

Решения первого теоретического тура

Девятый класс

Решение задачи 9-1 (автор: Андреев М.Н.)

1. Апротонные растворители – это вещества, не содержащие О-Н или N-Н связей, а потому неспособные к образованию гомомолекулярных водородных связей. При этом полярные молекулы являются полярными растворителями, а молекулы с дипольным моментом равным 0 Д - неполярными. Полярными апротонными растворителями являются, например: ацетон, ацетонитрил, дихлорметан, диэтиловый эфир и др. Неполярные апротонные растворители – гексан, бензол, четырёххлористый углерод и др.

2. Согласно строению А, Е и F, валентность одного из элементов 3 и 5, в состав X входят элементы малых периодов, что позволяет предполагать, что это соединения фосфора. Т.к. в качестве продукта образуется HCl, а в качестве реагента жёлто-зелёный газ D, атомы хлора входят в состав веществ А и Е. Малорастворимая соль лития – это или фосфат лития и ли фторид. Сам фосфат-анион имеет тетраэдрическое строение и, если G – это фосфат лития, трудно предложить какое-то превращение с участием фосфата лития, а вот фторид-ион может принять участие в образовании октаэдрического комплекса. Тогда G – фторид лития.

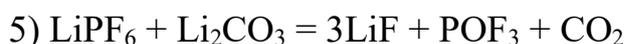
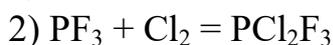
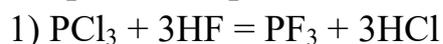
При взаимодействии карбоната лития и X при нагревании образуется твердый фторид лития. Рассмотрим для удобства смесь 1 моля X и 1 моля карбоната лития, тогда масса этой смеси составит $73.891 + M(X) \cdot 1$ моль, а масса фторида лития составит $0.3446 \cdot (73.891 + M(X)) = n \cdot 25.94$, где n – число моль фторида лития, образовавшегося в реакции. Тогда $M(X) \approx n \cdot 75.277 - 73.891$. Число моль фторида лития должно быть больше 2-х, для соединения элементов малого периода трудно ожидать большой молярной массы:

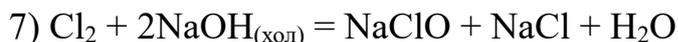
n	3	4	5	6
$M(X)$, г/моль	151.94	227.22	302.49	377.77

В состав X должны входить атомы фтора, фосфора и один атом лития, анион имеет октаэдрическое строение, для $M(X) = 151.94$ г/моль получаем X – LiPF₆,

A	B	C	D	E	F	G	X
PCl ₃	HF	PF ₃	Cl ₂	PCl ₂ F ₃	PF ₅	LiF	LiPF ₆

3. Уравнения реакций:

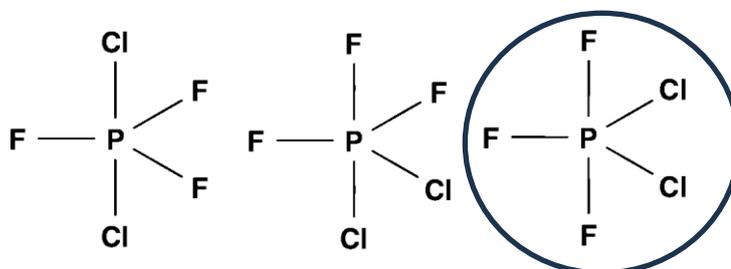




(если не указаны условия, то 0 баллов)



4. Наибольшей устойчивостью обладает структура, в которой большие атома хлора находятся в экваториальном положении.



Система оценивания:

1	Примеры растворителей по 0.5 балла	2 балла
2	Вещества А – Г и Х по 1 баллу	8 баллов
3	Уравнения реакций 1 – 8 по 1 баллу	8 баллов
4	3 изомера по 0.5 балла, выбор наиболее устойчивого 0.5 балла	2 балла
ИТОГО: 20 баллов		

Решение задачи 9-2 (автор: Серяков .С.А.)

1. Оксид меди (II), реагируя с восстановителями, превращается в металл, поэтому в трубке 1 происходит изменение окраски от чёрной до красной (оранжевой, розовой). Безводный сульфат меди поглощает пары воды, его окраска в трубке 2 при этом меняется от белой до синей (голубой). Гидроксид бария даёт осадки с газами SO_2 либо CO_2 , при этом прозрачный раствор 3 становится мутно-белым (выпадает белый осадок).

2. По условию все продукты разложения поглотились безводным сульфатом меди, следовательно, при разложении В выделялась только вода, тогда масса сухого остатка:

$$m(\text{A}) = 4.862 - 3.06 = 1.802 \text{ г.}$$

По условию масса А во всех опытах одинакова, значит общая потеря массы при разложении С составила:

$$\Delta m(\text{C}) = m(\text{C}) - m(\text{A}) = 1.054 \text{ г,}$$

тогда на поглощенный $\text{Ba}(\text{OH})_2$ продукт пришлось:

$$\Delta m(\text{C})_3 = \Delta m(\text{C}) - \Delta m(\text{C})_2 = 1.054 - 0.306 = 0.748 \text{ г.}$$

Предположим, что этим газом был SO_2 , тогда

$$v(\text{SO}_2) = 0.748 / 64.064 = 0.01168 \text{ моль,}$$

$$v(\text{BaSO}_3) = 3.349 / 217.393 = 0.0154 \text{ моль,}$$

количества веществ не совпадают, значит, SO_2 не мог быть продуктом разложения.

Проверим CO_2 :

$$\nu(\text{CO}_2) = 0.748 / 44.009 = 0.017 \text{ моль} = 3.349 / 197.338 = \nu(\text{BaCO}_3),$$

значит, продукт разложения **B** – это CO_2 .

При разложении **C** $\nu(\text{H}_2\text{O}) = 0.306 / 18.015 = 0.017$ моль, т.е. соотношение $\text{CO}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$ в газовой смеси (соответствует отщеплению « H_2CO_3 » от **C**). Так могут разлагаться гидрокарбонаты:

$2\text{M}(\text{HCO}_3)_x = \text{M}_2(\text{CO}_3)_x + x\text{H}_2\text{O} + x\text{CO}_2$, где x – степень окисления металла **M**, обозначим его молярную массу $M(\text{M}) = M$, тогда

$$\nu(\text{M}_2(\text{CO}_3)_x) = \nu(\text{CO}_2) / x, \Rightarrow$$

$$M(\text{M}_2(\text{CO}_3)_x) = m(\text{A}) / \nu(\text{A}) = 1.802x / 0.017 = 106x \text{ г/моль},$$

с другой стороны $M(\text{M}_2(\text{CO}_3)_x) = 2M + 60.008x$, откуда $M \approx 23x$, при $x = 1$ **M** – натрий. **A** = Na_2CO_3 , **C** = NaHCO_3 , для вещества **B** воды в 10 раз больше чем Na_2CO_3 , откуда **B** = $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Определим количества CO_2 и H_2O при разложении вещества **D** на 0.017 моль **A**:

$$\nu(\text{H}_2\text{O}) = 0.510 / 18.015 = 0.028(3) \text{ моль},$$

$$\nu(\text{CO}_2) = 1.116 / 197.338 = 0.005665 \text{ моль}.$$

$$\nu(\text{H}_2\text{O}) : \nu(\text{CO}_2) : \nu(\text{A}) = 5 : 1 : 3$$

или

$4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_3(\text{CO}_3)(\text{HCO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – это трона. Она могла служить либо сырьём в производстве, либо образовываться в качестве побочного продукта в методе Сольвэ. **D** = $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Na}_3(\text{CO}_3)(\text{HCO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Для **E** масса выделившегося газа $\Delta m(\text{E}) = 2.278 - 1.802 = 0.476$ г, его молярная масса $M(\text{газ E}) = \Delta m(\text{E}) / \nu(\text{BaCO}_3) = 0.476 / 0.017 = 28$ г/моль, а судя по тому что для превращения 1 моль его в CO_2 требуется 1 атом кислорода = $\Delta m(\text{E})_1 / (16 \cdot \nu(\text{газ E}))$, выделившийся газ CO . Соотношение $\text{CO} : \text{Na}_2\text{CO}_3 = 1 : 1$, следовательно соль **E** = $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ оксалат натрия.

При разложении **F**, как следует из ранее проведенных вычислений, на 1 моль **A** поглотилось 1 моль CO_2 и 1 моль H_2O в результате расходования 2 моль атомов кислорода из трубки **1**. Следовательно, состав

$$\langle \text{F} \rangle = \langle \text{Na}_2\text{CO}_3 \rangle + \langle \text{CO}_2 \rangle + \langle \text{H}_2\text{O} \rangle - 2\langle \text{O} \rangle = \langle \text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rangle,$$

простейшая формуле NaHCO_2 или $\text{HCOONa} = \text{F}$ – формиат натрия.

Определим сколько (моль) продуктов поглотилось на 1 моль **A** при разложении **G**:

$$\nu(\text{H}_2\text{O}) = 0.918 / (18.015 \cdot 0.017) = 3, \nu(\text{CO}_2) = 10.047 / (197.338 \cdot 0.017) = 3,$$

$$\nu(\text{O})_{\text{расх}} = 0.544 / (15.999 \cdot 0.017) = 2.$$

Формула исходного вещества

$$\langle \text{G} \rangle = \langle \text{Na}_2\text{CO}_3 \rangle + 3\langle \text{CO}_2 \rangle + 3\langle \text{H}_2\text{O} \rangle - 2\langle \text{O} \rangle = \langle \text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_{10} \rangle.$$

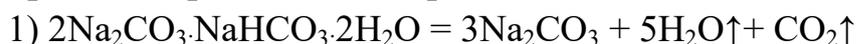
Простейшая формула $G = NaC_2H_3O_5$ в которой степень окисления углерода +3, что соответствует щавелевой кислоте, отделим оксалат-анион от формулы G и проанализируем остаток:



G – моногидрат гидрооксалата натрия.

A	B	C	D
Na_2CO_3	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	$NaHCO_3$	$Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$ $Na_3(CO_3)(HCO_3) \cdot 2H_2O$
	E	F	G
	$Na_2C_2O_4$	$HCOONa$	$NaHC_2O_4 \cdot H_2O$

Уравнение разложения троны:



и вещества G :

2) $2NaHC_2O_4 \cdot H_2O = Na_2CO_3 + 3H_2O \uparrow + CO_2 \uparrow + 2CO \uparrow$ температура разложения щавелевой кислоты ниже чем $Na_2C_2O_4$, поэтому вариант с отгонкой $H_2C_2O_4$ недопустим, как и вариант с образованием муравьиной кислоты по той же самой причине.

3. Формиат натрия получают при $130^\circ C$ в реакции $CO + NaOH$ (безводный) при давлении 6-8 атм:

4) $NaOH + CO = HCOONa$, $NaOH$ – каустическую соду получают из соды действием $Ca(OH)_2$:

3) $Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 \downarrow + 2NaOH$, раствор после отделения осадка упаривают и кристаллизуют щёлочь.

Система оценивания.

1	Изменения внешнего вида 1 и 2 по 1 баллу, 3 – 1.5 балла <i>Если верно указана только начальная или конечная окраски для 1 и 2, то выставлять по 0.5 балла</i>	3.5 балла
2	Каждое из 7 веществ по 1.5 балла уравнение разложения D и G по 1.5 балла <i>В уравнениях разложения допустимо использовать брутто-формулы исходных веществ без штрафа</i>	13.5 баллов
3	Уравнения реакций 3 и 4 по 1.5 балла	3 балла
ИТОГО: 20 баллов		

Решение задачи 9-3 (авторы: Дмитриев Д.Н., Яшкин С.Н.)

1. Решение задачи логично начать с определения веществ D и G. Под описание (окраска и агрегатные состояния) подходит бурый диоксид азота и его бесцветный димер, который при н.у. существует в виде жидкости (D – N_2O_4 , G – NO_2).

Слабая одноосновная кислота, которая образует кислые соли – это HF, которая

способна образовывать анионы $(F \cdots H \cdots F)^-$. Тогда вещество **A** – это NH_4HF_2 .

Далее, для определения загаданного элемента, можно воспользоваться несколькими путями.

Во-первых, исходя из информации об идентичности структур сульфата калия и соли **I**, а также из описания получения **I**, нетрудно догадаться, что это соединение состава $(NH_4)_2[XF_4]$ (тетраэдрическое окружение в анионе, как в сульфат-ионе, и два катиона, как в составе сульфата калия). Далее, используя информация об амфотерности металла становится очевидно, что речь идет о соединениях бериллия.

Во-вторых, бериллий можно определить из пункта 4 дополнительной информации. Определив диоксид азота, его жидкий димер и опираясь на методику синтеза безводного **Y**, можно понять, что **Y** – безводный нитрат металла **X**, **C** – безводный хлорид **X**, а вещество **E** – комплексное соединение, состоящее из нитрозил-катионов и нитратометаллат-аниона. Также формально **E** можно представить как аддукт безводного нитрата **X** и N_2O_4 , тогда **E** можно представить как $X(NO_3)_n \cdot mN_2O_4$. Известно, что из 37.0 мг **X** можно получить не более 1.3016 г **E**. Значит массовая доля металла **X** в **E**:

$$\omega_X = \frac{37.0}{1301.6} = 0.02843 = \frac{M(X)}{M(X) + 62n + m92}$$

$$M(X) = \frac{\omega_X}{1 - \omega_X} (62n + m92),$$

Значение n не превышает 4-х, m также не может принимать очень больших значений, т.к. **E** – «сольват» при разложении которого образуется газ **G**. Перебирая n и m , при $n=2$ и $m=2$ находим $M(X) = 9.0$ (бериллий); при $n=3$ и $m=2$ $M(X) = 10.8$ (бор). Других разумных вариантов нет. В задаче явно указано, что **X** – металл, значит **X** – бериллий.

В-третьих, бериллий можно определить из потери массы при разложении гидрата нитрата, предполагая, что степень окисления металла в нитрате и оксиде совпадает:



где n – степень окисления металла. Тогда,

$$0.878 = \frac{4 \cdot 18 + n \cdot 46 + 0.25n \cdot 32}{M(X) + 62n + 4 \cdot 18},$$

$$M(X) = 4 \cdot 18 \frac{1 - 0.878}{0.878} + n \left(\frac{46 + 0.25 \cdot 32}{0.878} - 62 \right) = 10.01 - 0.50n,$$

при $n = 2$ $M(X) \approx 9$ г/моль.

Итак, **X** – Be, **C** – $BeCl_2$, **E** – $(NO)_2[Be(NO_3)_4]$.

Из дополнительной информации можно предположить, что кислота **H** с характерным запахом – это карбоновая кислота, так как карбоновые кислоты, способны образовывать димеры в газовой фазе за счет водородных связей.

Судя по описанному методу получения **Z** – это соль бериллия кислоты **H**

$\text{Be}(\text{OOCR})_2$. При взаимодействии $\text{Be}(\text{OH})_2$ с кислотой **H** и при разложении $\text{Be}(\text{OOCR})_2$ образуется одно и то же молекулярное вещество: $\text{Be}_4\text{O}(\text{OOCR})_6$



Потеря массы связана с удалением ангидрида:

$$0.2008 = \frac{2M(\text{R})+72}{4(2M(\text{R})+88+9)}, \text{ откуда } M(\text{R}) = 15 \text{ г/моль, что соответствует } \text{R} = \text{CH}_3.$$

тогда **H** – CH_3COOH , **I** – $[\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6]$.

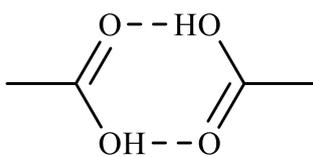
Фрагмент, характерный для соединений бериллия, который содержится в оксоацетате – тетраэдрическая группировка Be с атомом кислорода в центре (Be_4O). Таким образом **F** – $[\text{Be}_4\text{O}(\text{NO}_3)_6]$.

