

РЕШЕНИЯ ЗАДАНИЙ ВТОРОГО ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ТУРА

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Решение задачи 1

автор: И. А. Седов

1. Лучше всего начать решение с Lunar nitre. Бурый газ с учетом названия вещества – скорее всего NO_2 . Тогда вещество – нитрат. Заметим, что практически со всеми веществами этот нитрат дает осадки, при разложении образует черный порошок металла или его оксида. Под это описание хорошо подходит серебро. Кроме того, серебро традиционно ассоциировали с луной. Lunar nitre – AgNO_3 .

Желтый осадок катион серебра образует с бромидом, карбонатом, фосфатами. Oil of Tartar, кроме того, выделяет газ без цвета и запаха под действием кислот. Значит, это раствор карбоната щелочного металла. Он образует осадок с некоей «кислотой тартара». Это наводит на мысль, что осадок – гидротартрат калия (Tartar) – одна из немногих малорастворимых солей щелочных металлов, Acid of Tartar – винная кислота $\text{HOOC-CHON-CHON-COON}$, обугливающаяся при нагревании, а Oil of Tartar – K_2CO_3 . С избытком K_2CO_3 образуется двухзамещенный тартрат калия (tartarized Tartar), который растворим в воде. Таким образом, название винного камня (Tartar) было перенесено как на получаемую из него кислоту, так и на продукт его пиролиза – карбонат калия.

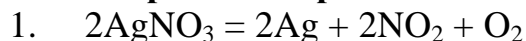
Muriatic acid летуча и дает белый осадок с нитратом серебра. Это HCl . (Возможно, вы слышали о том, что хлор считали окисью некоего элемента мурия).

Lapis septicus дает коричневый осадок с нитратом серебра. Такой цвет характерен для суспензий оксида серебра, образующихся под действием щелочи. Эта щелочь дает растворимый в ее избытке осадок с винной кислотой, что соответствует KOH . (Слово Lapis в переводе означает камень, septicus – гнилостный. Щелочь образуется в процессах гниения, а также ускоряет их.)

Oil of vitriol – нелетучая жидкость, выделяющая углекислый газ из карбонатов, т. е. кислота. Она дает белый осадок с нитратом серебра. С учетом ограниченных знаний алхимиков следует предположить, что это серная кислота H_2SO_4 . Тогда Vitriolated Tartar – K_2SO_4 .

White vitriol, дающий белый осадок с нитратом серебра, очевидно, сульфат. Со щелочью он дает белый осадок, растворимый в ее избытке, с карбонатом также белый осадок, газ при этом не выделяется. Значит, это сульфат цинка ZnSO_4 . (Слово vitriol в переводе означает стеклообразный, однокоренное слову витраж. Кристаллы некоторых сульфатов напоминали алхимикам стекла.)

2. Уравнения реакций:



2. $\text{AgNO}_3 + \text{HCl} = \text{AgCl} + \text{KNO}_3$
3. $2\text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Ag}_2\text{SO}_4 + 2\text{HNO}_3$
4. $2\text{AgNO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 = \text{Ag}_2\text{SO}_4 + 2\text{KNO}_3$
5. $2\text{AgNO}_3 + \text{ZnSO}_4 = \text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$
6. $2\text{AgNO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 = \text{Ag}_2\text{CO}_3 + 2\text{KNO}_3$
7. $2\text{AgNO}_3 + 2\text{KOH} = \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{KNO}_3$
8. $\text{ZnSO}_4 + \text{K}_2\text{CO}_3 = \text{ZnCO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$
9. $\text{ZnSO}_4 + 2\text{KOH} = \text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$
10. $\text{ZnSO}_4 + 4\text{KOH} = \text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \text{K}_2\text{SO}_4$
11. $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{CO}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$
12. $2\text{HCl} + \text{K}_2\text{CO}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{KCl}$
13. $\text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{KC}_4\text{H}_5\text{O}_6$
14. $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$
15. $\text{KOH} + \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 = \text{H}_2\text{O} + \text{KC}_4\text{H}_5\text{O}_6$
16. $2\text{KOH} + \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$
17. $\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{KC}_4\text{H}_5\text{O}_6$

3. В зависимости от соотношения могут образоваться средняя и кислая соли винной кислоты:

$\text{KOOC}-\text{CHON}-\text{CHON}-\text{COOH}$ – Tartar,

$\text{KOOC}-\text{CHON}-\text{CHON}-\text{COOK}$ – tartarized Tartar.

4. Как можно догадаться, vitriol означает сульфат или купорос.

Blue vitriol – $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,

red vitriol – $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,

acid vitriolated Tartar – KHSO_4 .

Система оценивания:

- | | |
|---|------------------|
| 1. За каждую верную формулу 0,5 балла | 4 балла |
| 2. За каждое верное уравнение с коэффициентами по 1 баллу | 17 баллов |
| 3. За каждую верную формулу 0,5 балла | 1 баллов |
| 4. За каждую верную формулу 1 балл | 3 балла |
| ИТОГО: 25 баллов | |

Решение задачи 2

автор: С. И. Беззубов

1. Расшифровать соединения **В**, **С** и **Д** довольно легко. Оранжевое вещество **С**, бурно разлагающееся с образованием темно-зеленого порошка, – это, конечно же, дихромат аммония, а известный опыт – «вулканчик». Тогда **Д** – это, соответственно, темно-зеленый оксид хрома (III), а **В** – темно-красный оксид хрома (VI), хорошо растворимый в воде с образованием хромовой кислоты.

Рассчитаем состав комплекса **А**. Пусть его масса 100 г, тогда количество вещества аммиака $n(\text{NH}_3) = 30,54 / 17 = 1,7965$ моль, а $n(\text{O}) = 38,32 / 16 = 2,395$ моль. Получаем, что $n(\text{NH}_3):n(\text{O}) = 3:4$. Вещество **А** состоит из четырех элементов. Пусть его формула $(\text{NH}_3)_3\text{CrO}_4$. Проверим массовую долю металла.

$\omega(\text{Cr}) = 100\% \cdot 52 / (3 \cdot 17 + 52 + 4 \cdot 16) = 31,14\%$ – совпадает с условием задачи (100 – 30,54 – 38,32 = 31,14).

Даже если Вы не догадались изначально, что зашифрованные вещества – это соединения хрома, Вы можете с помощью расчетов прийти до этой мысли. Итак, Вы определили, что в **A** $n(\text{NH}_3):n(\text{O}) = 3:4$. Пусть молекул аммиака в **A** действительно три. (Крайне маловероятно, что их 6 или еще больше, так как в мооядерном комплексе практически невозможно разместить вокруг центрального иона шесть молекул аммиака и восемь атомов кислорода – 14 донорных атомов!) Рассчитаем молекулярную массу **A**. $M_r(\mathbf{A}) = 3 \cdot 17 / 0,3054 = 167$ г/моль. Вычитая из полученного числа утроенную $M_r(\text{NH}_3)$ и учетверенную $M_r(\text{O})$, получаем в остатке 52 г/моль – атомную массу хрома.

Таким образом, **A** – $(\text{NH}_3)_3\text{CrO}_4$, **B** – CrO_3 , **C** – $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, **D** – Cr_2O_3 .

2. Уравнения реакций:

- $4(\text{NH}_3)_3\text{CrO}_4 + 18\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 4\text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow + 12\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 5\text{O}_2 \uparrow$
- $6(\text{NH}_3)_3\text{CrO}_4 \xrightarrow{\text{нагревание}} 3\text{Cr}_2\text{O}_3 + 8\text{NH}_3 \uparrow + 15\text{H}_2\text{O} \uparrow + 5\text{N}_2 \uparrow$
- $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \xrightarrow{\text{нагревание}} \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
- $\text{CrO}_3 + 3\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{охлаждение}} (\text{NH}_3)_3\text{CrO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$
- $2\text{CrO}_3 + 3\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow (\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Охлаждение газообразных продуктов *реакции 2* приведет к образованию раствора аммиака в воде с щелочной реакцией среды.

