ от $\lg[C(\text{KIO}_3)]$, полученная для указанных в пункте 7 значений, приведена ниже.



Таким образом, порядок реакции по иодат-иону равен 2,0.

Система оценивания:

- | | |
|---|------------------------|
| 1. Уравнение реакции получения KIO_3 | 1 балл |
| 2. Расчет теоретической массы и выхода продукта | 3 балла |
| 3. Объяснение добавления этанола с уравнением реакции | 1 + 1 = 2 балла |
| 4. Уравнения реакций | 1 б. × 4 = 4 балла |
| Выход KIO_3 (результат эксперимента в части 1) | 20 баллов |
| (более 50 % – 20 баллов; баллы за выход менее 50 % выставляются из расчета
оценка = выход (в %) / 2,5, округленная до полуцелого значения,
но в целом за этот раздел – не менее 5 баллов) | |
| 5. Уравнение реакции Ландольта | 1 балл |
| 6. Объяснение "неэлементарности" реакции | 1 балл |
| 7. Заполнение пропусков в таблице | 0,5 б. × 9 = 4,5 балла |
| 8. Построение графика по экспериментальным точкам | 2 балла |
| Расчет порядка по компоненту | 1,5 балла |
| Значение порядка (результат эксперимента в части 2) | 10 баллов |
| (отличие не более 5 % (интервал 1,9-2,1) – 10 баллов; | |

отличие не более 10 % (интервал 1,8-2,2) – 9 баллов;

отличие не более 15 % (интервал 1,7-2,3) – 8 баллов;

отличие не более 20 % (интервал 1,6-2,4) – 7 баллов;

отличие не более 25 % (интервал 1,5-2,5) – 6 баллов);

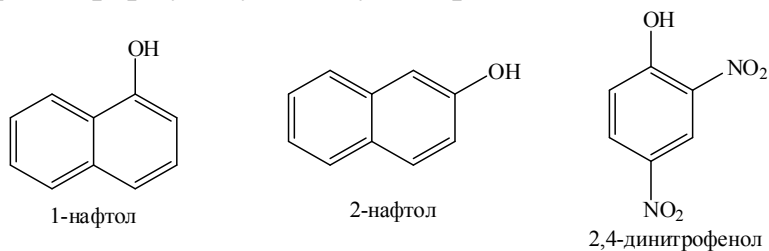
отличие более 25 % (не укладывается в интервал 1,5-2,5) – 5 баллов.

Всего **50 баллов**

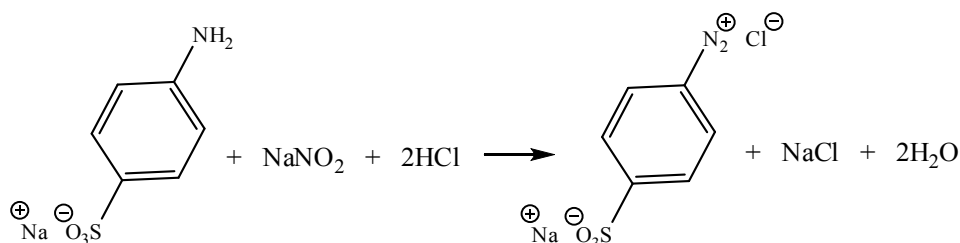
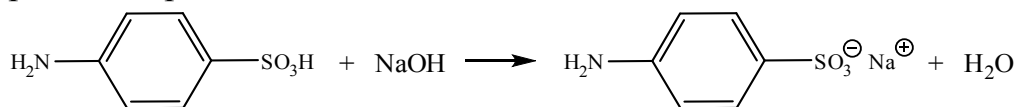
Одиннадцатый класс

(Авторы: В.Н. Конев, М.А. Ильин, Д.А. Морозов)

1. Структурные формулы упомянутых фенолов:

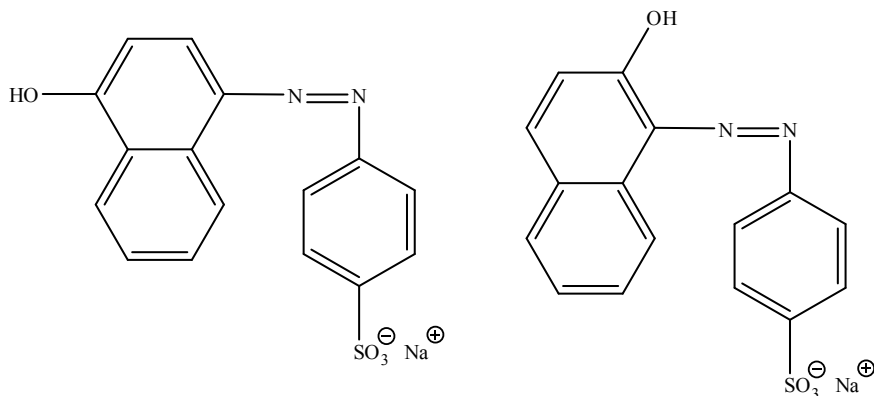


2. Уравнения реакций:



3. Среди упомянутых фенолов (1-нафтол, 2-нафтол или 2,4-динитрофенол) не вступает в реакцию азосочетания 2,4-динитрофенол. Это связано с тем, что соли диазония являются слабыми электрофилами и реагируют только с соединениями, имеющими в бензольном кольце донорные группы. Молекула 2,4-динитрофенола сильно дезактивирована двумя нитро-группами, обладающими сильными –M и –I (отрицательные мезомерный и индуктивный эффекты).

4. Структурные формулы продуктов реакции азосочетания для α - и β -нафтолов:



5. Рассчитаем количества сульфаниловой кислоты, взятой для синтеза:

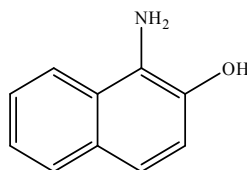
$$\nu(\text{C}_6\text{H}_7\text{NSO}_3) = 0,6 / 173 = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Количество нафтола составляет $3,5 \cdot 10^{-3}$ моль, следовательно, в результате реакции азосочетания мы должны получить $3,5 \cdot 10^{-3}$ моль азокрасителя. Тогда максимальная масса аминафтола, которую теоретически можно получить в проведенном синтезе, составляет $3,5 \cdot 10^{-3} \cdot 159 = 0,6$ г.

6. Выход полученного соединения рассчитывается следующим образом:

$$\eta(\text{аминонафтаола}) = \frac{m_{\text{практическая}}}{m_{\text{теоретическая}}} \cdot 100\% = \frac{m_{\text{практическая}}}{0,6} \cdot 100\%.$$

7. На основании данных ИК-спектроскопии можно сделать вывод о том, что был выдан 2-нафтол, а в качестве продукта синтеза получен 1-амино-2-нафтол:



Система оценивания:

- | | |
|---|------------------|
| 1. Структурные формулы фенолов | 1 б. × 3 = 3 |
| балла | |
| 2. Уравнения реакций | 2 б. × 2 = 4 |
| балла | |
| 3. Выбор фенола, не вступающего в азосочетание (с обоснованием) | 2 балла |
| 4. Структурные формулы двух азосоединений | 1 б. × 2 = 2 |
| балла | |
| 5. Расчет теоретической массы продукта | 2 балла |
| 6. Расчет выхода продукта | 1 балл |
| Выход аминафтола (результат эксперимента в части 3) | 30 баллов |
| (более 60 % – 30 баллов; баллы за выход менее 60 % выставляются из расчета выход (в %) / 2 и округляются до полуцелого значения, но в целом за этот раздел – не менее 5 баллов) | |
| Если ИК-спектр продукта совсем не соответствует эталонному спектру (т.е. получено другое вещество) баллы за выход делятся на 5. | |
| 7. Сравнение ИК-спектра продукта и верный выбор аминафенола .. | 1 балл |
| Структурная формула продукта | 1 балл |
| Чистота полученного аминафенола по данным ИК-спектроскопии | 2 балла |
| (полное соответствие спектра эталону – 2 балла; наличие лишних 1-2 полос – 1 балл) | |
| 8. Техника эксперимента | 2 балла |
| Всего | 50 баллов |