X	Y	Z	A	B	C	D
Be	$\text{Be}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Be}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	NH_4HF_2	$(\text{NH}_4)_2[\text{BeF}_4]$	BeCl_2	N_2O_4
E		F	G	H	I	
$(\text{NO})_2[\text{Be}(\text{NO}_3)_4]$		$[\text{Be}_4\text{O}(\text{NO}_3)_6]$	NO_2	CH_3COOH	$[\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6]$	

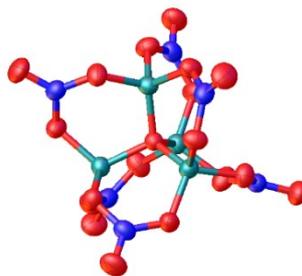
2. Уравнения реакций:

- $\text{Be} + 2\text{NH}_4\text{HF}_2 = (\text{NH}_4)_2[\text{BeF}_4] + \text{H}_2$
- $\text{Be} + \text{Cl}_2 = \text{BeCl}_2$
- $\text{BeCl}_2 + 4\text{N}_2\text{O}_4 = (\text{NO})_2[\text{Be}(\text{NO}_3)_4] + 2\text{NOCl}$
- $(\text{NO})_2[\text{Be}(\text{NO}_3)_4] = \text{Be}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{NO}_2$
- $8\text{Be}(\text{NO}_3)_2 = 2[\text{Be}_4\text{O}(\text{NO}_3)_6] + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$
- $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = \text{BeO} + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$
- $4\text{Be}(\text{OH})_2 + 6\text{CH}_3\text{COOH} = [\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6] + 7\text{H}_2\text{O}$
- $4\text{Be}(\text{CH}_3\text{COO})_2 = [\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6] + (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$

3. Строение H и F в газовой фазе:



H



F

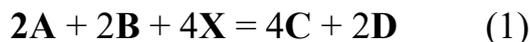
4. Болезнь = «бериллиоз»

Система оценивания:

1	Вещества A – I по 1 баллу	9 баллов
2	Уравнения реакций 1 – 8 по 1 баллу	8 баллов
3	Структуры H и F по 1 баллу	2 балла
4	Название болезни	1 балл
ИТОГО: 20 баллов		

Решение задачи 9-4 (автор: Болматенков Д.Н.):

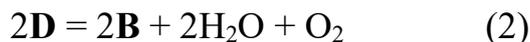
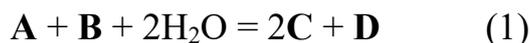
Проведём сложение имеющихся реакций, предварительно удвоив реакции 1 и 3, чтобы коэффициенты перед веществами **C** и **D** совпали:



В результате такого сложения промежуточные вещества **A-D** сократятся. Оставшиеся в реакции вещества соответствуют уравнению:



В этой реакции из жидкости **X** образуются газообразные простые вещества **Y** и **Z**. Учитывая агрегатной состояние **X**, коэффициенты в уравнении реакции, а также упоминание современной энергетики, можно предположить, что речь идёт о разложении воды на водород и кислород. Действительно, водород является экологичным видом топлива, однако его получение из наиболее очевидного источника – воды – является экономически невыгодным процессом. Итак, **X** – H_2O , **Y** – H_2 , **Z** – O_2 . С установленными веществами схема выглядит следующим образом:



В таком виде реакция 2 может соответствовать разложению кислоты (учитывая газообразное состояние продуктов), а реакция 3 – разложению водородного соединения. Установим средние молярные массы соответствующих смесей:

$$M(2) = \frac{\rho RT}{p} = \frac{0.433 \cdot 8.314 \cdot (830 + 273.15)}{101.325} = 39.2 \text{ г / моль}$$

$$M(3) = \frac{\rho RT}{p} = \frac{2.156 \cdot 8.314 \cdot (450 + 273.15)}{101.325} = 127.9 \text{ г / моль}$$

Первая молярная масса может быть связана с составом смеси следующим образом:

$$\begin{aligned} M(2) = 39.2 \text{ г / моль} &= 0.4 \cdot M(\mathbf{B}) + 0.4 \cdot M(\text{H}_2\text{O}) + 0.2 \cdot M(\text{O}_2) = \\ &= 0.4 \cdot M(\mathbf{B}) + 7.2 + 6.4 \end{aligned}$$

Откуда $M(\mathbf{B}) = 64$ г/моль. Среди кислотных оксидов такая молярная масса соответствуют диоксиду серы SO_2 . Тогда **B** – SO_2 , **D** – H_2SO_4 .

Средняя молярная масса смеси, полученной в реакции 3, – полусумма молярных масс водорода и **A**, откуда $M(\mathbf{A}) = 253.8$ г/моль. Также эта средняя молярная масса совпадает с молярной массой **C**: $M(\mathbf{C}) = 127.9$ г/моль. Этим молярным массам хорошо соответствуют иод и иодоводород. Последний действительно легко разлагается при нагревании на простые вещества. Агрегатные состояния веществ,

упомянутые в условии, подтверждают это предположение. Тогда А – I₂, С – HI. Полный цикл выглядит следующим образом:



Альтернативным способом разложения воды на водород и кислород является, например, электролиз водных растворов кислот (H₂SO₄, HNO₃) или щелочей (NaOH). Указание на электролиз воды без упоминания электролита оценивается половиной от максимального балла.

Процесс самопроизволен, когда стандартная энергия Гиббса отрицательна. Для ответа на первый вопрос необходимо решить неравенство вида:

$$\Delta_r G^\circ(1) = -56100 + 125.5 \cdot (T / K) \geq 0$$

Откуда $T \geq 447$ К или 174 °С.

Для проведения реакции 2 стандартная энергия Гиббса реакции должна быть отрицательна:

$$\Delta_r G^\circ(2) = 551000 - 764.8 \cdot (T / K) \leq 0$$

Откуда $T \geq 720$ К или 447 °С.

Первые числа в уравнениях для свободной энергии Гиббса реакций 1 и 2 – энтальпии соответствующих процессов в Дж/моль. Тогда $\Delta_r H^\circ(1^*) = -42.9$ кДж/моль, а $\Delta_r H^\circ(2) = 551.0$ кДж/моль (в расчётах используется энтальпия процесса 1*, агрегатные состояния веществ в котором соответствуют агрегатным состояниям веществ в процессах 2 и 3). Ранее было показано, что совокупный процесс разложения воды – сумма удвоенных реакций 1 и 3 и реакции 2. Согласно следствию из закона Гесса, то же справедливо для энтальпии:

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ(2H_2O = 2H_2 + O_2) &= 2 \cdot \Delta_r H^\circ(1^*) + \Delta_r H^\circ(2) + 2 \cdot \Delta_r H^\circ(3) = \\ &= 2 \cdot (-42.9) + 551.0 + 2 \cdot 9.2 = 483.6 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

Полученная величина соответствует удвоенной энтальпии разложения газообразной воды ($2 \cdot 241.8 = 483.6$ кДж/моль).

Система оценивания:

1	Уравнение реакции	3 балла
2	Формулы веществ X, Y, Z и A – D по 1 баллу	7 баллов
3	Альтернативный способ разложения воды	2 балла
4	Расчёт двух температур по 2 балла	4 балла
5	Расчёт теплового эффекта, уравнение в общем виде с ошибкой в расчёте – 2 балла	4 балла
Итого 20 баллов		

Решение задачи 9-5 (автор: Каргов С.И.)

1. Средняя молярная масса газовой смеси равна

$$M_{\text{cp}} = x(\text{CO}_2) \cdot M(\text{CO}_2) + x(\text{CO}) \cdot M(\text{CO}),$$

где $x(\text{CO}_2)$ и $x(\text{CO})$ – мольные доли CO_2 и CO . Следовательно,

$$32 = x(\text{CO}_2) \cdot 44 + x(\text{CO}) \cdot 28,$$

откуда $x(\text{CO}_2) = 0.25$, $x(\text{CO}) = 0.75$.

Начальное количество CO_2 равно $17.6 / 44 = 0.4$ моль.

Пусть к моменту установления равновесия прореагировало a моль CO_2 . Тогда осталось $(0.4 - a)$ моль CO_2 и образовалось $2a$ моль CO . Общее количество газов в равновесной смеси равно $(0.4 - a) + 2a = (0.4 + a)$ моль. Мольная доля CO равна

$$x(\text{CO}) = 2a / (0.4 + a) = 0.75.$$

Отсюда $a = 0.24$, и общее количество газов равно $(0.4 + a) = 0.64$ моль.

Тогда общее равновесное давление в сосуде равно

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{0.64 \cdot 8.314 \cdot 1273}{1.10 \cdot 10^{-3}} = 6.16 \cdot 10^6 \text{ Па} = 61.6 \text{ бар}.$$

Равновесные давления CO_2 и CO равны

$$P(\text{CO}_2) = 61.6 \cdot 0.25 = 15.4 \text{ бар},$$

$$P(\text{CO}) = 61.6 \cdot 0.75 = 46.2 \text{ бар}.$$

Константа равновесия равна ($P^\circ = 1$ бар):

$$K_p = \frac{(P(\text{CO})/P^\circ)^2}{(P(\text{CO}_2)/P^\circ)} = \frac{46.2^2}{15.4} = 138.6.$$

2. Если средняя молярная масса смеси равна 36 г/моль, то $x(\text{CO}_2) = x(\text{CO}) = 0.50$. Значит, $P(\text{CO}_2) = P(\text{CO}) = 0.5P$, где P – общее равновесное давление. Тогда

$$K_p = \frac{(0.5P/P^\circ)^2}{(0.5P/P^\circ)} = 138.6, \text{ откуда } P = 277 \text{ бар}.$$

Пусть начальное количество CO_2 равно n моль и к моменту установления равновесия прореагировало a моль CO_2 , тогда осталось $(n - a)$ моль CO_2 и образовалось $2a$ моль CO . Общее количество газов в равновесной смеси равно $(n - a) + 2a = (n + a)$ моль. Если мольные доли CO_2 и CO равны, то и их количества равны. Тогда $(n - a) = 2a$, откуда $n = 3a$, и общее количество газов равно $(n + a) = 4a$ моль. Следовательно,

$$a = \frac{PV}{4RT} = \frac{277 \cdot 1.10 \cdot 10^5 \cdot 1.10 \cdot 10^{-3}}{4 \cdot 8.314 \cdot 1273} = 0.720 \text{ моль}.$$

Начальное количество CO_2 равно $n = 3a = 2.16$ моль.

Тогда начальная масса CO_2 равна $2.16 \cdot 44 = 95.0$ г.

3. Если добавить He при постоянном объёме, то парциальные давления участвующих в реакции газов не изменятся, поэтому равновесное количество CO не изменится.

4. Если добавить He при постоянном давлении с увеличением общего объёма,

то парциальные давления участвующих в реакции газов уменьшатся, что эквивалентно уменьшению общего давления в системе, поэтому по принципу Ле Шателье равновесное количество CO увеличится.

5. Начальное количество графита равно $7.2 / 12 = 0.6$ моль.

Пусть начальное количество CO₂ равно n моль. К моменту установления равновесия прореагирует по 0.6 моль графита и CO₂, останется $(n - 0.6)$ моль CO₂ и образуется 1.2 моль CO. Тогда равновесное давление CO будет равно

$$P(\text{CO}) = \frac{nRT}{V} = \frac{1.2 \cdot 8.314 \cdot 1273}{1.10 \cdot 10^{-3}} = 1.155 \cdot 10^7 \text{ Па} = 115.5 \text{ бар.}$$

Равновесное давление CO₂ находим из константы равновесия:

$$K_p = \frac{115.5^2}{(P(\text{CO}_2) / P^\circ)} = 138.6,$$

откуда $P(\text{CO}_2) = 96.2$ бар.

Равновесное количество CO₂ равно

$$(n - 0.6) = \frac{P(\text{CO}_2) \cdot V}{RT} = \frac{96.2 \cdot 1.10 \cdot 10^5 \cdot 1.10 \cdot 10^{-3}}{8.314 \cdot 1273} = 1.00 \text{ моль.}$$

Следовательно, начальное количество CO₂ равно 1.6 моль.

Тогда начальная масса CO₂ равна $1.6 \cdot 44 = 70.4$ г.

Система оценивания:

1.	Общее равновесное давление – 2 балла Давления CO ₂ и CO – по 1 баллу Константа равновесия K_p – 2 балла	6 баллов
2.	Общее равновесное давление – 2 балла Начальное количество CO ₂ – 2 балла Начальная масса CO ₂ – 1 балл Правильный расчёт с неверным значением K_p (из п. 1) – полный балл	5 баллов
3.	Правильный ответ с объяснением – 2 балла Ответ без объяснения – 0 баллов	2 балла
4.	Правильный ответ с объяснением – 2 балла Ответ без объяснения – 0 баллов	2 балла
5.	Равновесное давление CO – 1 балл Равновесное давление CO ₂ – 1 балл Равновесное количество CO ₂ – 2 балла Масса CO ₂ – 1 балл Правильный расчёт с неверным значением K_p (из п. 1) – полный балл	5 баллов
		Итого: 20 баллов

Десятый класс

Решение задачи 10-1 (автор: Соколов С.Н.)

Определим элементы **X** и **Y** исходя из разности массовых долей серы в сульфидах **A₂** и **B₂** одинакового состава. Представим формулы этих веществ в виде **X₂S_n** и **Y₂S_n**, тогда:

$$\Delta\omega(S) = \left| \frac{n \cdot 32.066}{2M(X) + n \cdot 32.066} - \frac{n \cdot 32.066}{2M(Y) + n \cdot 32.066} \right| = \\ = \frac{2n \cdot 32.066 \cdot |M(Y) - M(X)|}{(2M(X) + n \cdot 32.066) \cdot (2M(Y) + n \cdot 32.066)} = 9.3 \cdot 10^{-4}$$

Такая крайне небольшая разница массовых долей серы в сульфидах с одинаковой формулой возможна при очень близких молярных массах элементов **X** и **Y** $M(X) \approx M(Y)$, расположенных в соседних ячейках Периодической системы.

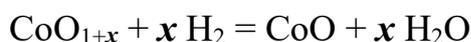
Два соседних элемента, обладающих столь близкими молекулярными массами и одинаковыми степенями окисления в природных сульфидах, могут представлять собой кобальт и никель или пару лантанидов. Однако лантаниды в основном образуют оксидные минералы, в то время как никель и кобальт, напротив, встречаются в мышьяковистых-сернистых рудах. Для никеля характерно образование сульфида в степени окисления +2, тогда это NiS и CoS. Проверим своё предположение путём расчёта массовой доли серы в этих веществах:

$$\omega(S \text{ в } NiS) = \frac{32.066}{58.694 + 32.066} = 0.35330$$

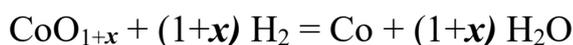
$$\omega(S \text{ в } CoS) = \frac{32.066}{58.933 + 32.066} = 0.35237$$

$$\Delta\omega(S) = 0.35330 - 0.35238 = 0.00093$$

Данная разность массовых долей серы в соединениях соответствует условию задачи, поэтому **X** – Ni, **Y** – Co, **A₂** – NiS, **B₂** – CoS. При обжиге сульфида кобальта CoS образуется оксид **B₁** – CoO_{1+x}, состав которого можно определить исходя из потери массы при нагревании оксида в токе водорода. При этом может происходить как частичное (до CoO), так и полное восстановление (до металла):



или



Потеря массы в первом случае:

$$\frac{15.999x}{58.933 + 15.999(1+x)} = 0.2658; x = 1.697$$

во втором:

$$\frac{15.999(1+x)}{58.933 + 15.999(1+x)} = 0.2658; x = 0.334$$

В первом случае степень окисления кобальта в CoO_{1+x} больше 4-х, что не имеет смысла. Во втором **B₁** – Co₃O₄.

Таким образом, при обжиге сульфида двухвалентного кобальта образуется смешанный оксид $\mathbf{B}_1 - \text{Co}_3\text{O}_4$, тогда оксид никеля \mathbf{A}_1 обладает такими же индексами в формуле: $\mathbf{A}_1 - \text{Ni}_3\text{O}_4$.

При окислении сульфида никеля кислородом воздуха при повышенной температуре образуется оксид двухвалентного никеля $\mathbf{A}_3 - \text{NiO}$. Его растворение в разбавленной соляной кислоте позволяет получить окрашенный раствор хлорида никеля $\mathbf{A}_4 - \text{NiCl}_2$.

Определим молярную массу \mathbf{A}_5 в расчёте на 1 атом никеля:

$$M(\mathbf{A}_5) = \frac{m(\mathbf{A}_5)}{C(\text{Трилон-Б}) \cdot V(\text{Трилон-Б}) \cdot 5} = 91.68 \text{ г/моль}$$

Если вычесть молярную массу никеля: $91.68 - 58.69 \approx 33 \text{ г/моль}$

Таким образом, окисление NiCl_2 щелочным раствором гипохлорита натрия приводит к образованию метагидроксида трёхвалентного никеля $\mathbf{A}_5 - \text{NiOOH}$.

При растворении смешанного оксида кобальта в концентрированной соляной кислоте образуется насыщенно-синий раствор тетрахлокобальтата (II) водорода $\mathbf{B}_3 - \text{H}_2[\text{CoCl}_4]$. Его окисление с помощью гипохлорита натрия в щелочной среде позволяет получить метагидроксид $\mathbf{B}_4 - \text{CoOOH}$. При обработке тетрахлокобальтата (II) водорода избытком гидроксида натрия образуется окрашенный в интенсивно-синий цвет тетрагидроксокобальтат (II) натрия $\mathbf{B}_5 - \text{Na}_2[\text{Co}(\text{OH})_4]$.