3. Комплексное соединение диамагнитно, когда *d*-электроны центрального иона либо все спаренные, либо отсутствуют. Для хрома это соответствует степеням окисления (с.о.) 0 и +6. Разумеется, Вернер предположил с.о. +6, и в его варианте комплекс **A** содержал бы два атома кислорода, связанных с ионом хрома двойными связями, и два атома кислорода, дающими одинарные связи в составе бидентатного пероксидного фрагмента O_2^{2-} (см. рис. 1 а). При условии, что реальная с.о. хрома больше двух, два неспаренных электрона могут быть, только если с.о. равна +4. Это означает, что все четыре атома кислорода в координационной сфере хрома(IV) входят в состав двух пероксо-групп (см. рис. 1 б). В обеих структурах координационное число хрома равно семи.

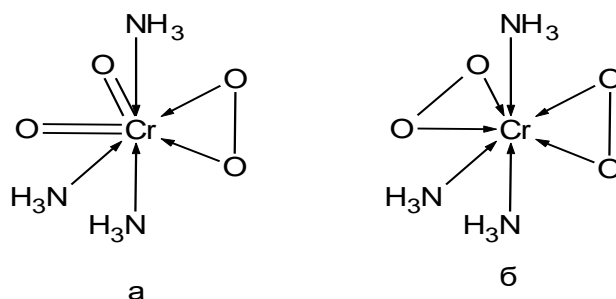
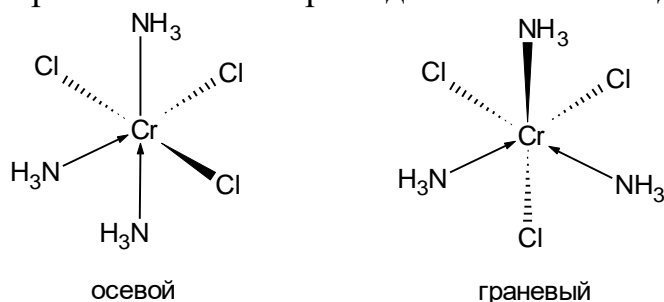


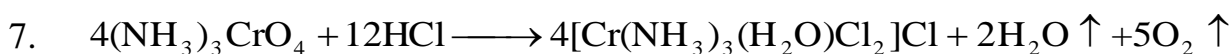
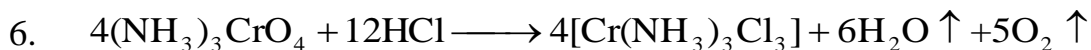
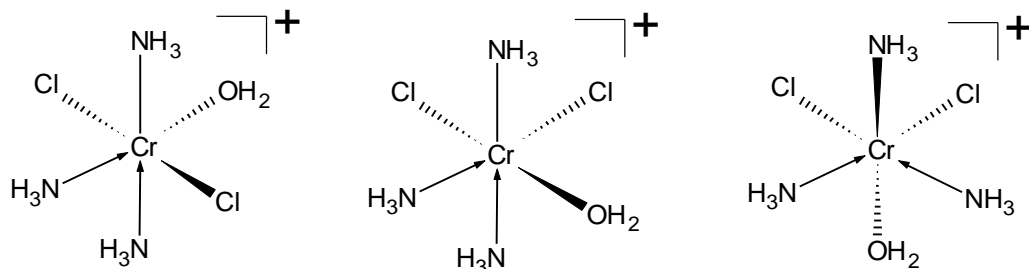
Рис. 1. Строение комплекса **A** по Вернеру (а) и истинное (б).

4. Для хрома наиболее устойчивая в кислой среде степень окисления +3. Тогда, при взаимодействии с HCl идет процесс восстановления $\text{Cr}^{4+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$. Восстановителем служит кислород в пероксо-группах, превращающийся в

молекулярный кислород. Определим молярные массы комплексов. $M_r(\mathbf{E}) = 52 / 0,2482 = 209,5$ г/моль. $M_r(\mathbf{F}) = 52 / 0,2286 = 227,5$ г/моль. Они имеют полуцелые значения, значит, оба комплекса содержат хлор. В кислой среде в реакционной смеси трудно предположить присутствие других отрицательно заряженных лигандов, кроме хлоридов. Для компенсации заряда хрома (III) каждый комплекс должен содержать по три атома хлора. Вычтем из молекулярной массы комплекса **E** массы атомов хрома и хлора: $209,5 - 35,5 \cdot 3 - 52 = 51$ г/моль. Это в точности соответствует трем молекулам аммиака. Значит, формула комплекса **E** $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$. Молярная масса **F** больше таковой для **E** на 18 г/моль. Наиболее вероятно, что это соответствует молекуле воды. Нам известно, что раствор **E** не проводит, а раствор **F** проводит электрический ток. Значит **F** – электролит, а **E** – неэлектролит. В комплексе **E** все атомы хлора находятся в ближней координационной сфере хрома (непосредственно с ним связаны) и не диссоциируют при растворении. В комплексе **F** молекула воды координирована к иону хрома, тем самым вытеснив один хлорид-ион во внешнюю сферу. При растворении в воде такая комплексная соль диссоциирует, порождая носители заряда, что обуславливает наличие у такого раствора электропроводности. Значит, формула комплекса **F** $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]\text{Cl}$. У комплекса **E** два изомера – с осевым и граневым расположением трех одинаковых лигандов:



У комплекса **F** три изомера:



В растворе комплекса **E** концентрация некоординированных хлорид-ионов слишком мала, чтобы в присутствии нитрата серебра образовать осадок AgCl , поэтому в этом случае масса осадка равна нулю. В растворе комплекса **F** количество вещества некоординированных хлорид-ионов совпадает с таковым для комплекса, т. е. $n(\text{Cl}^-) = 0,01$ моль/л $\cdot 0,01$ л = 0,0001 моль. $n(\text{AgCl}) = n(\text{Cl}^-) = 0,0001$ моль, значит $m(\text{AgCl}) = 0,0001 \cdot 143,5 = 0,01435$ г.

Система оценивания:

1. Определение состава соединений **A – D** по одному баллу. **4 балла**
 2. Уравнения реакций **1 – 5** по одному баллу. **5 баллов**
 3. Вопросы, касающиеся комплекса **A** по Вернеру и истинного:
определение с.о. по 0,5 балла за каждую,
структурные формулы по 1 баллу,
определение к.ч. по 0,5 балла за каждое. **4 балла**
 4. Установление состава **E** и **F** по 1,5 балла, **12 баллов**
объяснение различий в электропроводности – **1 балл**,
структурная формула каждого из 5 изомеров по 1 баллу,
уравнения реакций получения **E** и **F** (реакции 6 и 7) по 1 баллу,
расчет массы осадков из растворов **E** и **F** по 0,5 балла.
- ИТОГО: 25 баллов**

Решение задачи 3

автор: А. Ю. Федоров

Поскольку соединение **D** получают при взаимодействии металла **M**, образуемого элементом **X**, с хлором, то **D** – это хлорид элемента **X**. При взаимодействии вещества **D** с гидроксидом натрия могут образоваться разные продукты: если **NaOH** взят в недостатке, то получается соединение **E**, если в избытке – **B**. Вещество **E** – это гидроксид элемента **X** ($X(OH)_n$), а **B** – комплексная соль данного элемента. Тогда можно предположить, что **G** – это оксид элемента **X**, поскольку он образуется при взаимодействии **M** с кислородом, а также при прокаливании гидроксида:

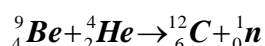


По условию потеря массы в ходе данной реакции составляет 41,86% от массы исходной навески гидроксида, тогда:

$$m(H_2O) = 0,5nk \cdot 18 = 0,4186 \cdot m(X(OH)_n) = 0,4186 \cdot k \cdot (M_X + 17n) \Rightarrow x = 4,5n.$$

Единственный разумный вариант получается при $n = 2$: $M_X = 9$, что соответствует атомной массе бериллия. Значит, элемент **X** – **Be**, металл **M** – бериллий.

Минерал, в котором был впервые обнаружен бериллий, – берилл ($3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) – является основным природным источником этого элемента.



Помимо получения бериллия в чистом виде, Фридрих Вёлер в 1828 году синтезировал мочевины из цианата аммония: $NH_4NCO \xrightarrow{60^\circ C} (NH_2)_2CO$.

Из рассуждений и расчетов первого пункта получаем, что **D** – **BeCl₂** (продукт взаимодействия бериллия с хлором), **E** – **Be(OH)₂** (продукт взаимодействия **BeCl₂** с недостатком гидроксида натрия), **G** – **BeO** (образуется при прокаливании гидроксида, а также при взаимодействии бериллия с кислородом).

Соединение **В** – продукт взаимодействия гидроксида бериллия с избытком гидроксида натрия. Поскольку бериллий – типичный переходный металл, его гидроксид способен растворяться в избытке щелочи с образованием комплексной соли. В своих соединениях бериллий обычно проявляет степень окисления +2, в комплексных соединениях для него характерно координационное число 4, поэтому **В** – $\text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$.

По условию при взаимодействии хлорида бериллия с водным раствором карбоната натрия образуется основная соль. Здесь можно провести аналогию с медью: средний карбонат меди получить в водном растворе не удастся из-за интенсивно протекающего гидролиза с образованием осадка основного карбоната меди $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. Соответственно, в случае бериллия выпадает осадок его основного карбоната, то есть **Ж** – $\text{Be}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. Логично предположить, что дальнейшее добавление к получившемуся дигидрокарбонату бериллия (II) карбоната аммония приведёт к растворению этого осадка. Это может произойти только вследствие образования карбонатного комплекса бериллия (реакцию проводят на холоду, иначе карбонатный комплекс будет разлагаться). Таким образом, **З** – $(\text{NH}_4)_2[\text{Be}(\text{CO}_3)_2]$.

По условию 1,55 г соединения **И** образуется при 120 °С в результате

взаимодействия $\frac{3,25\text{г}}{9,91\frac{\text{г}}{\text{моль}}}$ = 0,04 *моль* BeCl_2 с $\frac{1,77\text{г}}{21,79\frac{\text{г}}{\text{моль}}}$ = 0,08 *моль*

$\text{Li}[\text{BH}_4]$, значит, эти соединения реагируют друг с другом в соотношении 1:2:

$\text{BeCl}_2 + 2\text{Li}[\text{BH}_4] \xrightarrow{120^\circ\text{C}} \text{И} + \dots$. При этом образуется соединение **И**, содержащее бериллий, поэтому его количество равно количеству изначально взятого хлорида бериллия, то есть составляет 0,04 моль.

Тогда $M(\text{И}) = \frac{1,55\text{г}}{0,04\text{моль}} = 38,75\frac{\text{г}}{\text{моль}}$, что близко к молярной массе

$\text{Be}[\text{BH}_4]_2$, поэтому **И** – $\text{Be}[\text{BH}_4]_2$. Дальнейшая обработка полученного соединения трифенилфосфином приводит к образованию некоего бинарного соединения **К**, легко разлагающегося кислотами с выделением водорода. Заметим, что в составе $\text{Be}[\text{BH}_4]_2$ водород находится в степени окисления –1 (H^{-1}). Тогда логично предположить, что и в соединении **К** присутствует H^{-1} , который при добавлении кислоты сопропорционирует с H^{+1} с выделением молекулярного водорода. Поскольку **К** – бинарное соединение, оно представляет собой соединение бериллия с водородом в степени окисления –1, таким образом, **К** – BeH_2 .

Поскольку молярная масса соединения **А** в 11 раз больше, чем молярная масса вещества **К**, $M_A = 11 \cdot (9,01 + 1,01 \cdot 2) = 121,33$ г/моль. Это соединение образуется при взаимодействии металлического бериллия с концентрированным раствором фторида аммония, поэтому, помимо самого бериллия, оно может содержать анионы фтора и катионы аммония. Под такое описание подходит $(\text{NH}_4)_2[\text{BeF}_4]$:

$$M((\text{NH}_4)_2[\text{BeF}_4]) = (14,01 + 1,01 \cdot 4) \cdot 2 + 9,01 + 19,00 \cdot 4 = 121,11 \text{ г/моль} \approx$$

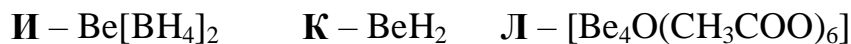
$$\approx M_A = > \mathbf{A} - (\text{NH}_4)_2[\text{BeF}_4].$$

При прокаливании $(\text{NH}_4)_2[\text{BeF}_4]$ образуется вещество, которое при восстановлении магнием при высокой температуре образует металлический бериллий. Такой метод получения металлов называется магниетермией. В этом методе обычно исходят из оксидов и галогенидов металлов, поэтому логично предположить, что **Б** – фторид бериллия, то есть **Б** – BeF_2 .

Из условия задачи соединение **Л** является комплексным и образуется при кипячении $\text{Be}(\text{OH})_2$ с CH_3COOH . Оно содержит 8,87 % бериллия по массе и 4 атома этого элемента. Найдем молярную массу этого вещества:

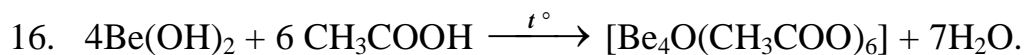
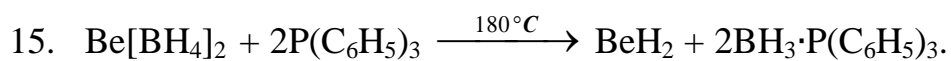
$$\omega(\text{Be}) = 0.0887 = \frac{9.01 \cdot 4}{M(\text{Л})} \Rightarrow M(\text{Л}) = 406,31 \text{ г/моль. Л также содержит один атом}$$

кислорода, связанный со всеми четырьмя атомами бериллия, тогда $M_{\text{ост.}} = 406,31 - 9,01 \cdot 4 - 16,00 = 354,27$ г/моль – молярная масса соединения **Л** без учета четырех атомов бериллия и одного атома кислорода. Несложно заметить, что эта молярная масса соответствует массе шести ацетат-анионов (CH_3COO^-): $354,27 = 59,05 \cdot 6 = (12,01 \cdot 2 + 1,01 \cdot 3 + 16,00 \cdot 2) \cdot 6$, поэтому **Л** – $[\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6]$.

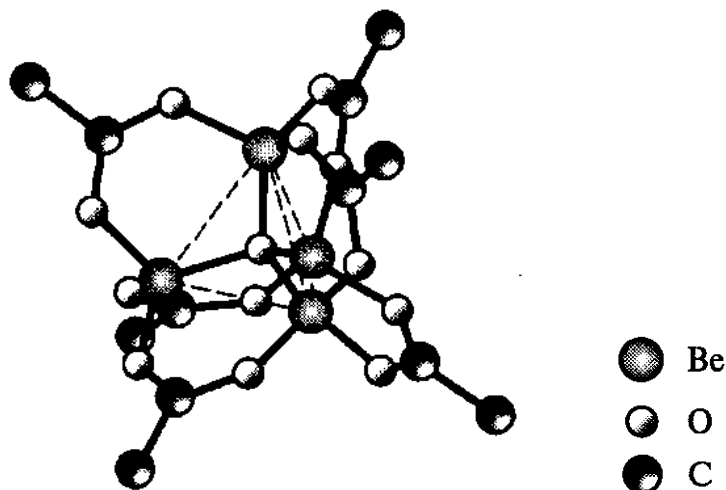


Уравнения реакций:

- $\text{Be} + 4\text{NH}_4\text{F}_{(\text{конц.})} + 2\text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_2[\text{BeF}_4] + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2 \uparrow,$
- $(\text{NH}_4)_2[\text{BeF}_4] \xrightarrow{t^\circ} \text{BeF}_2 + 2\text{NH}_4\text{F},$
- $\text{BeF}_2 + \text{Mg} \xrightarrow{1300^\circ\text{C}} \text{Be} + \text{MgF}_2,$
- $\text{Be} + 2\text{NaOH}_{(\text{разб.})} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t^\circ} \text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4] + \text{H}_2 \uparrow,$
- $2\text{Be} + \text{O}_2 \xrightarrow{t^\circ} 2\text{BeO},$
- $\text{Be} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{700^\circ\text{C}} \text{BeCl}_2,$
- $\text{BeO} + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4],$
- $\text{BeO} + \text{C} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{800^\circ\text{C}} \text{BeCl}_2 + \text{CO} \uparrow,$
- $\text{BeCl}_2 + 2 \text{NaOH}_{(\text{недост.})} = \text{Be}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{NaCl},$
- $\text{Be}(\text{OH})_2 + 2\text{NaOH}_{(\text{изб.})} = \text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4],$
- $\text{Be}(\text{OH})_2 \xrightarrow{140^\circ\text{C}} \text{BeO} + \text{H}_2\text{O},$
- $2\text{BeCl}_2 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Be}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 \downarrow + \text{CO}_2 \uparrow + 4\text{NaCl},$
- $\text{Be}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 + 3(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3_{(\text{изб.})} = 2(\text{NH}_4)_2[\text{Be}(\text{CO}_3)_2] + 2 \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O},$
- $\text{BeCl}_2 + 2\text{Li}[\text{BH}_4] \xrightarrow{120^\circ\text{C}} \text{Be}[\text{BH}_4]_2 + 2\text{LiCl},$



Чтобы изобразить структурную формулу соединения Л, расположим четыре атома бериллия в вершинах тетраэдра. В центр этого тетраэдра поместим атом кислорода, связанный с четырьмя вершинами. Поскольку координационное число каждого из атомов бериллия – 4, каждый из этих атомов связан с сразу с тремя ацетатными лигандами:



В данном соединении ионы Be^{2+} являются комплексообразователями, а O^{2-} и CH_3COO^- – лигандами. Оксо-лиганд O^{2-} образует 4 связи с атомами бериллия, поэтому проявляет дентатность 4 в данном соединении, а каждый ацетатный лиганд CH_3COO^- образует две связи с атомами бериллия, поэтому дентатность, проявляемая им, равна 2.

Система оценивания:

1. Определение элемента X и металла M – 1 балл	2 балла
Название минерала – 1 балл	
2. Уравнение ядерной реакции	1 балл
3. Получение мочевины из цианата аммония	1 балл
4. Формулы соединений A – B, Д, Ж, З по 0,5 балла	11 баллов
Состав соединений Г, Е, И, К, Л , подтвержденный расчетом - по 1 баллу	
5. Уравнения реакций по 0,5 балла	8 баллов
6. Структура Л – 1 балл	2 балла
Указание комплексообразователей и лигандов по 0,5 балла	
ИТОГО: 25 баллов	

Решение задачи 4

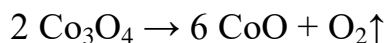
автор **Т. М. Карнаухова**

По довольно пространному описанию можно догадаться, что речь идёт о кобальте. Схожим образом название произошло также у никеля, однако растворы его солей имеют насыщенную зеленую окраску. Открыт никель был на 16 лет позже кобальта, в 1751 г, что тоже не подходит по условию задачи. Проверим нашу догадку расчетами. Бинарное соединение **A**, образующееся при обжиге руд, скорее всего, оксид.

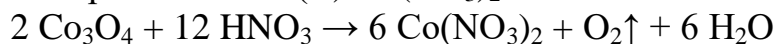
$$v(\text{Co}) : v(\text{O}) = 73,44/59 : 26,56/16 = 1,245 : 1,66 = 3 : 4.$$

Таким образом, **A** – Co_3O_4 , т. е. представляет собой смешанный оксид $\text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$, и содержит кобальт в степенях окисления +2 и +3 одновременно.

При нагревании Co_3O_4 до 900 °С теряется 6,64 % массы, т. е. при разложении 241 г (1 моль) смешанного оксида образуется 225 г **B**, что соответствует 3 молям оксида кобальта (II) CoO , и потеря массы обусловлена выделением кислорода.



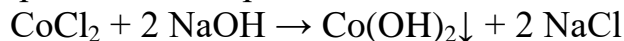
Наиболее устойчивая степень окисления кобальта – +2, поэтому Co_3O_4 является окислителем, что видно из реакций с азотной и соляной кислотами. Бесцветный газ без запаха **B**, поддерживающий горение, который может выделяться в ходе реакции с концентрированной азотной кислотой – кислород, а соединение **D** – нитрат кобальта (II) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$:



В реакции с концентрированной соляной кислотой образуется **E** – CoCl_2 и хлор – газ **Г**:



В реакции солей кобальта (II) со щелочью образуется **Ж** – розовый осадок гидроксида кобальта (II), растворяющегося в избытке щелочи с образованием тетраэдрического гидроксокомплекса **З**:

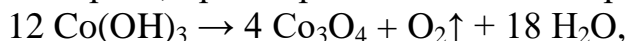


При окислении галогенами в щелочной среде гидроксид кобальта (II)

превращается в **И** – тёмно-коричневый гидроксид кобальта (III):



который, в свою очередь, при нагревании до 150°C превращается в Co_3O_4



что подтверждается расчётами:

12 моль Co(OH)_3 составляют 1320 г, 4 моль Co_3O_4 – 964 г, и потеря массы действительно составляет $((1320 - 964)/1320) \cdot 100\% = 26,97\%$.

Таким образом,

Х	А	Б	В	Г	Д	Е	Ж	З	И
Co	Co_3O_4	CoO	O_2	Cl_2	$\text{Co(NO}_3)_2$	CoCl_2	Co(OH)_2	$\text{Na}_2[\text{Co(OH)}_4]$	Co(OH)_3

Из тривиальных названий комплексных солей, логично предположить, что *лутеосоли* окрашены в желтый цвет. («лутео» – лунный), а *розеосоли* – розовые или красные.

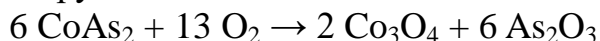
3. По условию, состав смальтина – CoY_2 .

$$M(\text{CoY}_2) = 59/0,2823 = 209 \text{ г/моль.}$$

Вычитая кобальт и деля на 2, получаем:

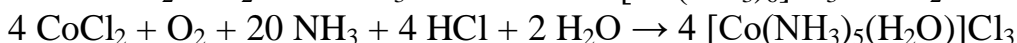
$$M(\text{Y}) = (209 - 59)/2 = 75 \text{ г/моль, что соответствует мышьяку.}$$

Уравнение обжига руды:

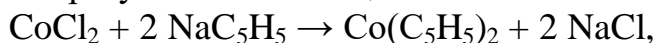


4. Поскольку происходит процесс окисления, следует ожидать в комплексных соединениях степени окисления кобальта +3. В реакции с раствором аммиака образуются аммиачные комплексы. Простейший состав $[\text{Co(NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ – хлорид гексаамминкобальта (III) – соответствует лутеосоли. Замечаем, что в розеосоли содержание кобальта лишь чуть меньше, что наводит на мысль о том, что один или несколько амминолигандов замещены на чуть более тяжелые лиганды. Самым разумным вариантом представляется вода. Расчеты показывают, что розеосоли соответствует $[\text{Co(NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ – хлорид аквапентаамминкобальта (III).