Уравнения реакций 1-8:

1. $3\text{CoS} + 5\text{O}_2 \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4 + 3\text{SO}_2$
2. $2\text{NiS} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{NiO} + 2\text{SO}_2$
3. $\text{NiO} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{NiCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
4. $2\text{NiCl}_2 + \text{NaClO} + 4\text{NaOH} \rightarrow 2\text{NiOOH}\downarrow + 5\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
5. $12\text{NiOOH} \rightarrow 4\text{Ni}_3\text{O}_4 + 6\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
6. $\text{Co}_3\text{O}_4 + 14\text{HCl} \rightarrow 3\text{H}_2[\text{CoCl}_4] + \text{Cl}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$
7. $2\text{H}_2[\text{CoCl}_4] + \text{NaClO} + 8\text{NaOH} \rightarrow 2\text{CoOOH}\downarrow + 9\text{NaCl} + 5\text{H}_2\text{O}$
8. $\text{H}_2[\text{CoCl}_4] + 6\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2[\text{Co}(\text{OH})_4] + 4\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$
или $\text{H}_2[\text{CoCl}_4] + 8\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_4[\text{Co}(\text{OH})_6] + 4\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$

Смешанный оксид кобальта Co_3O_4 относится к структурному типу прямой (нормальной) шпинели. Один атом кобальта в его составе обладает степенью окисления +2 и находится в тетраэдре из кислородов (КЧ = 4), в то время как два оставшихся характеризуются степенью окисления +3 и занимают октаэдрические позиции (КЧ = 6). Причиной этого является большая энергия предпочтения октаэдрического окружения для Co^{3+} в сравнении с Co^{2+} .

Система оценивания:

1	Определение элементов X и Y по 0.5 балла	1 балл
2	Формулы соединений A ₂ и B ₂ по 0.5 балла Формулы соединений A ₁ , A ₃ -A ₅ , B ₁ , B ₃ -B ₄ по 1 баллу	8 баллов
3	Уравнения реакций 1 – 7 по 1 баллу	7 баллов
4	Определение формулы вещества B ₅ – 1 балл Указание на цвет образующегося раствора – 1 балл Уравнение реакции 8 – 1 балл	3 балла
5	Степени окисления Co и Kч – 0.5 балла Упоминание шпинели – 0.5 балла	1 балл
Итого: 20 баллов		

Решение задачи 10-2 (автор: Беззубов С.И.)

1. Рассчитаем $\frac{\Delta H^\circ}{R}$ по данным таблицы

$$\frac{\Delta H^\circ}{R} = \frac{\ln \frac{p_2}{p_1}}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)} = \frac{\ln \frac{55}{38}}{\left(\frac{1}{329} - \frac{1}{338}\right)} = \frac{0.38}{0.000081} = 4691.$$

Теперь рассчитаем температуру кипения, которая могла бы быть при давлении 760 мм.рт.ст.:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\ln \frac{p_2}{p_1}}{\frac{\Delta H^\circ}{R}} + \frac{1}{T_2} = \frac{\ln \frac{55}{760}}{4691} + \frac{1}{338} = 0.0024,$$

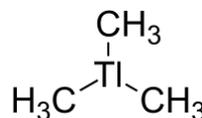
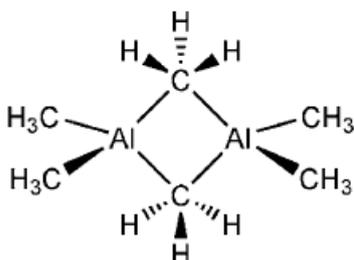
следовательно, $T_{\text{кип}} (760 \text{ мм.рт.ст.}) = 144^\circ\text{C}$.

2. Легко обнаружить две группы расстояний $d_1(\text{Э}^3\text{-C}) = 1.96 \text{ \AA}$ и $d_2(\text{Э}^3\text{-C}) = 2.12 \text{ \AA}$. Эти расстояния нельзя усреднять между собой, поскольку разница между ними больше погрешности, и они соответствуют разным типам связей – терминальным (концевым) и мостиковым.

3. При движении вниз по группе элементов в однотипных элементоорганических соединениях (и не только в них) обычно наблюдаются 2 тенденции – увеличение температур кипения (за счет увеличения массы и в отсутствие направленных межмолекулярных взаимодействий, например, водородных связей) и удлинение расстояний элемент-углерод за счет увеличения радиусов элементов. В этой связи рассмотрим $\text{Э}^2(\text{CH}_3)_n$. В этом соединении наикратчайшее расстояние элемент-углерод и наименьшая $T_{\text{кип}}$ в серии. Разумно предположить, что Э^2 – это самый легкий из группы элементов. Учитывая окраску пламени, элемент Э^2 – **бор**. В таком случае, Э^4 – это **таллий**, в метил-производном которого наибольшая длина связи элемент-углерод, а рассчитанная $T_{\text{кип}}$ соединения также наибольшая. Соответственно, чуть меньшее расстояние Э–С и несколько более низкая $T_{\text{кип}}$ $\text{Э}^5(\text{CH}_3)_n$ указывает на то, что Э^5 – это **индий**. Это также подтверждается окраской пламени.

Если опираться только на $T_{\text{кип}}$, то Э^1 должен быть алюминий, а Э^3 – галлий. Однако, метил-производное Э^3 явно выбивается из ряда, поскольку имеет две

существенно различные длины связи Э–С. Рассмотрение карты электронной плотности в кристалле этого соединения показывает, что на 2 более тяжелых атома в одной плоскости (0xz) лежат 2 более легких, а в ортогональной плоскости (0yz) еще 4 таких же. То есть, суммарно на 2 более тяжелых 6 более легких. Соотношение максимумов электронной плотности составляет в среднем 2.16/1. Учитывая то, что один из атомов – углерод, можно с уверенностью заключить, что второй (более тяжелый, Э³) – это **алюминий**. В итоге, соединение Э³(CH₃)_n – это димер триметилалюминия Al₂(CH₃)₆, который имеет «аномально» высокую T_{кип} в серии, где другие соединения мономерные. Набор из двух связей Al–C объясняется тем, что более короткие – связи с терминальными метилами, а более длинные – с мостиковыми. Соответственно, Э¹ – это **галлий**, а n = 3 в простейших формулах рассматриваемых соединений.

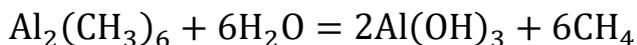


4.

Стереорепрезентация атомов водорода в мостиковых метильных группах необязательно. Важно показать пять связей, образуемых атомами углерода мостиковых фрагментов.

5. В Al₂(CH₃)₆, конечно, мостиковые атомы углерода не образуют 5 ковалентных связей. Ковалентными (2-х-центровыми 2-х-электронными) являются только связи с терминальными метильными группами. Мостиковые связи с алюминием 3-х-центровые 2-х-электронные, что отражается в их большей длине (то есть, меньшей кратности).

6. Реакции полного гидролиза и полного сгорания представлены ниже.



Система оценивания:

1	Расчет температуры кипения триметилгаллия – 2 балла (принимается погрешность $\pm 5^\circ\text{C}$, если отклонение больше, то по 1 балл)	2 балл
2	За верные расстояния – 4 балла (по 2 балла за каждое расстояние, принимается погрешность $\pm 0,07 \text{ \AA}$, если отклонение больше, то по 1 баллу)	4 балла
3	За каждый элемент по 1 баллу Объяснение изменений T _{кип} – 1 балл , и длин связей Э–С в группе элементов – 1 балл	7 баллов
4	Структурная формула Tl(CH ₃) ₃ – 1 балл Структурная формула (стерео-вид) Al ₂ (CH ₃) ₆ – 2 балла	3 балла

	<i>(1 балл, если плоская)</i>	
5	Указание 2ц-2е связей с терминальными – 1 балл , и 3ц-2е связей с мостиковыми атомами углерода – 1 балл	2 балла
6	За каждую реакцию по 1 баллу	2 балла
ИТОГО: 20 баллов		

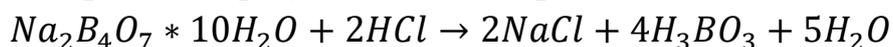
Решение задачи 10-3 (автор: Матвеев М.В.)

1. Определим брутто-формулы катиона и аниона. По условию анион является молекулярным, поэтому достаточно посчитать по картинке входящие в состав атомы: Зел₄Красн₉Бел₄. Красные и белые атомы относятся к кислороду и водороду соответственно, это можно понять по молекулам воды в составе катиона. В таком случае формулу аниона можно представить как X₄O₉H₄ или X₄O₅(OH)₄. Катион является бесконечным, поэтому для определения его брутто-формулы можно использовать подходы из кристаллохимии. Каждый атом натрия находится в октаэдрическом окружении молекул воды. Исходя из рисунка, четыре молекулы воды в каждой координационной сфере являются мостиковыми между соседними ионами натрия, а две молекулы воды являются концевыми (координированы только с одним ионом натрия). Используя кристаллохимическую аналогию, можно сказать, что мостиковые молекулы воды принадлежат на ½ центральному атому, в таком случае на каждый ион натрия приходится $2 + 4 \cdot \frac{1}{2} = 4$ молекулы воды, а брутто формула катиона: Na(H₂O)₄⁺.

Используем соотношение катионов к анионам 2:1 и получаем [Na(H₂O)₄]₂[X₄O₅(OH)₄]. По балансу зарядов X имеет заряд «3+», кроме того можно использовать информацию о молекулярности иона и низких координационных числах X – 3 и 4. Данные факты приводят к выводу, что X это **бор**, и тогда A имеет формулу Na₂[B₄O₅(OH)₄]*8H₂O. Если вынести из состава аниона молекулы воды, то можно получить брутто-формулу Na₂B₄O₇*10H₂O, которая известна под тривиальным названием **бура**.

(для A в ответе засчитываются обе формы)

2. Бура используется для стандартизации сильной кислот (HCl или H₂SO₄), поскольку при гидролизе образуется слабая борная кислота H₃BO₃:



(уравнение принимается и в любой другой подходящей форме)

3. Судя по графику, соединения I и II являются наиболее устойчивыми формами B³⁺ в кислой и щелочной среде соответственно, а значит это H₃BO₃ (I) и [B(OH)₄]⁻ (II). Нагревание H₃BO₃ до 80 - 100°C приводит к образованию В, температура процесса позволяет предположить о дегидратации, но не дает точную информацию о строении В. Частицы IV и V являются сопряженными основаниями кислоты В. О частице IV в условии больше не дано никакой информации, поэтому вывод о ее строении можно сделать только исходя из структуры В или V.

Все представленные частицы можно описать обобщенной брутто-формулой $(B_xO_yH_z)^n$. Также следует отметить, что равновесия между приведенными частицами не относятся к окислительно-восстановительным, поэтому для всех частиц состав частицы однозначно задает ее заряд. В масс-спектре анионы V и VI дают сигналы с $m/z = 83$ и 219 соответственно. Определение состава частиц можно проводить как перебором, так и с учетом зарядового баланса в виде отдельного уравнения. На примере $m/z = 83$ можно продемонстрировать одну из методик перебора состава частицы по числу атомов бора ($M = 11$) в предположении ее заряда «1-»:

Число атомов В	1	2	3	4
M (за вычетом В)	72	61	50	39
Предполагаемый остаток (O+H)	O ₄ H ₈	O ₃ H ₁₃	O ₃ H ₂	O ₂ H ₇
Заряд частицы	3+	13+	5+	15+

Как видно из таблицы, ни для какой из полученных частиц заряд не «1-». Что не удивительно, т.к. наличие полуцелых m/z явно намекают, что заряд частицы чётный. Можно провести аналогичный перебор для аниона «2-» с молекулярной массой $83 \cdot 2 = 166$. Данное предположение можно изначально взять за основу ещё и по следующей причине: кислота В является нейтральной, поэтому анионы IV и V вероятно имеют заряды «1-» и «2-» соответственно. Перебор для «2-»:

Число атомов В	2	3	4	5
M (за вычетом В)	144	133	122	111
Предполагаемый остаток (O+H)	O ₉ ; O ₈ H ₁₆	O₈H₅	O ₇ H ₁₀	O ₆ H ₁₅
Заряд частицы	12-; 4+	2-	8+	18+

Таким образом, частице V соответствует брутто-формула $(B_3O_8H_5)^{2-}$.

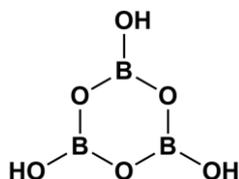
Аналогичный расчет можно провести и для частицы VI. Высокое значение m/z сигнала позволяет в качестве первого предположения использовать заряд аниона «1-»:

Число атомов В	3	4	5	6	7
M (за вычетом В)	186	175	164	153	142
Остаток (O+H)	O ₁₁ H ₁₀	O ₁₀ H ₁₅	O₁₀H₄	O ₉ H ₉	O ₈ H ₁₄
Заряд частицы	3-	7+	1-	9+	19+

Таким образом, частице VI соответствует брутто-формула $(B_5O_{10}H_4)^-$.

Остается определить состав В и IV. Для достижения нейтральности В необходимо либо присоединить $2H^+$ к аниону $(B_3O_8H_5)^{2-}$ либо отнять у него $2OH^-$. В первом случае мы получим $B_3O_8H_7$, во втором – $B_3O_6H_3$. Обе частицы формально могут получиться при дегидратации H_3BO_3 , поэтому стоит воспользоваться

наличием в структуре **B** оси симметрии третьего порядка. Если атом не будет располагаться на оси симметрии, то ему будут соответствовать еще два, в которые он переходит при вращении. Атом, находящийся на оси, переходит сам в себя. Состав кислоты $B_3O_6H_3$ кратен трем и для нее нетрудно определить подходящую структуру:

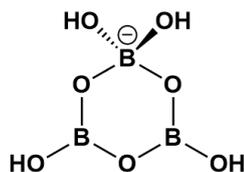


Для частицы $B_3O_8H_7$ найти ненапряженную структуру, подходящую также и по валентностям/координационным числам элементов, затруднительно. Таким образом, **B** имеет брутто-формулу $B_3O_6H_3$, а **IV** – $(B_3O_7H_4)^-$.

Результаты сведены в таблице:

Частица	I	II	B	IV	V	VI
Формула	H_3BO_3	$[B(OH)_4]^-$	$B_3O_6H_3$	$(B_3O_7H_4)^-$	$(B_3O_8H_5)^{2-}$	$(B_5O_{10}H_4)^-$

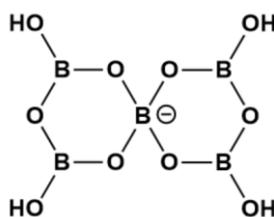
Остается изобразить строение $(B_3O_7H_4)^-$ (**IV**) и $(B_5O_{10}H_4)^-$ (**VI**). Первая частица получается присоединением OH^- к **B**, структура которого изображена выше. Присоединение вероятно происходит по свободным p-орбиталям бора:



Для определения строения второй частицы можно воспользоваться следующими фактами и предположениями:

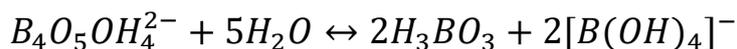
- схожим структурным фрагментом с **IV**, судя по структуре **IV**, является шестичленное кольцо B_3O_3 ;
- в структуре **VI** есть два типа атомов бора;
- четыре атома водорода скорее всего входят в состав OH групп, которые равномерно распределены по молекуле.

Суммируя приведенную информацию, можно предположить следующую структуру **VI**:



4. Из условия следует, что частицы **I-VI** находятся в термодинамическом равновесии, соответственно для ответа на вопрос можно руководствоваться

принципом Ле-Шателье. Рассмотрим на примере равновесия между анионом III и частицами, содержащими один атом бора:



При уменьшении общей концентрации бора равновесие в указанном процессе сдвигается в сторону большего количества борсодержащих частиц (уменьшается степень олигомеризации), то есть вправо. Более математически корректно это можно показать и с использованием константы равновесия. Таким образом, при уменьшении общей концентрации бора доля маленьких частиц H_3BO_3 и $[B(OH)_4]^-$ возрастет при всех рН, а остальные линии понизятся.

Система оценивания:

1	Формула А - 3 балла (если формула А определена неверно, то ставится по 1 баллу за состав аниона, катиона и идею о боре – не более 3 баллов) Качественное название – 1 балл	4 балла
2	Применение для стандартизации кислот – 1 балл Уравнение реакции стандартизации – 1 балл	2 балла
3	Формулы I, II, IV, V, VI и В – по 1,5 балла Структуры IV и VI – по 1,5 балла Структура неверно определенного соединения оценивается в 0 баллов	12 баллов
4	Верное обоснование – 1 балл Уравнение реакции равновесия между частицами с разным количеством атомов бора – 1 балл	2 балла
	ИТОГО:	20 баллов

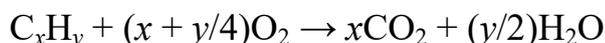
Решение задачи 10-4 (автор: Бахтин С.Г.)

1. Найдём количество вещества углеводорода C_xH_y и воды:

$$v(C_xH_y) = PV/RT = (101325 \cdot 1.175 \cdot 10^{-3}) / (8.31 \cdot 573) = 0.025 \text{ моль}$$

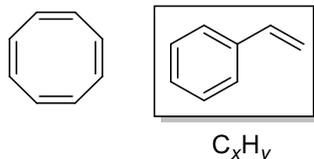
$$v(H_2O) = m/M = 1.8/18 = 0.1 \text{ моль}$$

Уравнение реакции сгорания углеводорода в общем виде:

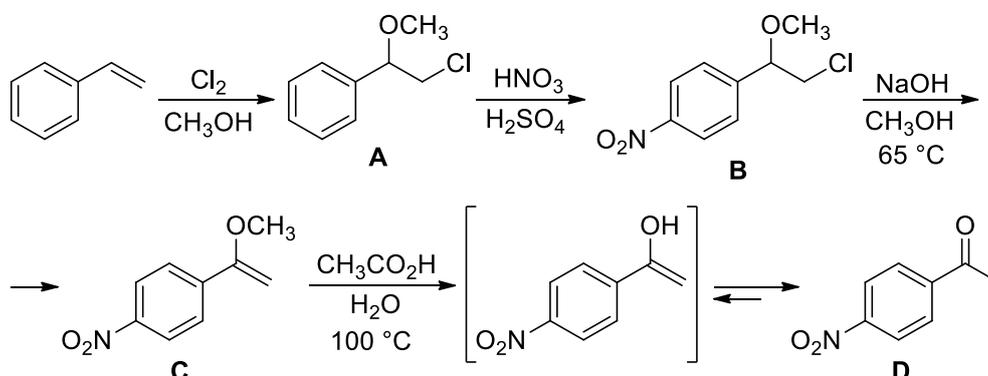


Видно, что $v(H_2O)/v(C_xH_y) = 4 = y/2$, откуда $y = 8$. Из относительного уменьшения давления следует, что $1.375 = (1 + x + y/4)/x = (1 + x + 2)/x$, откуда $x = 8$. Таким образом, углеводород имеет брутто-формулу C_8H_8 .

Из достаточно распространённых соединений под брутто-формулу C_8H_8 подходят циклооктатетраен или стирол. Но продуктом крупнотоннажного производства может быть только стирол. Кроме того, в схеме на второй стадии используется нитрующая смесь, которую применяют в случае ароматических субстратов.

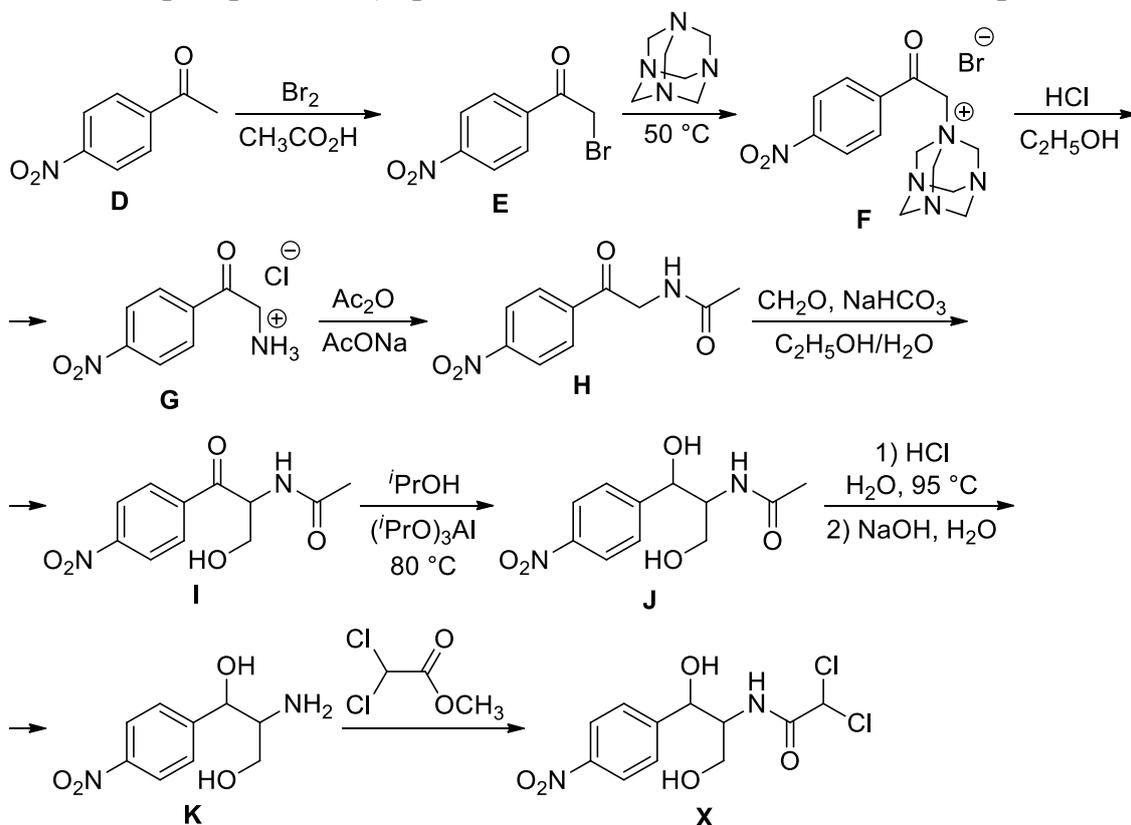


2. Первая стадия выглядит как присоединение галогена по двойной связи $C=C$. Однако если предположить, что **A** – это 1-фенил-1,2-дихлорэтан, то соединение **C** должно быть производным фенилацетилена (поскольку оно не содержит хлор, то вариант производного фенилхлорэтилена не подходит). Для присоединения воды к алкину необходимо использовать не только водный раствор кислоты, но и добавлять соли ртути(II) (реакция Кучерова), значит такой вариант не подходит. Поэтому превращение $C_xH_y \rightarrow A$ – это образование (1-метокси-2-хлорэтил)бензола в результате нуклеофильного раскрытия промежуточного хлорониевого иона растворителем (метанолом). Стадия $A \rightarrow B$ – это нитрование ароматического кольца; боковую цепь можно рассматривать как алкильную группу (*орто/пара*-ориентант). С учётом того, что алкильный заместитель нельзя назвать малым по объёму, *пара*-продукт должен быть основным. Стадия $B \rightarrow C$ – реакция элиминирования (отщепляется HCl). На стадии $C \rightarrow D$ происходит гидролиз винилового эфира в кислой среде. Вначале образуется нестабильный енол, который таутомеризуется в кетон **D** (как и в случае гидратации алкинов по реакции Кучерова).



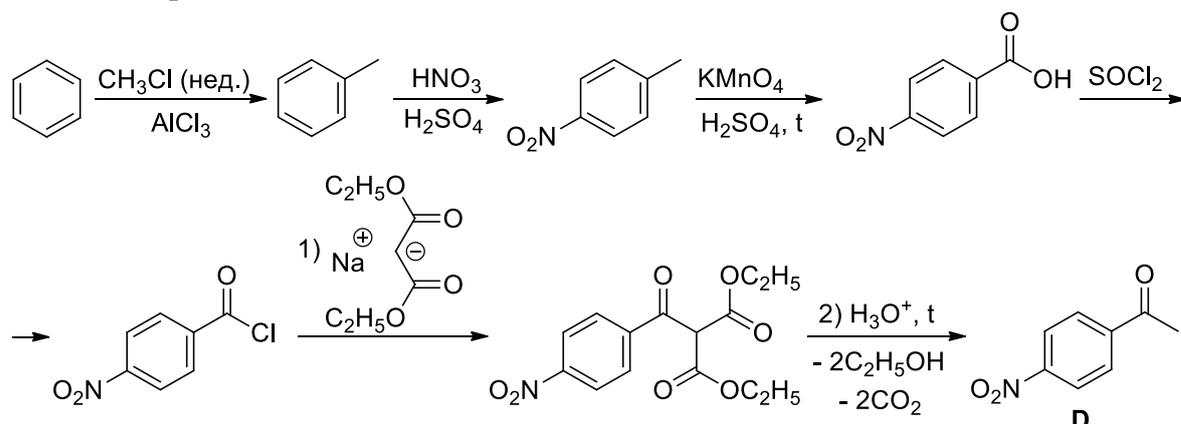
Стадия $D \rightarrow E$ – бромирование в α -положение к карбонильной группе, поскольку для реакции по ароматическому кольцу потребовалась бы кислота Льюиса (например, $AlBr_3$ или $FeBr_3$) как катализатор. Далее воспользуемся данным в условии массовым содержанием хлора в веществе **G**. Вероятно, **G** содержит 1 атом Cl , тогда $M(G) = 35.45/0.1637 = 216.55$ г/моль, откуда масса всех остальных элементов $216.55 - 35.45 = 181.10$ г/моль. С учётом того, что нитрогруппа, кетогруппа и ароматическое кольцо вряд ли реагируют в условиях стадий $E \rightarrow F \rightarrow G$, вычтем массу этих структурных фрагментов: $181.10 - 46.01 - 76.10 - 28.01 = 30.98$ г/моль. Далее несложно подобрать, что этой массе соответствует группа CH_2NH_3 . Таким образом, при действии уротропина на **E** происходит нуклеофильное замещение брома с образованием соответствующей уротропинеиновой соли **F**, которая затем расщепляется под действием HCl в

этиловом спирте с образованием алкиламмониевой соли **G** (реакция Делепина). Далее проводят ацилирование аминогруппы при действии уксусного ангидрида в присутствии ацетата натрия, нейтрализующего соль **G**. Стадия **H** → **I** представляет собой альдольную конденсацию, а стадия **I** → **J** – восстановление карбонильной группы в гидроксильную по Меервейну-Понндорфу-Верлею. Однако чтобы установить структуры **I** и **J**, необязательно знать эти реакции, а можно воспользоваться данными элементного анализа для **J**. Вероятно, **J** (как и его предшественники) содержит два атома азота, тогда $M(\mathbf{J}) = 28.01/0.1102 = 254.17$ г/моль. В тоже время $M(\mathbf{H}) = 222.2$ г/моль, то есть за две стадии **H** → **I** → **J** молярная масса увеличилась на 32 г/моль. Это соответствует присоединению формальдегида CH_2O на первой из этих двух стадий и двух атомов H на второй стадии. Стадия **J** → **K** – гидролиз амида. Заключительная стадия синтеза – ацилирование **K** под действием метилового эфира дихлоруксусной кислоты. Ацилировать в **K** можно или спиртовые группы, или аминную. Однако азот менее электроотрицателен, чем кислород, и поэтому будет «охотнее» предоставлять свою неподелённую пару электронов в ходе ацилирования (то есть аминогруппа – более сильный нуклеофил по сравнению с гидроксильной группой). Вещество **X** – это антибиотик хлорамфеникол (торговые названия – левомецетин, хлоромецетин).



3. Поскольку $y/x = m/n$, то углеводород C_nH_m имеет простейшую формулу $(\text{CH})_k$. Очевидно, речь идёт о бензоле C_6H_6 . Вещество **D** согласно рассуждениям выше – это 4-нитроацетофенон, и оно интересно тем, что оба заместителя – ориентанты второго рода (*мета*-ориентанты), а значит прямой двухстадийный синтез **D** из

бензола невозможен. Поэтому нужно, чтобы один из заместителей первоначально был ориентантом первого рода, а затем необходимо его трансформировать. Один из возможных вариантов синтеза:



(Отметим, что в оригинальной работе на заключительной стадии использовался не натрий-малоновый эфир, а магниевое производное малонового эфира. Возможны и другие разумные варианты правильных ответов).

Литература:

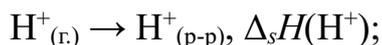
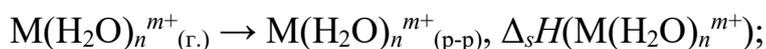
- 1) J. M. Wilkinson, G. W. Pedlow, R. W. Wynn, **1952**, US Patent 2619505.
- 2) L. M. Long, H. D. Troutman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1949**, 71, 2473–2475.

Система оценивания:

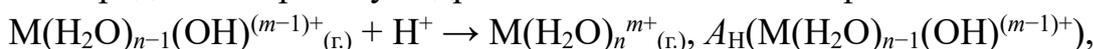
1.	Нахождение молекулярной формулы C_xH_y – 1 балл Структурная формула C_xH_y – 1 балл	2 балла
2.	Структурные формулы веществ А – К и X – по 1.25 балла Если на стадии А → В нитрование проведено в орто-положение, то штраф за эту ошибку накладывается только при оценивании структуры В	15 баллов
3.	Вывод о синтезе из бензола – 1 балл Предложенный способ синтеза – 2 балла	3 балла
ИТОГО:		20 баллов

Решение задачи 10-5 (автор: Курамшин Б.К.)

1. Из известных энтальпий сольватации:



и из сродства к протону гидроксокациона в газовой фазе:



можно скомбинировать энтальпию процесса гидролиза, записанного в условии, используя стандартную процедуру сложения термохимических уравнений и закон Гесса:

$$\Delta_h H = -\Delta_s H(M(H_2O)_n^{m+}) - A_H(M(H_2O)_{n-1}(OH)^{(m-1)+}) + \Delta_s H(M(H_2O)_{n-1}(OH)^{(m-1)+}) + \Delta_s H(H^+).$$

а) Все энтальпии сольватации ионов – отрицательные, так как при переводе

из газовой фазы в водный раствор образуются ион-дипольные взаимодействия, что сопровождается выделением теплоты.

Сродство к протону в газовой фазе для частиц, содержащих двухвалентный кислород, обычно отрицательно, так как протон в газовой фазе – чрезвычайно неустойчивая частица, легко образующая ковалентную связь с атомом кислорода.

б) энтальпия сольватации H^+ наибольшая по модулю, так как его сольватация – это образование не просто сольватной оболочки, а новых ковалентных связей (в оксониевых катионах).

в) наибольший вклад среди энтальпий сольватации вносит сольватация протона, которая уменьшает $\Delta_h H$. В целом $\Delta_h H$ оказывается > 0 , что говорит о том, что положительный вклад от $-A_H(M(H_2O)_{n-1}(OH)^{(m-1)+})$ оказывается наибольшим из слагаемых.

2. Как указано в условии, термодинамика гидролиза сильно связана с сольватацией. Отрицательное изменение энтропии гидролиза связано с тем, что на сольватацию двух ионов-продуктов (особенно H^+) требуется большее число малоподвижных сольватных молекул воды, чем на сольватацию исходного иона, а потому при гидролизе число свободных молекул воды падает, что понижает энтропию.

3. а) в процессах с $\Delta S < 0$ энергия Гиббса процесса с ростом температуры возрастает (так как слагаемое $-T \Delta S > 0$).

б) степень гидролиза определяется константой гидролиза, которая, согласно принципу Ле-Шателье, в эндотермическом процессе с ростом температуры возрастает. То есть, с ростом температуры степень гидролиза также возрастает.

4. Запишем выражения для констант гидролиза и для их произведения.

$$K_{h1} = \frac{[Cr(H_2O)_5OH^{2+}][H^+]}{[Cr(H_2O)_6^{3+}]}, \quad K_{h2} = \frac{[Cr(H_2O)_4(OH)_2^+][H^+]}{[Cr(H_2O)_5OH^{2+}]}$$

$$K_{h1}K_{h2} = \frac{[Cr(H_2O)_4(OH)_2^+][H^+]^2}{[Cr(H_2O)_6^{3+}]}$$

Видно, что при $[H^+]$, при которой оказываются равны концентрации $Cr(H_2O)_4(OH)_2^+$ и $Cr(H_2O)_6^{3+}$, выполняется условие: $K_{h1}K_{h2} = [H^+]^2 = 10^{-6.9 \cdot 2} = 10^{-13.8}$.