Уравнения реакций получения комплексных солей:



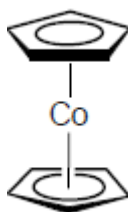
5. При взаимодействии хлорида кобальта (II) с циклопентадиенилом натрия образуется кобальтоцен **К**:



что подтверждается расчётами:

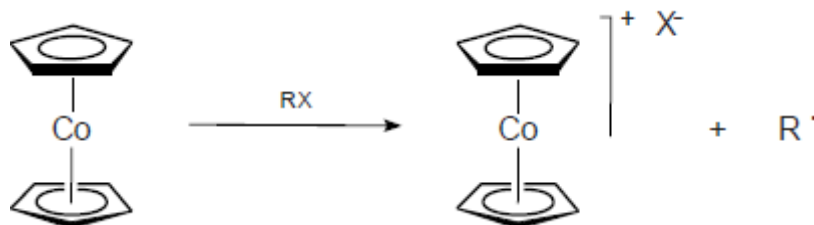
$M(\text{К}) = 59/0,3122 = 93 \text{ г/моль, что соответствует молярной массе кобальтоцена.}$

Его структурная формула:

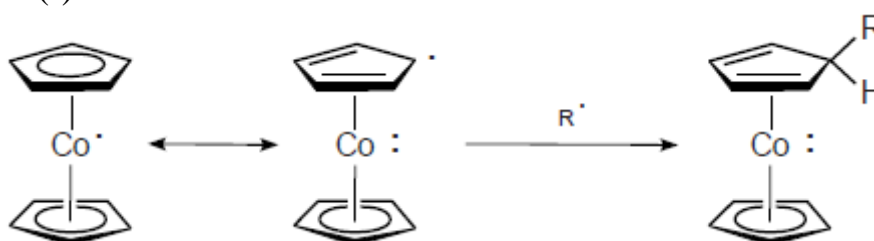


Кобальт в данном соединении координирован сразу со всеми атомами циклопентадиеновых колец, которые являются донорами пяти электронов. Добавляя 9 электронов внешнего уровня кобальта, получаем 19. Это на один больше устойчивой восемнадцатиелектронной системы, поэтому с кобальтоценом возможны, в основном, два типа реакций:

образование солей кобальтоциния:



реакции с радикальными частицами с образованием 18-электронных комплексов Co(I):



Засчитываются любые реакции, подходящие под эти два типа.

Система оценивания

- | | | |
|---|---|----------|
| 1 | Элемент X, вещества А–И по 0,5 балла
Степень окисления X в А – 1 балл (промежуточная – 1 балл) | 6 баллов |
| 2 | Уравнения реакций по 1 баллу | 7 баллов |
| 3 | Элемент Y – балл,
уравнение обжига руды – 1 балл | 2 балла |
| 4 | Формулы лутеосоли и розеосоли по 1 баллу
Уравнения реакций их получения по 1 баллу
Номенклатурные названия и цвета солей по 0,5 балла | 6 баллов |
| 5 | Структурная формула К – 1 балл,
реакция получения – 1 балл,
уравнения реакций свойств К по 2 балла | 4 балла |

ИТОГО: 25 баллов

Решение задачи 5

автор: С. И. Беззубов

1. Ярко-красные комплексы с роданидом дает железо (III). Гидроксиламин, по всей вероятности, восстанавливает Fe(III) в Fe(II), а последнее дает очень прочный комплекс Г с орто-фенантролином (phen) состава Fe(II) : phen 1 : 3 окрашенный в темно-красный цвет. Вещество Б, растворимое в разбавленной кислоте, – это оксид железа (III), а В – нитрат железа (III). Б получается при прокаливании не растворимого в воде А желтого цвета, значит, А – это одна из форм гидроксида железа (III). Учитывая, что

реактивы старые, наиболее вероятно, что А – это FeO(OH). Таким образом, в пакете есть соединения железа(III).

Молекулярная масса газа Е $M_r(E) = 1,964 \cdot 22,4 = 44$ г/моль. Наиболее вероятно, что Е – это углекислый газ, тогда Д – карбонат бария, а в растворе после центрифугирования присутствовал карбонат натрия, поскольку Х окрашивает пламя в желтый цвет. Найдем массовую долю карбоната натрия.

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106 \cdot n(\text{BaCO}_3) = 106 \cdot 0,591 / 197 = 0,318 \text{ г.}$$

$$\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 100 \% \cdot 0,318 / 1,00 = 31,8 \%.$$

Найдем массовую долю железа в смеси.

$$m(\text{Fe}) = 56 \cdot n(\text{Fe}) = 56 \cdot 2 \cdot n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 112 \cdot 0,0029 / 160 = 0,002 \text{ г.}$$

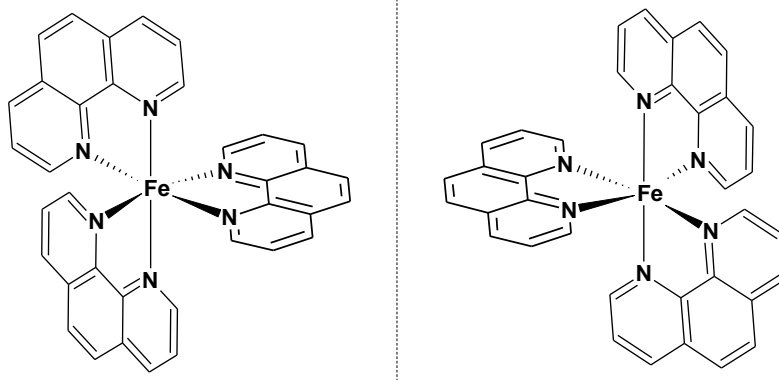
$$\omega(\text{Fe}) = 100 \% \cdot 0,002 / 1,00 = 0,2 \%.$$

Ни карбонат натрия, ни, тем более, соединения железа (III) не могут быть основными компонентами смеси, так как их массовые доли для этого слишком малы. Наиболее вероятно, что железо присутствует в содержимом пакета в качестве примеси, а столь высокая (для примеси в продажном реактиве) доля Na_2CO_3 свидетельствует о том, что это вещество образовалось в результате хранения вскрытого пакета на воздухе. Последнее соображение в совокупности с тем фактом, что при растворении смеси в воде раствор заметно нагревается, позволяют с уверенностью говорить, что в пакете присутствует гидроксид натрия. Теперь все встает на свои места. Изначально пакет содержал гидроксид натрия с небольшой примесью железа (см. пункт 3 решения). После вскрытия и длительного хранения пакета на воздухе часть гидроксида превратилась в карбонат натрия за счет поглощения CO_2 из воздуха. Содержание NaOH не превосходит $100 - 31,8 - 2 = 66,2 \%$.

Итак, юный химик обнаружил в пакете NaOH, Na_2CO_3 , FeO(OH). Зашифрованные вещества: А – FeO(OH), Б – Fe_2O_3 , В – $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, Г – $\text{Fe}(\text{phen})_3(\text{NO}_3)_2$, Д – BaCO_3 , Е – CO_2 .

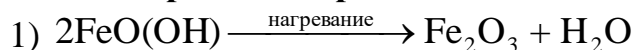
Изомерия Г связана с существованием двух зеркальных антиподов (энантиомеров) комплексного катиона $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ (см. рис.).

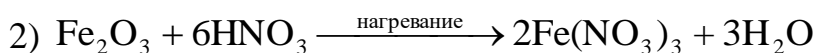
зеркало



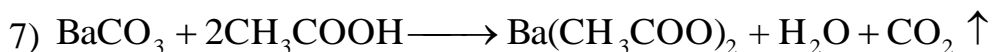
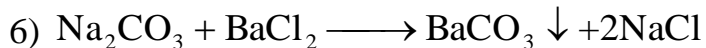
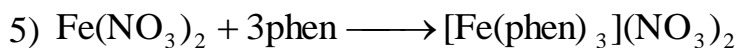
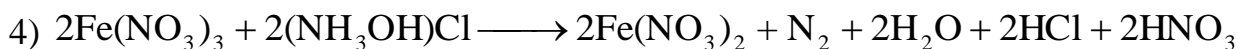
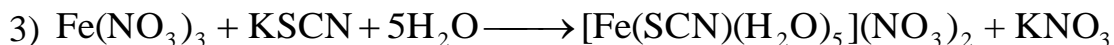
Структурные формулы двух энантиомеров комплексного катиона соединения Г $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$, phen – орто-фенантролин.