Также из выражения для K_{h2} видно, что при $[H^+]$, при которой в растворе присутствуют ионы $Cr(H_2O)_5(OH)^{2+}$ и $Cr(H_2O)_4(OH)_2^+$ в соотношении 1:10, справедливо соотношение:

$$K_{h2} = 10[H^+] = 10^{1-8.7} = 10^{-7.7} = \mathbf{2.0 \cdot 10^{-8}}$$

$$K_{h1} = 10^{-13.8}/10^{-7.7} = 10^{-6.1} = \mathbf{7.9 \cdot 10^{-7}}$$

5. Выразим эффективную константу гидролиза так, как она задана в условии, предварительно записав константы K , K_8 , K_9 .

$$K = \frac{[Eu(H_2O)_9^{3+}]}{[Eu(H_2O)_8^{3+}]} \Rightarrow [Eu(H_2O)_9^{3+}] = K[Eu(H_2O)_8^{3+}]$$

$$K_8 = \frac{[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_7(\text{OH})^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}]} \Rightarrow [\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_7(\text{OH})^{2+}] = \frac{K_8}{[\text{H}^+]} [\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}]$$

$$K_9 = \frac{[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}]} \Rightarrow [\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})^{2+}] = \frac{K_9 K}{[\text{H}^+]} [\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}]$$

$$K_{\text{эфф}} = \frac{([\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})^{2+}] + [\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_7(\text{OH})^{2+}])[\text{H}^+]}{[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}] + [\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}]} = \frac{\left(\frac{K_9 K}{[\text{H}^+]} [\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}] + \frac{K_8}{[\text{H}^+]} [\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}] \right) [\text{H}^+]}{K[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}] + [\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}]} =$$

$$= \frac{K_9 K + K_8}{K + 1}$$

6. Запишем выражения для констант гидролиза и олигомеризации (используем обозначения $m = [\text{Mg}^{2+}]$, $g = [\text{MgOH}^+]$, $o = [\text{Mg}_n(\text{OH})_n^{n+}]$, $h = [\text{H}^+]$):

$$K_h = \frac{gh}{m}; \quad K_o = \frac{o}{g^n}.$$

Если α – степень гидролиза, то $(1 - \alpha)$ – доля магния, не подвергшегося гидролизу, а значит:

$$m = (1 - \alpha)c.$$

Концентрацию g можно выразить из K_h .

$$g = \frac{K_h m}{h} = \frac{K_h (1 - \alpha)c}{h}$$

А концентрацию o – через K_o :

$$o = K_o g^n = K_o \left(\frac{K_h (1 - \alpha)c}{h} \right)^n = \frac{K_o K_h^n (1 - \alpha)^n c^n}{h^n}.$$

Кроме того, можно записать материальный баланс по магнию, учитывая, что олигомер $\text{Mg}_n(\text{OH})_n^{n+}$ содержит n атомов магния.

$$c = m + g + no$$

$$c = (1 - \alpha)c + \frac{K_h (1 - \alpha)c}{h} + n \cdot \frac{K_o K_h^n (1 - \alpha)^n c^n}{h^n}$$

$$1 = (1 - \alpha) + \frac{K_h (1 - \alpha)}{h} + n \cdot \frac{K_o K_h^n (1 - \alpha)^n c^{n-1}}{h^n}$$

$$\frac{\left(\alpha - \frac{K_h (1 - \alpha)}{h} \right) h^n}{n K_o K_h^n (1 - \alpha)^n} = c^{n-1}$$

$$c = \left(\left(\alpha - \frac{K_h (1 - \alpha)}{h} \right) \frac{h^n}{n K_o K_h^n (1 - \alpha)^n} \right)^{\frac{1}{n-1}}.$$

- С учетом того, что α мала, можно принять величину $1 - \alpha$ в числителе и знаменателе равной 1.

$$c = \left(\left(\alpha - \frac{K_h}{h} \right) \frac{h^n}{n K_o K_h^n} \right)^{\frac{1}{n-1}}$$

$$\frac{c_1}{c_2} = 2 = \frac{\left(\left(\alpha_1 - \frac{K_h}{h} \right) \frac{h^n}{nK_o K_h^n} \right)^{\frac{1}{n-1}}}{\left(\left(\alpha_2 - \frac{K_h}{h} \right) \frac{h^n}{nK_o K_h^n} \right)^{\frac{1}{n-1}}} = \left(\frac{\alpha_1 - \frac{K_h}{h}}{\alpha_2 - \frac{K_h}{h}} \right)^{\frac{1}{n-1}}$$

$$2^{n-1} = \frac{\alpha_1 - \frac{K_h}{h}}{\alpha_2 - \frac{K_h}{h}}$$

$$(n-1) \ln 2 = \ln \left(\frac{\alpha_1 - \frac{K_h}{h}}{\alpha_2 - \frac{K_h}{h}} \right) \Rightarrow n = 1 + \frac{1}{\ln 2} \ln \left(\frac{\alpha_1 - \frac{K_h}{h}}{\alpha_2 - \frac{K_h}{h}} \right) = 1 + \log_2 \left(\frac{\alpha_1 - \frac{K_h}{h}}{\alpha_2 - \frac{K_h}{h}} \right).$$

Принимается выражение как через натуральный логарифм, так и через двоичный (или с использованием иных оснований).

После подстановки численных данных получаем 4.02, что соответствует образованию тетрамера: $n = 4$.

Система оценивания:

1	Выражение для энтальпии – 1 балл а) Знаки сродства к протону и энтальпии сольватации – по 0.5 балла б) Указание наибольшей энтальпии сольватации – 1 балл в) Указание слагаемого с наибольшим вкладом – 1 балл <i>в каждом подпункте ответ без объяснения – 0 баллов</i>	4 балла
2	Объяснение знака энтропии гидролиза	1 балл
3	а) характер изменение энергии Гиббса – 1 балл б) характер изменения степени гидролиза – 1 балл <i>в каждом подпункте ответ без объяснения – 0 баллов</i>	2 балла
4	Расчет 2 констант гидролиза – по 2 балла <i>ответ без решения и выкладок – 0 баллов</i>	4 балла
5	Вывод выражения для эффективной константы гидролиза – 3 балла <i>ответ без решения и выкладок – 0 баллов</i>	3 балла
6	Выражения для констант и материальный баланс – по 0.5 балла Выражение для s или для s^{n-1} – 1.5 балла Выражение для n – 2 балла, численное значение – 1 балл. Альтернативные верные решения оцениваются полным баллом. <i>ответ без выкладок не оценивается, верный ответ с ошибкой в выкладках, а также ответ с использованием необоснованных переходов в выкладках не оценивается полным баллом</i>	6 баллов
		Итого 20 баллов

Одиннадцатый класс

Решение задачи 11-1 (авторы: Романов А.С.)

1. Например, в таблице растворимости можно найти слабокоординирующийся нитрат-ион. В качестве второго такого иона можно предложить перхлорат-ион. Оценивается любой разумный вариант.

2. Рассчитаем молярную массу вещества **A**: $C(A) \approx \frac{[H^+]^2}{K_a} = 0,00316 \text{ M} \Rightarrow M(A) = 0,746/0,00316 = 236 \text{ г/моль}$. Заметим, что на 1 атом водорода как раз приходится $1/0,00424 = 236 \text{ г/моль}$. Единственный атом водорода в этом веществе может быть связан с углеродом (С-Н кислота) или кислородом (карбоновая кислота или спирт). Если это С-Н кислота, то скорее всего атом углерода с кислым атомом водорода связан с сильными акцепторами. Если акцепторы одинаковые, то формулу **A** можно представить в виде R_3CH . Тогда $M(R)$ нецелая. Аналогично, если это спирт, то его формула – R_3COH . Тогда $M(R) = 69 \text{ г/моль}$, что соответствует фрагменту CF_3 . Тогда **A** = $(CF_3)_3COH$. При взаимодействии с алюмогидридом лития образуется комплекс **B** = $Li[Al(OC(CF_3)_3)_4]$, затем литий заменяют на серебро по реакции обмена, тогда **C** = $Ag[Al(OC(CF_3)_3)_4]$. Рассчитаем молярную массу **Y**: $M(Y) = 12x/0,02308 = 520 \text{ г/моль}$, где x – число атомов углерода в 1 ф.е. вещества **Y**. Пусть $x = 1$, тогда молярная масса остатка равна $508 = 127 \cdot 4 \Rightarrow Y = Cl_4$. При взаимодействии серебряной соли **C** с тетраиодметаном образуется $[K_1][Q_1] = [Cl_3]^+[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$. Подтвердить формулу последней соли можно с помощью расчётных данных. При нагревании в присутствии MgO и кислорода в газовой фазе будут находиться O_2 , I_2 и CO_2 . Иод поглотится серебряной сеткой, значит привес массы колонки с $Ca(OH)_2$ обусловлен поглощением CO_2 , тогда

$$\omega(C) \text{ в соли} = (12 \cdot 56,3 / 102,3 \cdot 44) = 15,00\%$$

что сходится с расчётным значением $12 \cdot 17 / 1360 = 15,00\%$.

A	B	C	Y	[K ₁][Q ₁]
$(CF_3)_3COH$	$Li[Al(OC(CF_3)_3)_4]$	$Ag[Al(OC(CF_3)_3)_4]$	Cl_4	$[Cl_3]^+[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$

3. Получим молярные массы **F** и $[K_2][Q_2] \cdot 0,5E \cdot 2D$ в расчёте на 1 атом мышьяка:

$$M(F) = 75/0,2212 = 339 \text{ г/моль}; M([K_2][Q_2] \cdot 0,5E \cdot 2D) = 75/0,1334 = 562 \text{ г/моль}.$$

Разница молярных масс даёт 223 г/моль, что даёт, при условии, что проводится реакция соединения ($F + E = [K_2][Q_2]$), сумму

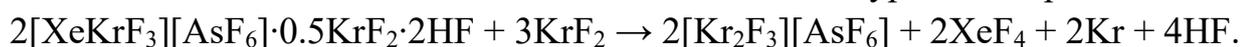
$$0,5M(E) + 2M(D) + M(E) = 1,5M(E) + 2M(D) = 223 \text{ г/моль}.$$

Запишем ещё одно уравнение: $\omega(D) \text{ в } [K_2][Q_2] \cdot 0,5E \cdot 2D = 2M(D)/562 = 0,0712 \Rightarrow M(D) = 20 \text{ г/моль}$, тогда **D** = **HF**, а $M(E) = 122 \text{ г/моль}$. Исходя из информации о количестве элементов в соединениях, можно прийти к выводу, что **E** содержит фтор. Простым перебором, вычитая две молярные массы фтора из $M(E)$ приходим к **E** = **KrF₂**. Тогда **F** содержит октаэдрическую частицу и двухатомную частицу (см.

рисунок), скорее всего октаэдрическая частица представляет собой ион AsF_6^- , тогда молярная масса двухатомной частицы равна $339 - (75 + 19 \cdot 6) = 150$ г/моль. Так как один из атомов в этой частице – фтор, то она представляет собой ион $[\text{XeF}]^+$ и $\mathbf{F} = [\text{XeF}][\text{AsF}_6]$, $[\mathbf{K}_2][\mathbf{Q}_2] = [\text{XeKrF}_3]^+[\text{AsF}_6]^-$.

D	E	F	$[\mathbf{K}_2][\mathbf{Q}_2]$
HF	KrF ₂	$[\text{XeF}][\text{AsF}_6]$	$[\text{XeKrF}_3]^+[\text{AsF}_6]^-$

При взаимодействии $[\text{XeKrF}_3][\text{AsF}_6] \cdot 0,5\text{KrF}_2 \cdot 2\text{HF}$ с избытком KrF_2 происходит окислительно-восстановительная реакция. Разумно предположить, что окислителем является криптон, однако единственным восстановителем в системе может являться только ксенон. Тогда можно записать уравнение реакции:



Вместо XeF_4 в качестве продукта реакции засчитывается также и XeF_6 .

4. Лабораторный синтез фтора без участия электролиза был представлен на конференции в честь столетия первого получения фтора Карлом Кристо в 1986 году с помощью реакций:



$2\text{K}_2[\text{MnF}_6] + 4\text{SbF}_5 \xrightarrow{150^\circ\text{C}} 2\text{MnF}_3 + \text{F}_2 + 4\text{K}[\text{SbF}_6]$. Также необходимо синтезировать KF и SbF_5 : $\text{KOH} + \text{HF} = \text{KF} + \text{H}_2\text{O}$. $\text{SbCl}_5 + \text{HF} = \text{SbF}_5 + \text{HCl}$. Заметим, что нельзя получать SbF_5 при взаимодействии простых веществ, поскольку сам F_2 ещё не получен до синтеза SbF_5 .

Система оценивания:

1.	Формулы ионов – по 1 баллу	2 балла
2.	Формулы веществ A – C , Y по 1 баллу $[\mathbf{K1}^+][\mathbf{Q1}^-]$ – 2 балла Расчёт молярной массы A из данных о pH – 1 балл	7 баллов
3.	Формулы веществ D – F по 1 баллу $[\mathbf{K2}^+][\mathbf{Q2}^-]$ – 2 балла. Уравнение реакции – 2 балла, формула соли $[\mathbf{K3}^+][\mathbf{Q2}^-]$ – 1 балл	8 баллов
4.	Успешный синтез молекулярного фтора	3 балла
ИТОГО: 20 баллов		

Решение задачи 11-2 (авторы: Феоктистова А.В. и Долженко В.Д.)

1. Начнем решение задачи с подсчета молярной массы **B** (соединение элемента **C**), зная параметры элементарной ячейки и плотность данного соединения:

$$M = \rho V = \rho N_A \frac{a^3}{Z}$$

$$M(\mathbf{B}) = 8.240 \text{ г/см}^3 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot \frac{(4,695 \cdot 10^{-8})^3 \text{ см}^3}{4} \approx 128.3 \text{ г/моль}$$

B реагирует с хлором (это можно понять по тексту задачи с замазанным

словом «рируют», а именно по читаемой части -рируют: ФТОрируют, ХЛОрируют, но БРОмируют и т.д.), при этом образуется газ с молярной массой равной $128.34 / 4 \approx 32$ г/моль, то есть предположительно могла пройти реакция с выделением кислорода, например:



Тогда **В** – CO (оксид элемента **С**, причем соотношение металл : кислород нам известно по элементарной ячейке **В**), тогда

$$M(\text{C}) = 128.3 - 16 \approx 112.3,$$

что соответствует кадмию, следовательно **В** – CdO, **С** – Cd и **Д** – CdCl₂.

Из полученных данных можно сразу рассчитать состав **I**, поскольку в его состав входят Cd и CdCl₂ в соотношении $m : h$ соответственно. В условии дана только целая часть массовой доля кадмия в процентах:

$$\omega(\text{Cd}) = \frac{112.414 \cdot (m+h)}{112.414 \cdot m + 183.320 \cdot h} = 0.64 \quad \omega(\text{Cd}) = \frac{112.414 \cdot (m+h)}{112.414 \cdot m + 183.320 \cdot h} = 0.65$$

$$m : h = 1 : 8.24 \quad m : h = 1 : 5.83$$

Т.е. отношение $h : m$ должно быть в интервале от 5.83 до 8.24.

В этот интервал попадает единственное простое число – это 7, $m : h = 1 : 7$, при подстановке получается, $\omega(\text{Cd}) = 64.44\%$, тогда **I** = «Cd₄Cl₇» или Cd · 7CdCl₂. В интервал рассчитанных соотношений попадают $m : h = 2 : 13 = 1 : 6.5$; $m : h = 3 : 19 = 1 : 6.33$; $m : h = 3 : 23 = 1 : 7.66$ и т.д. Однако такие соотношения сложно принять за стехиометрические.

Из условия задачи и описания химии **Е**, можно предположить, что речь идет о AlCl₃(б/в): 1. Информация о том, что **Е** используется при алкилировании и ацилировании из-за того, что является кислотой Льюиса; 2. **А**, входящий в состав **Е**, находится в в ($n+1$)-группе таблицы Д.И. Менделеева, причем $n = 12$ (т.к. ранее мы определили кадмий, находящийся в группе с таким номером), тогда речь идет о 13 группе; 3. Образуется комплексная частица с тетраэдрической геометрией. Далее такое предположение мы подтвердим расчетом, но даже этих фактов достаточно, для обоснованного предположения, что **А** – Al, **Е** – AlCl₃, **F** – [AlCl₄]⁻.

Тогда, [J][F]₂ – это соединение состава [J][AlCl₄]₂, то есть ион **J** двухзарядный, при этом очевидно, что это не соединение Cd(II). В **J**²⁺ кадмий находится в необычной для него степени окисления, которую подозревали в «Cd₄Cl₇», т.е. Cd(I), значит, **J** = Cd₂²⁺ (по аналогии с ионом Hg₂²⁺). Подтвердить данное предположение можно, используя массу осадка при диспропорционировании:

$$\text{Cd}_2[\text{AlCl}_4]_2 = \text{Cd} \downarrow + \text{CdCl}_2 + 2\text{AlCl}_3$$

$$v(\text{Cd}_2[\text{AlCl}_4]_2) = \frac{0.976}{562.410} \approx 1.735 \text{ ммоль}$$

$$m(\text{Cd}) = 112.411 \cdot 0.001735 \approx 195.03 \sim \underline{195 \text{ мг}}$$

(что соответствует условию задачи)

Более характерно чем для Cd образование катиона M_2^{2+} для ртути, значит,

металл **H** – это ртуть.