2. Уравнения реакций 1 – 7:





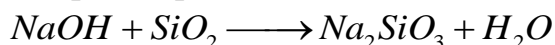
Вхождение даже одной SCN^- группы в координационную сферу железа(III) приводит к появлению интенсивной красной окраски:



3. Железо появилось в первом пакете не из воздуха, а содержалось там изначально. Значит, железо присутствовало и во втором пакете, но в бесцветной форме! Юный химик знал, что гидроксид железа(III) может проявлять кислотные свойства, хотя и довольно слабые. Чтобы проявилась амфотерная природа гидроксида железа(III), нужна очень высокая концентрация гидроксид-ионов. В таком случае железо будет связано в бесцветные гидроксокомплексы ($[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$, $[\{\text{Fe}(\text{OH})_4\}_2\mu\text{-(OH)}_2]^{4-}$ и др.). Пока пакет с NaOH закрыт, все содержащееся там железо связано в бесцветные комплексы, и цвет содержимого белый. После вскрытия пакета, по мере поглощения CO_2 , гидроксид натрия переходит в карбонат, и комплексы железа(III) разрушаются, превращаясь в окрашенный гидроксид железа(III), что придает светло-желтую окраску всему реактиву. Тем не менее, могло оказаться так, что в твердом окрашенном препарате часть железа находилась в форме комплексов, однако, когда химик растворил образец в воде, все железо перешло в нерастворимый в воде гидроксид, так как раствор оказался слишком разбавленным. Простой расчет подтверждает это.

Пусть смесь на 100 % состоит из NaOH. Даже в этом случае концентрация гидроксида натрия в растворе объемом 100 мл составит $C(\text{NaOH}) = 1 / 40 / 0,1 = 0,25$ М. Эта концентрация в четыре раза ниже той, при которой возможно образование каких-либо заметных количеств гидроксо-комплексов железа(III).

Твердый гидроксид натрия, а также его концентрированные растворы не хранят в стеклянной посуде, так как NaOH взаимодействует со стеклом. Упрощенно, этот процесс можно представить, как реакцию щелочи и оксида кремния с образованием водорастворимого силиката:



Система оценивания

- | | | |
|----------|---|--------------------|
| 1 | Обнаружение основных компонентов содержимого пакета (NaOH, Fe – в любой форме, Na ₂ CO ₃) по 1 баллу, определение массовых долей железа и карбоната натрия по 1 баллу, определение 6 веществ А – Е по 1 баллу, структурные формулы изомеров Г по 0,5 балла | 12 баллов |
| 2 | Уравнения реакций 1 – 7 по 1,5 балла | 10,5 баллов |
| 3 | Объяснение различия цветов содержимого пакетов – 1 балл, объяснение причины того, что NaOH не хранят в стеклянной посуде – 0,5 балла, уравнение реакции NaOH с оксидом кремния – 1 балл. | 2,5 балла |

ИТОГО: 25 баллов

Решение задачи 6

автор: В. Д. Долженко

Металлы А, Б и В растворяются в воде, значит это могут быть Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba. Выделяющийся газ К – это водород.

Неактивный металл Г растворяется в азотной кислоте, вероятно, с образованием нитрата, при добавлении к которому иодида калия выпадает осадок Е иодида металла желтого цвета. Это дает основание предполагать, что металл Г – это Ag или Pb.

В процессе электролиза происходит растворение катода, т. е. металл Г восстанавливается, переходя в раствор, и осаждается на аноде, окисляясь. Равенство изменений масс катода и анода говорит об отсутствии других процессов. При восстановлении металл Г переходит в анионную форму.¹

По уравнению Фарадея:
$$\frac{M}{z} = \frac{mF}{It} = \frac{0,7306 \text{ г} \cdot 96485 \frac{\text{Кл}}{\text{моль}}}{0,0035 \text{ А} \cdot (12 \cdot 3600) \text{ с}} = 466,22$$

Столь значительное отношение молярной массы к заряду иона может объясняться тем, что в состав аниона входит несколько атомов Γ_n^- , например,

$$n = \frac{466,22}{207,2} = 2,25 \text{ в случае Pb и } n = \frac{466,22}{107,868} = 4,32 \text{ в случае Ag.}$$

Соединение З имеет в своем составе только В и Г. Логично предположить, что для его синтеза использовали стехиометрическую смесь. Согласно условию задачи Ж и З имеют одинаковое соотношение металлов, значит состав Ж и З может быть выражен формулами $M^I(\Gamma_n)$ или $M^{II}(\Gamma_{2n})$.

$$M(M^I) = \frac{M(\Gamma) \cdot n}{m(\Gamma)} \cdot m(B) = \frac{466,22}{m(\Gamma)} \cdot m(B) = \frac{466,22}{2,27} \cdot 0,19 = 39,02 \frac{\text{г}}{\text{моль}},$$

что соответствует калию

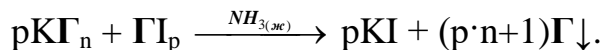
¹ F.H. Smyth//J. Am. Chem. Soc., V.39, pp 1299–1312 (1917) DOI: 10.1021/ja02252a001

$$M(M^{II}) = 2 \frac{M(\Gamma) \cdot n}{m(\Gamma)} \cdot m(B) = \frac{932,44}{m(\Gamma)} \cdot m(B) = \frac{932,44}{2,27} \cdot 0,19 = 78,05 \frac{\text{г}}{\text{моль}},$$

таких металлов не существует.

Таким образом, вещество **З** имеет состав $K\Gamma_n$.

При взаимодействии **З** с иодидом Γ выделяется металл:



$$\frac{(M(\Gamma) \cdot n + M(K)) \cdot p}{(p \cdot n + 1) \cdot M(\Gamma)} = \frac{m(K\Gamma_n)}{m(\Gamma)}, \quad n = 466,22 / M(\Gamma)$$

$$\frac{m(K\Gamma_n)}{m(\Gamma)} = \frac{(466,22 + 39,0983) \cdot p}{\left(p \frac{466,22}{M(\Gamma)} + 1\right) \cdot M(\Gamma)} = \frac{505,32 \cdot p}{p \cdot 466,22 + M(\Gamma)}, \quad \text{следовательно}$$

$$M(\Gamma) = \frac{m(\Gamma) \cdot 505,32}{m(K\Gamma_n)} p - 466,22 \cdot p = \left(\frac{0,150 \cdot 505,32}{0,133} - 466,22 \right) \cdot p = 103,69 \cdot p$$

При $p = 1$ $M(\Gamma) = 103,69 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$, при $p = 2$ $M(\Gamma) = 207,38 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$, при $p = 3$ $M(\Gamma) > 300 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$

Только $p = 2$ дает разумное значение $M(\Gamma)$, т. е. Γ – свинец, E – иодид свинца PbI_2 , D – $Pb(NO_3)_2$

В задании требуется указать состав аниона, из чего следует, что во всех соединениях он одинаковый. Так как состав аниона не может быть дробным, число 2,25 необходимо умножить на 4, и анион будет иметь состав Pb_9^{4-} , тогда веществу **З** будет отвечать формула K_4Pb_9 .

Так как в соединениях **З**, **И** одинаковые анионы и мольные отношения металлов, металл **Б** – это Li, Na, Rb или Cs.

При взаимодействии 0,5г **З** с водой выделяется $\frac{11,08 \text{ мл} \cdot 10^{-3}}{22,4 \frac{\text{л}}{\text{моль}}} = 4,95 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$ водорода. Так как состав **З** известен

$\nu(K_4Pb_9) = \frac{0,5\text{г}}{2021,2 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 2,47 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$, что позволяет записать уравнение реакции:



Согласно условию мольное отношение металлов в **З** и **Ж** одинаковы, значит

$$\nu(\text{Ж}) = \frac{1}{2} \nu(H_2) = \frac{1}{2} \frac{11,45 \text{ мл} \cdot 10^{-3}}{22,4 \frac{\text{л}}{\text{моль}}} = 2,56 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \Rightarrow M(\text{Ж}) = 1956,3 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \Rightarrow$$

$$M(\text{А}) = (M(\text{Ж}) - 207,2 \cdot 9) / 4 = 22,9 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \Rightarrow \text{А} - \text{натрий}$$

Аналогично находим:

$$\nu(\text{И}) = \frac{1}{2} \nu(H_2) = \frac{1}{2} \frac{10,27 \text{ мл} \cdot 10^{-3}}{22,4 \frac{\text{л}}{\text{моль}}} = 2,29 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \Rightarrow M(\text{И}) = 2181,1 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

согласно условию задачи соединение **И** теряет массу в вакууме, это дает

основание предполагать наличие аммиака в составе этого соединения: $B_4Pb_9 \cdot qNH_3$. Потеря массы составляет 13,25%, что соответствует $q = \frac{2181,1 \cdot 0,1325}{17} \approx 17$ молекулам аммиака.