По условию **N** изоструктурен **L**, поэтому попробуем предположить, что в состав **N** входит ртуть. Найдём молярную массу **L**, предположив, что на 1 моль **L** приходится 2 моль $[AlCl_4]^-$: $M(L) < \frac{168.790 \cdot 2}{0.35} \approx 964.5$ г/моль, что близко к « $Bi_3[AlCl_4]_2$ », но не нужно забывать, что за кляксой могло быть скрыто и 35.99%, поэтому попробуем пересчитать молярную массу, округлив долю комплексного аниона до 36%, тогда $M(L) > \frac{168.790 \cdot 2}{0.36} \approx 938$ г/моль, в интервал молярных масс от 938 до 964 г/моль попадает $Hg_3[AlCl_4]_2$ – это соединение **L**.

За буквами **A**, **C** и **H** скрывались **Al**, **Cd** и **Hg**, это позволяет предположить, что за буквой **G** скрывается **Ga**, а не другие металлы 13 группы (**In** или **Tl**). Тогда изоструктурное соединение **N** – это $Hg_3[GaCl_4]_2$. Наличие фрагмента Hg_3^{2+} подтверждается изображением фрагмента структуры с кляксой.

Соединение **O** – $Hg_2[GaCl_4]_2$, предположение, что **G** – это **Ga**, можно подтвердить расчётом расчётом:

$$\Delta\omega = \frac{M(Hg) \cdot 3}{M(N)} - \frac{M(Hg) \cdot 2}{M(O)} = \frac{200.592 \cdot 3}{1024.84} - \frac{200.592 \cdot 2}{824.25} \approx 10.05\%$$

На фрагменте структуры **S** различимы черные атомы в тетраэдрическом окружении и «связанные только ионными связями». Причём число ближайших соседей тетраэдра равно 6 и число ближайших тетраэдров к отмеченному атому тоже равно 6, значит в структуре они встречаются в соотношении 1 : 1, и **S** – это $Ga[GaCl_4]$. На фрагменте структуры **P** изображено только окружение молекулярного иона $[Ga_2Cl_7]$ при сохранении степеней окисления можно предположить состав **P** – $Ga[Ga_2Cl_7]$.

При взаимодействии **Al** с $GaCl_3$ протекает окислительно-восстановительная реакция и можно ожидать образование **R** = $Ga[AlCl_4]$.

A	B	C	D	E	F	G	H	I
Al	CdO	Cd	CdCl ₂	AlCl ₃	$[AlCl_4]^-$	Ga	Hg	«Cd ₄ Cl ₇ »
J	L	N	O	P	R	S		
Cd ₂ ²⁺	$Hg_3[AlCl_4]_2$	$Hg_3[GaCl_4]_2$	$Hg_2[GaCl_4]_2$	$Ga[Ga_2Cl_7]$	$Ga[AlCl_4]$	$Ga[GaCl_4]$		

2. Уравнения реакций:

- 1) $2CdO + 2Cl_2 = 2CdCl_2 + O_2$
- 2) $Hg_2Cl_2 + Hg + 2GaCl_3 = Hg_3[GaCl_4]_2$
- 3) $3Al + 4GaCl_3 = 3Ga[AlCl_4] + Ga$
- 4) $Cd_2[AlCl_4]_2 = Cd\downarrow + CdCl_2 + 2AlCl_3$

3. До развития широкомасштабного промышленного электролитического способа получения **алюминия** из глинозёма этот металл был дороже золота, поэтому в

России алюминий называли в то время «серебром из глины» или, сокращённо, глинием, так как главной составляющей частью глины является глинозём Al_2O_3 .

Кадмий был назван по греческому названию руды, из которой в Германии добывали цинк, — $καδμεία$. В свою очередь, руда получила своё название в честь Кадма, героя древнегреческой мифологии и легендарного основатель Фив в Беотии.

4. Катион Cd^+ должен иметь один неспаренный электрон, однако в частице Cd_2^{2+} благодаря наличию ковалентной связи Cd-Cd электроны спарены чем и обусловлен диамагнетизм.

Список литературы:

1. Staffel T., Meyer G.: Synthesis and crystal structures of $Cd[AlCl_4]_2$ and $Cd_2[AlCl_4]_2$. Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie 548 (1987) 45-54
2. Staffel T., Meyer G.: The distinction of gallium(I) tetrachloroaluminate, $Ga[AlCl_4]$, from gallium dichloride. Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie 552 (1987) 108-112
3. Schmidbaur H., Nowak R., Bublak W., Burkert P., Huber B., Muller G.: Structure determination of $Ga[GaCl_4]$ and α - $Ga[GaBr_4]$ crystallized from halobenzene solvents. Zeitschrift fur Naturforschung, B: A Journal of Chemical Sciences 42 (1987) 553-556
4. Levy, RD Ellison HA. "CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF TRIMERCURY CHLOROALUMINATE." *CHEMISTRY DIVISION ANNUAL PROGRESS REPORT* (1971): 198.
5. Hansen, T., and H. Mueller-Buschbaum. "CdHgO 2: an oxomercurate related to the Crednerite structure." *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie* (1950) 620.7 (1994): 1137-1141.

Система оценивания:

1.	Элементы A, C, G, H по 0,5 балла Все зашифрованные вещества (12 шт) по 1 баллу <i>Ответ без обоснования оценивается в 0 баллов</i>	14 баллов
2.	Уравнения реакций 1 – 4 по 1 баллу	4 балла
3.	Ответ на вопрос о названии задачи	1 балл
4.	Указание на наличие ковалентной связи в катионе Cd_2^{2+}	1 балл
	ИТОГО:	20 баллов

Решение задачи 11-3 (автор: Трофимов И.А.)

1. Рассмотрим проведённые опыты. **Опыт I**, судя по всему, проводится с целью осаждения анионов, входящих в состав солей **X, Y** и **W** – судя по цветам, это должны быть иодид- или фосфат-ионы (**X**) и хлорид-ионы (**Y** и **W**). **Опыт II** же заключается в проведении реакции серебряного зеркала, которая является качественной на альдегидную группу. Таким образом, осадок во втором опыте представляет собой металлическое серебро.

Рассчитаем количества вещества осадков в **опыте I**:

Соль	X	Y	W
Масса осадка, г	5.076	6.129	8.960
Состав осадка	AgI	Ag ₃ PO ₄	AgCl
<i>n</i> (осадка), ммоль	21.6	12.1	42.8

Сравним теперь эти количества веществ с количествами серебра, образующимися в **опыте II**:

Соль	X	Y	W
<i>m</i> (Ag), г	9.331	18.45	6.744
<i>n</i> (Ag), ммоль	86.5	171	62.5

Количества вещества серебра и его солей должны быть кратны друг другу, поскольку анионы и катионы (которые, видимо, при действии воды и дают соединения, дающие положительную пробу в реакции серебряного зеркала) входят в состав соли в кратных соотношениях. Найдём соотношения *k* количеств веществ серебра и его солей:

Соль	X	Y	W
<i>n</i> (Ag), ммоль	86.5	171	62.5
<i>n</i> (осадка), ммоль	21.6 (AgI)	12.1 (Ag ₃ PO ₄)	42.8
<i>k</i>	4.00	7.14	4.00

Видим, что жёлтый осадок является иодидом серебра, так как только в этом случае соотношение количеств веществ является целочисленным. Найдём молярную массу, полагая, что катионы (так же как и анионы) являются однозарядными:

Соль	X	Y	W
<i>n</i> (соли), ммоль	21.6	42.8	62.5
<i>M_r</i> (соли), г/моль	185.2	93.46	64.00
<i>M_r</i> (катиона), г/моль	58.3	58.01	28.55

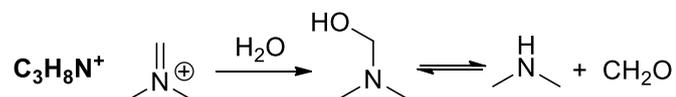
По-видимому, X и Y содержат одинаковые катионы, поскольку их молярные массы совпадают (в пределах погрешности расчётов). Данной молярной массе подходят следующие составы: C₄H₁₀, C₃H₈N, C₃H₆O, C₂H₆N₂, C₂H₂O₂ и C₂H₃P. Учитывая, что такому составу должен отвечать катион (т.е. заряженная частица), нам подходит только вариант C₃H₈N⁺. При окислении альдегидной группы по реакции серебряного зеркала образуется карбоксилат-ион, при этом количество выделившегося серебра в 2 раза больше:



Однако в случае X и Y количество серебра в 4 раза больше, чем количество соли. Это можно объяснить следующими вариантами: (i) при взаимодействии X и Y с водой образуется две молекулы моноальдегида; (ii) образуется диальдегид; (iii) образуется формальдегид, окисляющийся до (NH₄)₂CO₃ по реакции

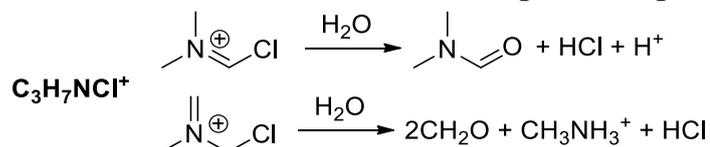


Первые два варианта не позволяют предложить разумные структуры катиона состава $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}^+$. Третьему варианту удовлетворяет иминиевая соль с катионом $[(\text{CH}_3)_2\text{N}=\text{CH}_2]^+$, продуктом гидролиза которого является геминальный аминспирт, который сосуществует в равновесии с формальдегидом и диметиламином. Таким образом, соли **X** и **Y** – иодид и хлорид *N,N*-диметилметанимина, соответственно.



С солью **W**, однако, всё не совсем понятно. Молярная масса 28.55 г/моль слишком далека от целой, что не позволяет нам с лёгкостью сделать вывод о составе катиона (ближайшие возможные варианты – $\text{HC}\equiv\text{NH}^+$ и $\text{CH}_2=\text{NH}_2^+$, но они неточно подходят). Более того, можно заметить, что хлорида серебра из раствора **W** осаждается по молям столько же, сколько и металлического серебра. В предположении, что мы имеем дело с солью типа $\text{W}_{\text{Kat}}^+\text{Cl}^-$ (W_{Kat} не содержит атомов хлора) мы придём к выводу о том, что на окисление образующейся при гидролизе альдегидной группы уходит 1 эквивалент $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Однако это невозможно: при окислении альдегидной группы степень окисления карбонильного атома углерода увеличивается на 2, что будет требовать как минимум двух эквивалентов серебра.

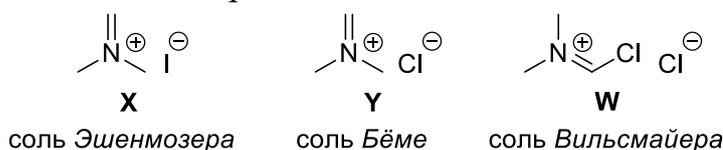
Первое, что стоит попробовать – удвоить возможное число атомов хлора. Тогда молярная масса катиона составит 57.10 г/моль, что соответствует составу $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}^{2+}$. Однако изобразить такой катион очень проблематично: два положительных заряда будут соседствовать друг с другом в составе одной частицы, что крайне невыгодно. Возможен вариант, при котором один из атомов хлора не является противоионом, а входит в состав катиона, при этом переходя в раствор в виде хлорид-иона в результате гидролиза. Тогда формула **W** – $\text{C}_3\text{H}_7\text{NCl}^+\text{Cl}^-$. С учётом необходимости образования альдегида (или другого вещества, содержащего формильную группу) при гидролизе есть два разумных варианта структур для такого катиона, и, соответственно, два варианта продуктов гидролиза:



В варианте, при котором разложение приводит нас к формальдегиду, не сходится соотношение количеств веществ осадков $n(\text{Ag}) : n(\text{AgCl})$, образующихся в разных опытах (оно также составит 4 : 1, как и в случае **X** и **Y**). В случае, когда атом хлора связан с метиновой группой, продуктом гидролиза является *N,N*-диметилформамид (ДМФА) – в таком случае из 1 эквивалента **W** выделяется 2 эквивалента Cl^- (осаждается в виде 2 эквивалентов AgCl) и 1 эквивалент ДМФА (способен осадить 2

эквивалента Ag). В этом случае выполняется найденное ранее соотношение $n(\text{Ag}) : n(\text{AgCl}) = 1 : 1$. Следовательно, **W** – хлорид *N,N*-диметил-1-хлорметанимина.

Зашифрованные соединения представляют собой именные соли:

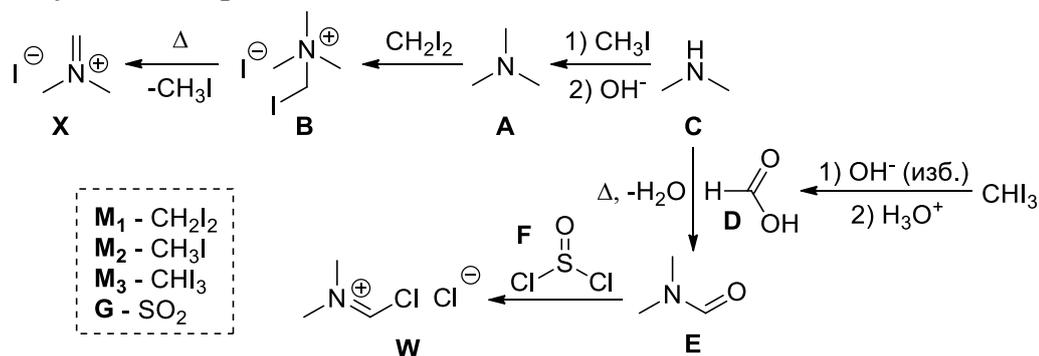


В чистом виде эти соли крайне реакционноспособны и, как правило, образуются в качестве интермедиатов в разных химических реакциях (**X** и **Y** – в реакциях Манниха, **W** – в реакции Вильсмайера-Хаака), к чему отсылает название задачи (литературный термин *in medias res* переводится с латыни как «в середине дела»).

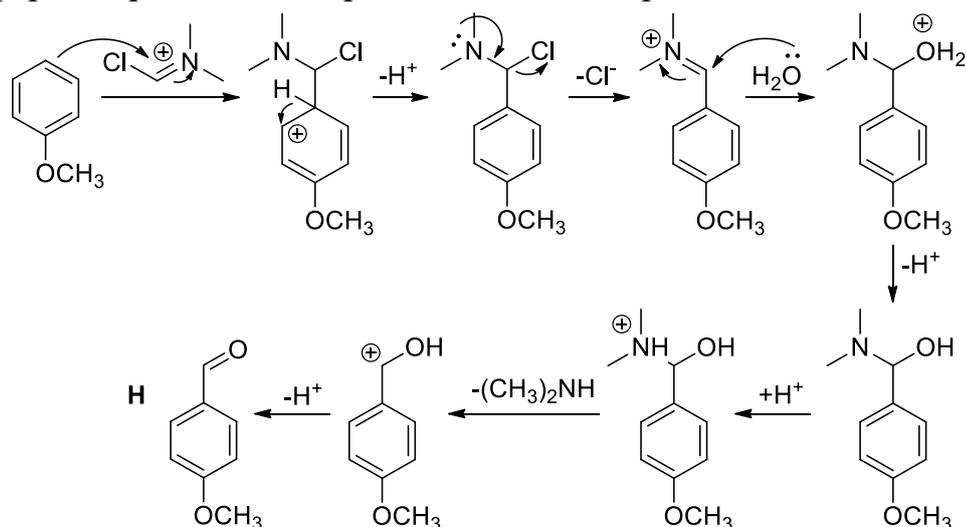
2. Все соединения, кроме конечных, на схеме зашифрованы; для расшифровки внимательно посмотрим на их строение. Оно в обоих случаях достаточно простое, при этом оба вещества **X** и **W** содержат три атома углерода при атоме азота. Соль **X** содержит атом иода; исходя из метода синтеза, его источником могут быть либо соединение **C**, либо соединения **M₁ – M₂**. Первый вариант выглядит сомнительно – в этом случае **M₁ – M₂** должны выступать источником азота, а тогда неясно, зачем использовать два различных азотсодержащих соединения в синтезе. Исходя из структуры катионов **X** и **W** логично предположить, что в ходе синтеза происходит алкилирование атома азота. Поскольку в конечных продуктах атомы углерода не связаны друг с другом, то и ожидать наличия связей С–С в составе **M₁ – M₃** не следует. Раз эти вещества используются для алкилирования аминов и содержат иод, то наиболее логично предположить, что **M₁ – M₃** представляют собой метилиодид, иодистый метилен и иодоформ. Разумная последовательность превращений получается, если положить, что **M₁ – CH₂I₂** и **M₂ – CH₃I**. Тогда методом исключения **M₃ – CH₃I**. Тогда складывается следующий метод получения **X**: монометилированием диметиламина **C** получают триметиламин **A**, который затем повторно алкилируют иодистым метиленом. Полученная соль **B** при нагревании выделяет метилиодид и даёт продукт **X**.