$M(B) \cdot 4 = 2181,1 - 207,2 \cdot 9 - 17 \cdot 17 = 27,3 \frac{г}{моль} = > M(B) = 6,8 \frac{г}{моль}$, что соответствует литию.

1–2. Вещества А–К:

Шифр	В-во	Шифр	В-во
А	Na	Е	PbI ₂
Б	Li	Ж	Na ₄ Pb ₉
В	К	З	K ₄ Pb ₉
Г	Pb	И	[Li(NH ₃) ₄] ₄ {Pb ₉ }·NH ₃
Д	Pb(NO ₃) ₂	К	H ₂

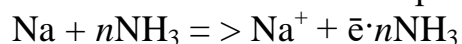
3. Уравнения реакций:

- $2Li + 2H_2O = > 2LiOH + H_2$,
реакции Na и K с водой аналогичны
- $3Pb + 8HNO_3 = > 3Pb(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$
- $Pb(NO_3)_2 + 2KI = > 2KNO_3 + PbI_2 \downarrow$
- $4Li + 9Pb + 17NH_3 = > [Li(NH_3)_4]_4\{Pb_9\} \cdot NH_3$
- $K_4Pb_9 + 2PbI_2 \xrightarrow{NH_3(ж)} 4KI + 11Pb \downarrow$
- $K_4Pb_9 + 4H_2O \rightarrow 4KOH + 9Pb \downarrow + 2H_2 \uparrow$

4. Соединение **З**, как ранее было показано, имеет состав K₄Pb₉, катион K⁺, анион **Pb**₉⁴⁻. Интересно, что в структуре присутствует два типа анионов, имеющих одинаковый состав²(рисунок смотри ниже).

Для лития характерно координационное число 4, поэтому состав катиона [Li(NH₃)₄]⁺, а общий состав соединения **И** может быть выражен формулой: [Li(NH₃)₄]₄{Pb₉}·NH₃.³ На рисунке (см. ниже) изображена структура этого соединения и строение аниона, атомы водорода изображены только у молекулы аммиака не координированной к катиону лития.

5. При растворении щелочных металлов в аммиаке образуются катионы щелочных металлов и сольватированный электрон:

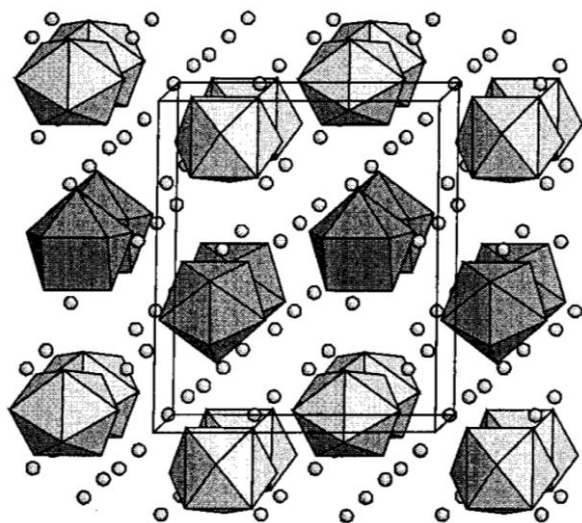
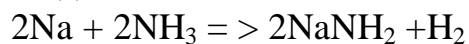


² V. Queneau, S.C. Sevov // Inorg. Chem., V.37, pp.1358–1360 (1998).

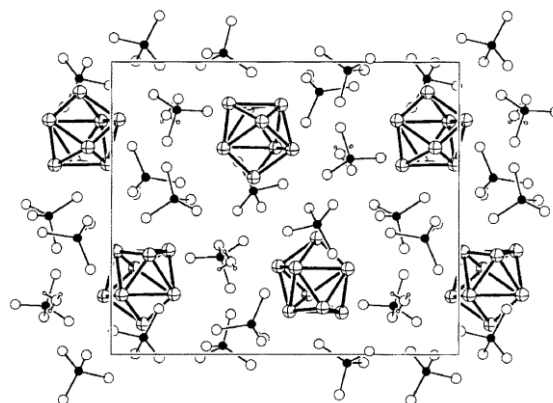
DOI:10.1021/ic971225m

³ N. Korber, A. Fleischmann // J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2001, 383–385 DOI: 10.1039/b008123j

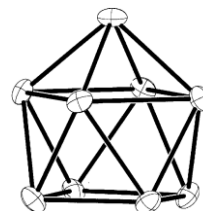
Синюю окраску раствору придает именно сольватированный электрон.
 Медленно металлы вытесняют водород:



Структура K_4Pb_9



Структура $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Pb}_9] \cdot \text{NH}_3$



Строение аниона

Система оценивания

- | | | |
|---|--|-----------------|
| 1 | Обоснованный состав А – И по 1 балл | 9 баллов |
| 2 | Расчеты Ж, З, И по 1 баллу | 3 балла |
| 3 | Уравнения реакций по 1 баллу | 6 баллов |
| 4 | Состав катиона и аниона З по 1 баллу | 5 балла |
| | Состав катиона и аниона И по 1,5 балла | |
| 5 | Взаимодействие металлов А, Б и В с жидким аммиаком – 1 балл | 2 балла |
| | объяснение окраски – 1 балл | |

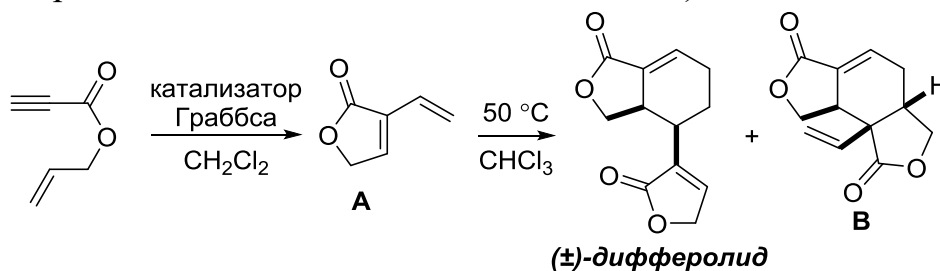
ИТОГО: 25 баллов

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

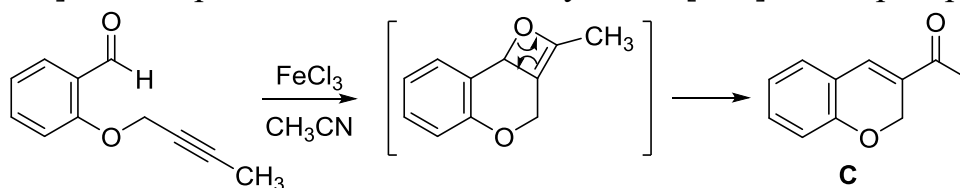
Решение задачи 1

автор И.В. Трушков

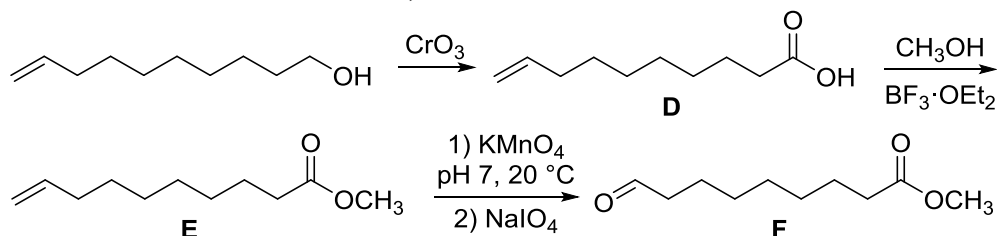
1. Дифферолид и соединение **B** являются димерами **A**. Структура дифферолида позволяет предположить, что это продукт димеризации по реакции Дильса–Альдера. То есть **A** – 3-винилфуран-2(5*H*)-он. Эта структура согласуется и с приведенным механизмом реакции метатезиса. Поскольку **A** – 1,3-диен, в реакции Дильса–Альдера в качестве диенофила может участвовать либо одна, либо другая связь C=C; при этом образуются два структурных изомера. (Стереохимия соединения **B** не оценивается).