Продуктом щелочного гидролиза иодоформа **M₃** является формиат-ион, значит, **D** – муравьиная кислота HCOOH. При её взаимодействии с диметиламином **C** образуется формиат диметиламмония, который при нагревании выделяет воду с образованием *N,N*-диметилформамида **E**. Наконец, установим формулу **F**. Уравнение его реакции с **E** можно записать как: $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO} + \text{F} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{NCHCl}^+\text{Cl}^- + \text{gas}\uparrow$. Исходя из этого, можно понять, что **F** – хлорирующий агент неорганической природы, из которого при замещении двух атомов хлора на кислород получается резко пахнущий газ, дающий кислую реакцию среды при растворении в воде. Единственный разумный вариант для соединения **F** – SOCl_2 ,

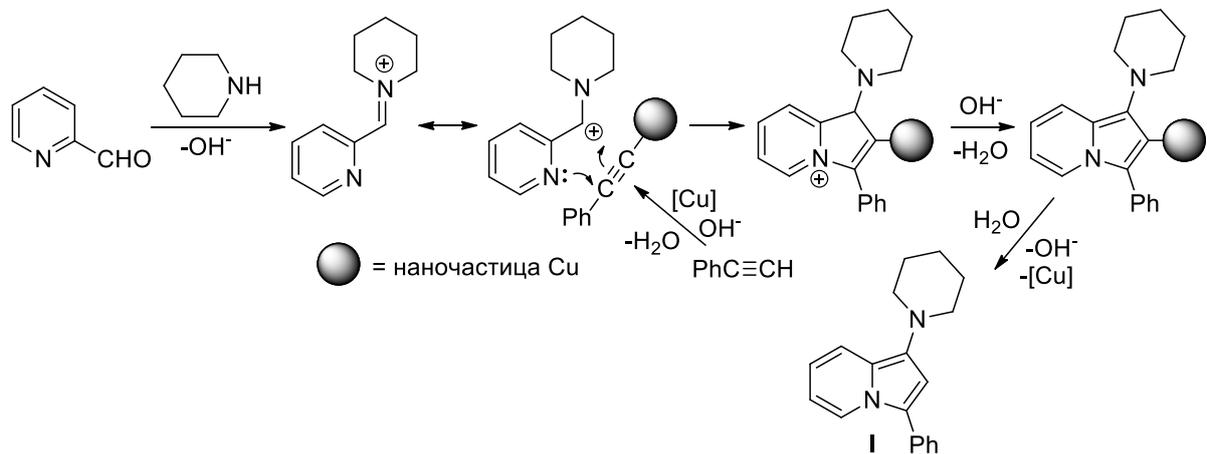
тогда резко пахнущим неорганическим газом будет SO₂. Итого схема превращений выглядит следующим образом:



3. Катион соли **W** является электрофилом и реагирует с анизолом по механизму ароматического электрофильного замещения S_EAr. Полученное таким образом соединение отщепляет хлорид-ион, а затем полученная иминиевая соль при действии воды разлагается с образованием анисового альдегида **H** (который обладает пряным запахом). Стоит отметить, что также протекает побочное превращение с образованием 2-метоксибензальдегида, однако его доля значительно меньше таковой для **H**. Такая реакция используется в органическом синтезе для формилирования донорно-замещённых ароматических соединений.



4. На первой стадии происходит конструирование индолизиновой ароматической системы. Это можно установить следующим образом: сначала логично предположить конденсацию пиридин-2-карбальдегида с пиперидином, после чего полученная иминиевая соль вступает в реакцию [3+2]-циклоприсоединения с фенилацетиленом, катализируемую наночастицами меди, аналогичную довольно известной *click*-реакции. Региоселективность реакции определяется преимущественно электронными факторами (образованием фенилацетиленида на поверхности меди). Тогда можно изобразить структурную формулу **I**.



Структуру **I** также можно установить (либо подтвердить) из спектральных данных. Исходные вещества в сумме содержат 19 атомов углерода и 2 атома азота; если принять, что все эти атомы перейдут в структуру продукта **I**, то исходя из данных масс-спектрометрии его брутто-формула $C_{19}H_{20}N_2$. Количество атомов H в этой формуле совпадает с суммой интегральных интенсивностей в спектре ЯМР 1H . Сигналы при 1.44, 1.70 и 2.98 м.д. соответствуют протонам пиперидинового цикла (как по химическим сдвигам, так и по относительным интегралам и мультиплетности); сигналы от остальных 10 протонов лежат в ароматической области спектра. Два из этих сигналов имеют интенсивность 2H (дублет и мультиплет) – это говорит о том, что сохраняется симметричное монозамещённое фенильное кольцо, присутствовавшее в фенилацетилене. Тогда один из триплетов (вероятнее всего, при 7.08 м.д., поскольку другие триплеты слишком смещены в область сильного поля) относится к протону в *para*-положении этого кольца. Остаются не соотнесёнными следующие 5 сигналов: 6.03 (т, 1H), 6.34 (т, 1H), 6.75 (с, 1H), 7.55 (д, 1H), 7.93 (д, 1H). Дублеты и триплеты хорошо соответствуют ожидаемой мультиплетности для ароматических протонов исходного пиридин-2-карбальдегида (при условии, что константы спин-спинового взаимодействия в этой спиновой системе близки друг к другу). Синглет соответствует изолированному протону в положении 2 индолизинового цикла. Данные спектроскопии ЯМР ^{13}C также удовлетворяют такой структуре.

Полагая, что **X**, как и **W**, является электрофилом, можно предположить алкилирование по положению, которое имеет повышенную электронную плотность и наиболее стерически доступно. Наличие кислорода в продукте **J** указывает на превращение первоначального продукта присоединения **X** в спирт или альдегид. Изучим известные про реакцию **I** с **X** факты:

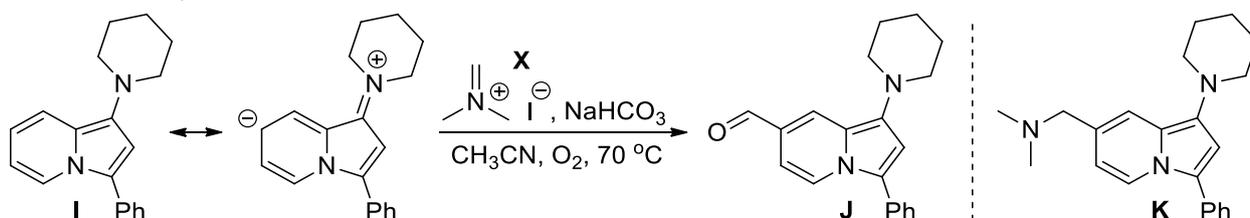
- в жидкой фазе атомы кислорода есть только в составе ионов HCO_3^- ;
- изотопное обогащение кислорода не влияет на обогащение вещества **J**;
- изотопное обогащение воды по кислороду влияет на обогащение вещества **J**;
- отсутствие кислорода не приводит к образованию **J**.

Из этого можно сделать следующие выводы:

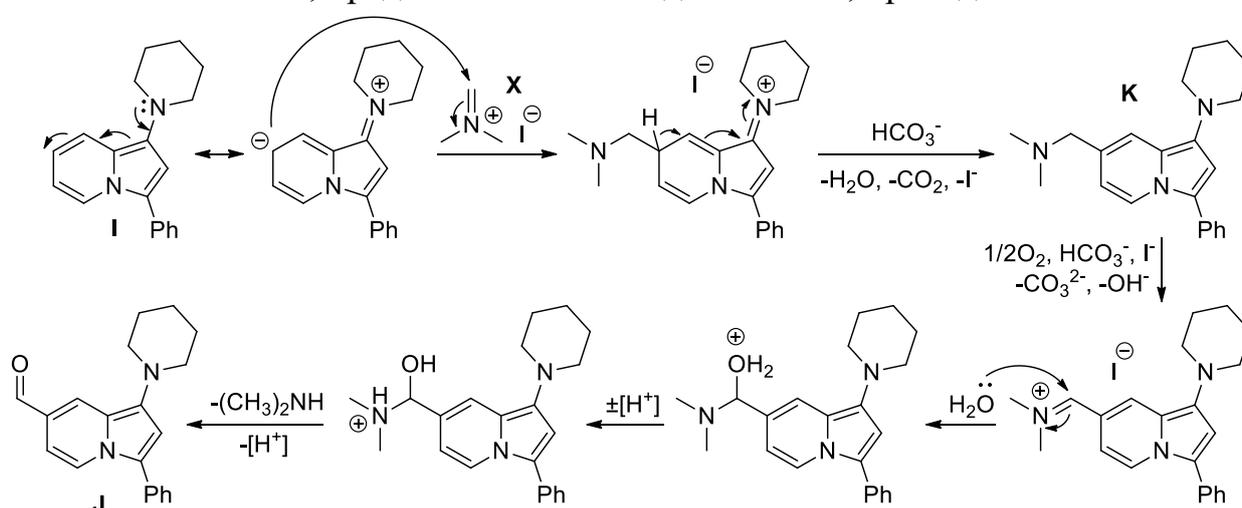
- атомы кислорода из молекулярного O_2 не входят напрямую в состав **J**;

- но при этом наличие кислорода необходимо для образования **J**;
- атомы кислорода из H_2O входят напрямую в состав **J**.

Тогда можно составить механизм из трёх последовательных процессов: реакции электрофильного замещения солью Эшенмозера (S_EAr), окисления продукта диметиламинометилирования и его последующего гидролиза (по аналогии с п. 1). Таким образом, **J** – это альдегид. Без кислорода реакция остановится на продукте диметиламинометилирования – следовательно, он и является веществом **K**.



Механизм, предложенный исследователями, приведён ниже.



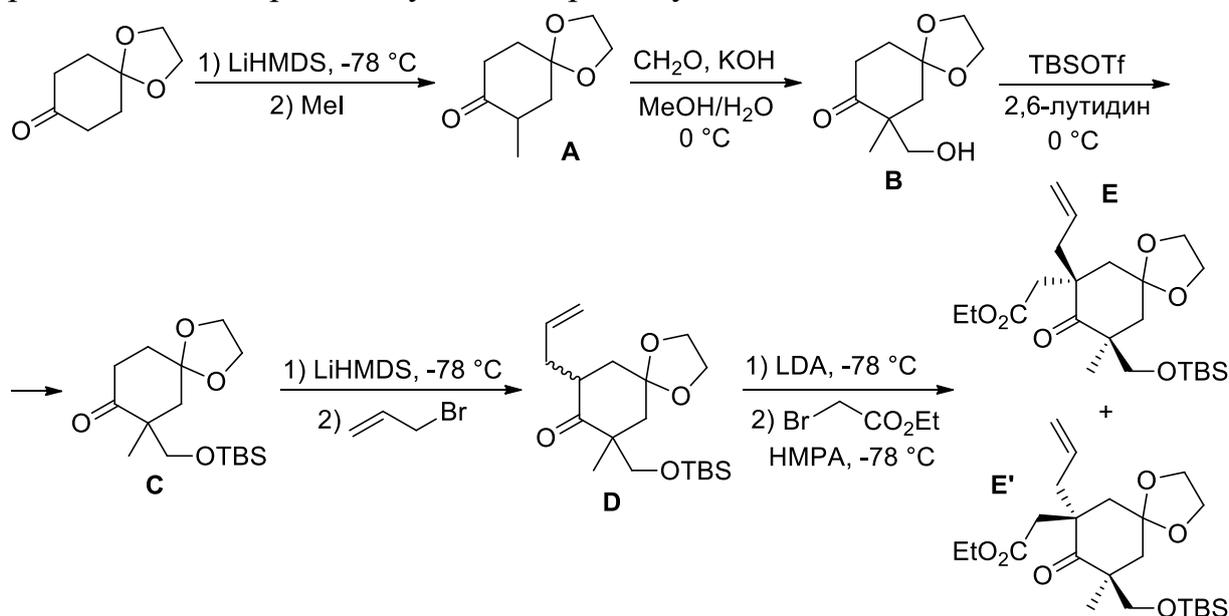
Литература: T. Antón-Cánovas, F. Alonso, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62, e2022159.

Система оценивания:

1.	Определение анионов в солях – по 0.5 балла Расчёт молярных масс катионов – по 0.5 балла Образование формальдегида при гидролизе X и Y – 0.5 балла Установление наличия хлора в катионе W – 0.5 балла Структурные формулы катионов X и Y – по 0.5 балла Структурная формула катиона W – 1 балл	6 баллов
2.	Структурные формулы A – F – по 1 баллу Формулы M ₁ – M ₃ и G – по 0.5 балла	8 баллов
3.	Структурная формула H – 1 балл	1 балл
4.	Структурные формулы I – K – по 1 баллу Механизм превращения – 2 балла	5 баллов
	ИТОГО:	20 баллов

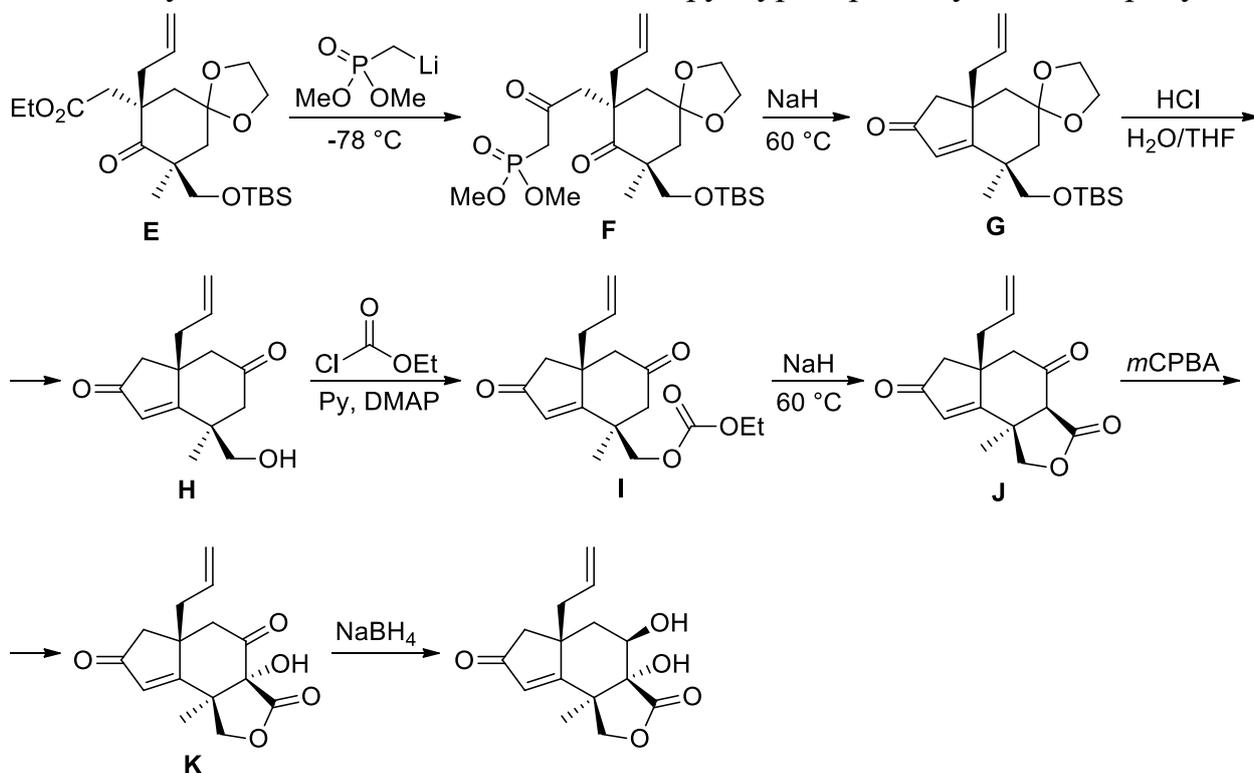
Решение задачи 11-4 (автор: Качмаржик А.Д.)

1. При действии на исходный моноэтиленкеталь 1,4-циклогександиона сильного основания LiHMDS образуется енолят-ион, который затем метилируется метилиодидом, давая продукт **A**. Полученное вещество вступает в реакцию альдольной конденсации с формальдегидом с промежуточным образованием более термодинамически стабильного енолят-иона. Гидроксильная группа образовавшегося вещества **B** далее защищается *трет*-бутилдиметилсилилтрифлатом в присутствии 2,6-лутидина. Соединение **C** при действии LiHMDS даёт енолят, который далее алкилируется аллилбромидом с образованием продукта **D** (в виде смеси диастереомеров). На следующей стадии вновь происходит енолизация (при действии LDA) с последующим алкилированием этилбромацетатом. В результате получается смесь диастереомеров **E** и **E'**, структуры которых можно соотнести путём сравнения со стереохимией в открытом в условии промежуточном соединении.



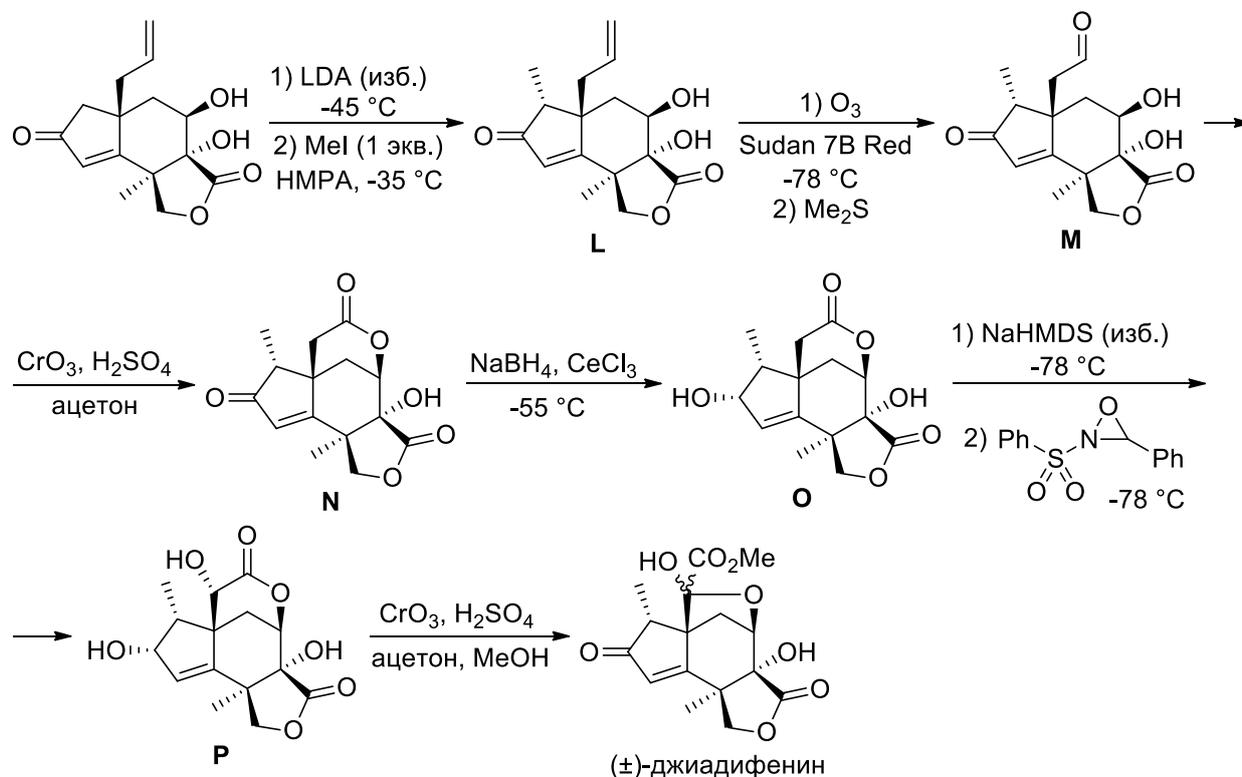
Литиевая соль диметилметилфосфоната $(\text{MeO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{Li}$ является нуклеофильным реагентом. В соединении **E** присутствуют две функциональные группы, способные реагировать с нуклеофилами: карбонильная группа и сложноэфирная группа. В случае атаки нуклеофила по карбонильной группе сложно себе представить дальнейшее образование циклопентенового фрагмента, присутствующего в открытом в условии промежуточном соединении. В то же время при атаке по сложноэфирной группе такой фрагмент образуется уже на стадии соединения **G**, как будет показано ниже. Таким образом, вещество **F** представляет собой продукт нуклеофильного присоединения литиевой соли диметилметилфосфоната по сложноэфирной группе с последующим отщеплением этилат-иона. Такое предположение дополнительно подтверждается данными спектроскопии ЯМР ¹³C: приведённые химические сдвиги характерны для атомов углерода карбонильных групп. При действии на **F** гидридом натрия протекает

внутримолекулярная реакция Хорнера-Уодсворта-Эммонса. Далее образовавшееся трициклическое соединение **G** обрабатывают соляной кислотой, что приводит к гидролизу обеих защитных групп, после чего гидроксильная группа соединения **H** взаимодействует с этиловым эфиром хлормуравьиной кислоты в присутствии смеси оснований (Py и DMAP) с образованием карбоната **I**. На следующей стадии при действии на вещество **I** гидридом натрия протекает внутримолекулярная конденсация Дикмана, продукт которой подвергается гидроксигированию *мета*-хлорпербензойной кислотой. Данная стадия довольно-таки неочевидна (в таких условиях можно было бы ожидать эпоксицирование двойной связи или реакции Байера-Виллигера с карбонильными группами), однако структура открытого в условии промежуточного соединения однозначно указывает именно на гидроксигирование. Наконец, кетогруппа соединения **K** восстанавливается борогидридом натрия. Стереохимия гидроксигирования и восстановления однозначно устанавливается из известной структуры промежуточного продукта.



Вторая часть синтеза вновь начинается с енолизации кетона при действии LDA (избыточное количество основания используется из-за наличия в предшественнике двух гидроксильных групп) с последующим метилированием метилиодидом. Стереохимия реакции определяется пространственными затруднениями, создаваемыми аллильным заместителем (кроме того, её можно установить и из стереохимии конечного продукта (\pm) -джиадифенина). Затем двойная связь аллильной группы полученного соединения **L** подвергается мягкому озонолиту с образованием альдегида **M**. Далее альдегидная группа окисляется реагентом Джонса в карбоксильную, которая в присутствии серной кислоты сразу

вступает во внутримолекулярную реакцию этерификации с гидроксильной группой, находящейся с той же стороны относительно плоскости шестичленного цикла. На это указывает массовая доля углерода в соединении **N**. Далее α,β -ненасыщенная карбонильная группа **N** в условиях восстановления по Люше селективно превращается в гидроксильную группу без затрагивания связи $C=C$. Стереохимия восстановления определяется стерическими затруднениями, создаваемыми метильной группой у α -атома углерода. При действии избытка $NaHMDS$ происходит депротонирование обеих гидроксильных групп вещества **O**, а также α -положения к сложноэфирной группе. Следующая стадия (взаимодействие с оксазиридином Дэвиса) весьма неочевидна. Однако из структуры (\pm)-джиадифенина ясно, что, во-первых, атомы углерода оксазиридина Дэвиса не входят в состав продукта **P**, а во-вторых, происходит окисление в α -положение к сложноэфирной группе. Более логичным с точки зрения возможного механизма реакции выглядит гидроксילирование с последующим окислением по Джонсу обеих гидроксильных групп вещества **P**. В этих условиях также происходит переэтерификация лактона присутствующим в реакционной смеси метанолом с параллельным образованием циклического полукетала, что завершает синтез (\pm)-джиадифенина. Стереохимию гидроксילирования оксазиридином Дэвиса предсказать довольно сложно, поэтому она не оценивается.



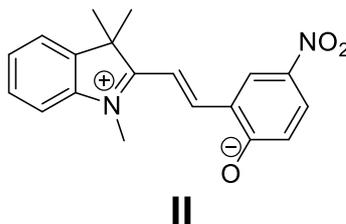
Литература: Y. S. Cho, D. A. Carcache, Y. Tian, Y.-M. Li, S. J. Danishefsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 14358–14359.

Система оценивания:

1.	Структурные формулы веществ А – Р – по 1.25 балла Структурная формула Е' не оценивается В случае неверно указанной стереохимии или её отсутствия – штраф по 0.25 балла	20 баллов
ИТОГО:		20 баллов

Решение задачи 11-5 (автор: Ерёмин В. В.)

1. Разрывается связь С–О и образуется цвиттер-ион:



Молекула II имеет сопряженную π-систему, включающую 22 электрона (7 связей С=С, одна связь С=N, одна связь N=O и две пары электронов у атомов кислорода в O⁻ и в NO₂). Принимается также вариант ответа 20 электронов.

2. $\nu(\text{I}) = 3.22 \cdot 10^{-3} / 322 = 1.0 \cdot 10^{-5}$ моль. В кювете находится $5/20 = 1/4$ от этого количества, т. е. $2.5 \cdot 10^{-6}$ моль. Столько же молей квантов необходимо поглотить для реакции.

Энергия одного моля квантов:

$$E_m = hcN_A / \lambda = 6.626 \cdot 10^{-34} \cdot 2.998 \cdot 10^8 \cdot 6.022 \cdot 10^{23} / (365 \cdot 10^{-9}) = 327700 \text{ Дж/моль},$$

энергия поглощенного веществом I света:

$$E = \nu E_m = 2.5 \cdot 10^{-6} \cdot 327700 = 0.819 \text{ Дж},$$

время излучения:

$$t = 0.819 \text{ Дж} / 6.8 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/с} = 120 \text{ с} = 2 \text{ мин}.$$

3. Дополнительным к пурпурному является зелёный цвет, диапазон 500–550 нм. Реальная длина волны максимума в спектре поглощения II в этаноле – 536 нм. Принимается любой диапазон, включающий это значение.

4. а) Из закона Ламберта–Бера следует, что концентрация реагента II пропорциональна его вкладу в оптическую плотность раствора, т. е.

$$c(t) \sim A(t) - A(\infty),$$

где $A(\infty) = 0.002$. Наиболее вероятный порядок реакции изомеризации – первый. Проверим постоянство константы скорости:

t , мин	10	20	30
$k = \frac{1}{t} \ln \frac{A(0) - 0.002}{A(t) - 0.002}$, мин ⁻¹	0.0323	0.0322	0.0322

Постоянство k свидетельствует о 1-м порядке реакции. Период полупревращения:

$$t_{1/2} = \ln 2 / k = \ln 2 / 0.03223 = 21.5 \text{ мин.}$$

б) При температуре $T = 308 \text{ К}$ через время $t = 21.5 \text{ мин}$ остается 5 % вещества
II: $c(t) = 0.05c_0$. Константа скорости равна:

$$k(308 \text{ К}) = 1/21.5 \cdot \ln(1/0.05) = 0.1393 \text{ мин}^{-1}.$$

Энергия активации реакции **II** \rightarrow **I**:

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k(308)}{k(298)} = \frac{8.314 \cdot 298 \cdot 308}{10} \ln \frac{0.1393}{0.03223} = 112000 \text{ Дж/моль} = 112 \text{ кДж/моль.}$$

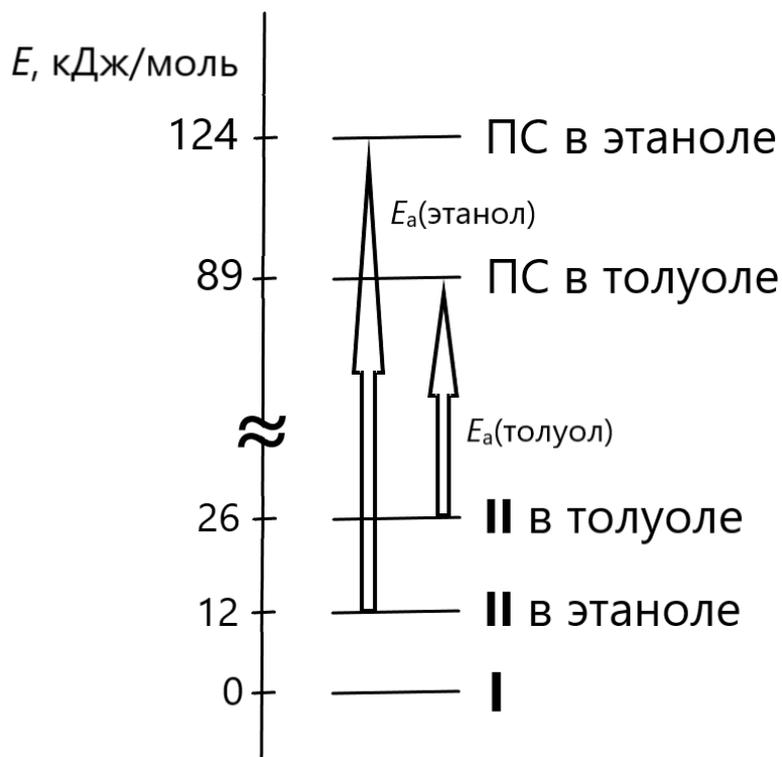
Можно обойтись и без расчета константы скорости при 308 К, если заметить, что за одно и то же время, 21.5 мин прореагировало 50 % (298 К) и 95 % (308 К) вещества, поэтому:

$$\frac{k(308)}{k(298)} = \frac{\ln(1/0.95)}{\ln(1/0.5)} = 4.32$$

5. Время полупревращения обратно пропорционально константе скорости, поэтому энергия активации реакции **II** \rightarrow **I** в толуоле:

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{t_{1/2}(298)}{t_{1/2}(308)} = \frac{8.314 \cdot 298 \cdot 308}{10} \ln \frac{13}{5.7} = 63000 \text{ Дж/моль} = 63 \text{ кДж/моль.}$$

Энергия активации равна разности энергий ПС и реагентов, поэтому, зная энергии активации в этаноле и в толуоле, уже можно заполнить энергетическую диаграмму: $63 = 89 - 26$, $112 = 124 - 12$.



Можно подтвердить относительное расположение энергий **II** в толуоле и этаноле сравнением энергии Гиббса реакции **I** \rightleftharpoons **II** в двух растворителях:

$$\Delta G^\circ(\text{тол.}) - \Delta G^\circ(\text{эт.}) = RT \ln \frac{K(\text{эт.})}{K(\text{тол.})} = 8.314 \cdot 298 \cdot \ln(340) = 14000 \text{ Дж/моль} = 14 \text{ кДж/моль.}$$

Энергия вещества **II** в толуоле относительно энергии **I** на 14 кДж/моль выше, чем в этаноле (энергию и энергию Гиббса мы отождествляем в отсутствие влияния энтропийного фактора).

6. Прежде всего, из условия непонятно, представляет ли смесь собой раствор или двухфазную систему. В первом случае (который реализуется на самом деле) протекает одна реакция, константа скорости которой представляет собой средневзвешенное от констант скорости в индивидуальных растворителях:

$$k(\text{общ.}) = xk(\text{эт.}) + (1-x)k(\text{тол.}),$$

где весовые коэффициенты x и $(1-x)$ зависят от свойств растворителей (полярности, диэлектрической проницаемости и др.). Принималось решение с любым x , в частности, $x = 1/2$. Время полупревращения **II** \rightarrow **I** зависит от x , например, при $x = 1/2$

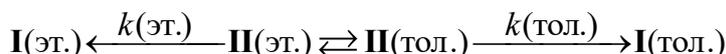
$$t_{1/2}(\text{общ.}) = \frac{\ln 2}{k(\text{общ.})} = \frac{\ln 2}{\frac{1}{2} \cdot \frac{\ln 2}{21.5 \cdot 60} + \frac{1}{2} \cdot \frac{\ln 2}{13}} = 25.7 \text{ с.}$$

При любом x время полупревращения удовлетворяет двойному неравенству

$$t_{1/2}(\text{тол.}) < t_{1/2}(\text{общ.}) < t_{1/2}(\text{эт.}),$$

которое тоже принималось за верную оценку.

Если бы система состояла из двух фаз, то в ней реализовалось бы распределение **II** между растворителями и происходили бы параллельные реакции:



В этом случае, при условии быстрого установления равновесия между фазами, опытная константа скорости была бы почти равна скорости лимитирующей, т.е. быстрой, стадии, а время полупревращения было бы примерно равно $t_{1/2}(\text{общ.}) \approx t_{1/2}(\text{тол.}) = 13 \text{ с.}$

Система оценивания:

1.	Правильная структура – 1 балл (структура с разрывом связи C–O, но не цвиттер-ион – 0.5 балла) Число электронов – 1 балл	2 балла
2.	Моли вещества – 0.5 балла, моли вещества в кювете – 0.5 балла, энергия моля квантов – 1 балл, расчет времени – 1 балл. Всего – 3 балла	3 балла
3.	Зеленый цвет – 1 балл. Любой диапазон шириной 50 нм, включающий 536 нм, – 1 балл. (Диапазон шириной больше 50 нм – 0.5 балла, если включает 536 нм, и 0 баллов, если не включает).	2 балла
4.	а) Порядок реакции, подтвержденный расчетом – 2 балла (без расчета – 0 баллов). Константа скорости при 25 °С – 1 балл Время полупревращения при 25 °С – 1 балл б) Энергия активации при 35 °С – 2 балла. (Любой ответ без расчета в п.4 – 0 баллов).	а) 4 балла б) 2 балла Всего – 6 баллов
5.	Правильное отнесение каждой энергии – по 1 баллу (отнесение без расчета или рассуждений или отнесение с неверными аргументами – 0 баллов). Принцип отсутствия двойного наказания в этом пункте не применяется. Всего – 4 балла	4 балла
6.	Оценка константы скорости – 2 балла. Оценка времени полупревращения на основе оценки константы скорости – 1 балл.	3 балла
		ИТОГО: 20 баллов