2. Как отмечалось в условии реакции метатезиса можно описать как процесс [2+2]-циклоприсоединения с последующей [2+2]-циклореверсией.

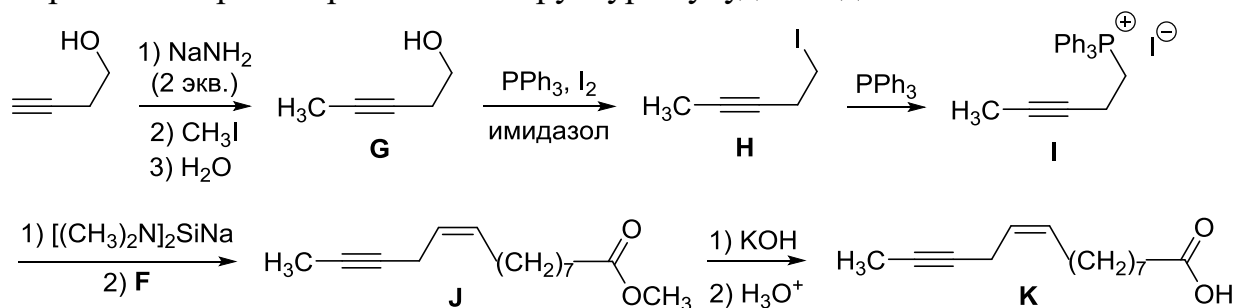


3. Первая стадия – окисление спиртовой группы, которое может приводить к образованию либо альдегида, либо кислоты. Чтобы сделать выбор, рассмотрим последующие превращения. Исходный спирт и соединение **F** содержат по 10 атомов углерода. При этом **F** имеет две степени ненасыщенности и три атома кислорода. **F** образуется в результате дигидроксилирования C=C связи по Вагнеру с последующим расщеплением диола с образованием альдегида и отщеплением CH₂O. Таким образом, на первой стадии образовалась деценовая кислота **D**, а соединение **F** содержит альдегидную и сложноэфирную группу (превращение **D** в **E** – реакция этерификации кислоты метанолом).

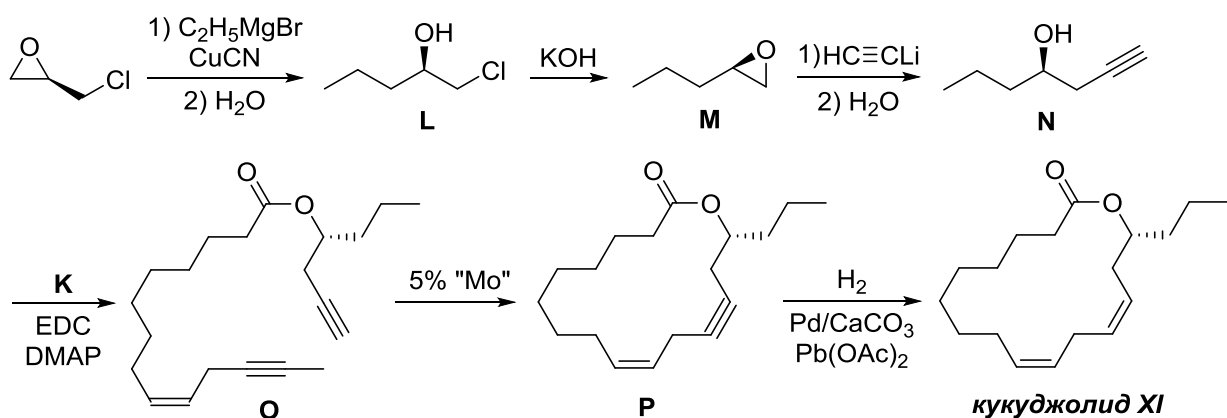


При действии на бут-3-ин-1-ол сильного основания вначале депротонируется спиртовая группа, а второй эквивалент основания депротонирует ацетиленовый фрагмент. Поскольку анион ацетилена гораздо более реакционноспособен, чем алколят-ион, именно первый реагирует с

метилюидом, образуя после нейтрализации пент-3-ин-1-ол **G**. Соединение **G** имеет формулу C_5H_8O и содержит 71.4 % углерода. При взаимодействии с системой PPh_3/I_2 в присутствии имидазола оно превращается в соединение **H**, которое содержит только 30.9 % углерода. Даже не зная этой реакции, можно сделать вывод, что на этой стадии в молекулу вводится иод, так как только в этом случае содержание углерода может столь сильно уменьшиться. Действительно, содержание углерода в **H** соответствует формуле C_5H_7I , то есть группа OH замещается на атом иода. Взаимодействие алкилиодидов с трифенилфосфином – типичная реакция нуклеофильного замещения, в которой иодид-ион – уходящая группа, а трифенилфосфин – нуклеофил. В результате образуется фосфониевая соль **I**, которая при депротонировании сильным основанием образует илид фосфора, вступающий в реакцию Виттига с альдегидной группой в **F** с образованием *цис*-алкена **J** (вывод, что образуется именно *Z*-алкен, следует также из структуры конечного продукта). Наконец, гидролиз сложного эфира **J** даёт соответствующую кислоту **K**, фрагмент которой ясно просматривается в структуре кукуджолида **XI**.



Последняя стадия синтеза кукуджолида **XI** – селективное восстановление связи $C \equiv C$ в цикле, образовавшейся в результате метатезиса алкинов, в *цис*-алкен. Этот вывод позволяет нам, с одной стороны, написать структурную формулу соединения **P**, а с другой – понять, что происходит на оставшихся стадиях приведенной схемы. Ясно, что соединение **O** – сложный эфир, образовавшийся при взаимодействии кислоты **K** со спиртом **N** (система EDC/DMAP обеспечивает протекание реакции конденсации кислот с нуклеофильными партнерами). При этом спирт **N** должен быть вторичным и оптически активным, один заместитель – пропильная группа, другой – фрагмент $-\text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CR}$, участвующий в реакции метатезиса. Действительно, взаимодействие эпихлоргидрина с нуклеофильным этилмедным реагентом приводит к раскрытию трехчленного цикла с образованием 1-хлорпентан-2-ола **L**. При действии основания **L** превращается в соединение с формулой $C_5H_{10}O$, которое далее реагирует со следующим нуклеофильным агентом, образуя целевой вторичный спирт. Логично предположить, что основание депротонирует спиртовую группу в **L**, что ведет к внутримолекулярному нуклеофильному замещению хлора с образованием нового эпоксида **M**, реакция которого с ацетиленид-ионом даёт вторичный спирт **N**. Приведенная молекулярная формула **O** подтверждает сделанные выводы.



4. Хиральный центр в кукуджолиде XI имеет *R*-конфигурацию.

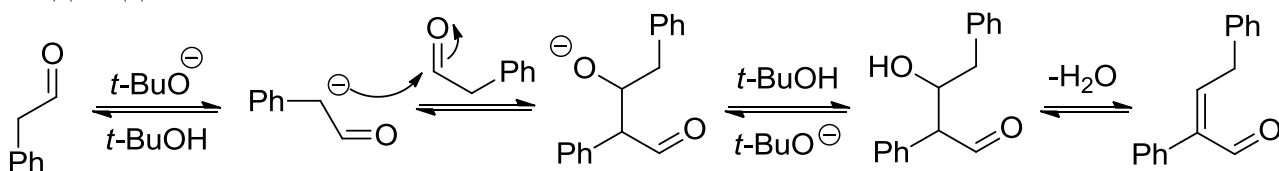
Система оценивания:

- | | |
|---|-------------------|
| 1. Структурные формулы A и B – по 1.5 балла | 3 балла |
| 2. Структурная формула C – 1.5 балла. | 1.5 балла |
| 3. Структурные формулы D–P – по 1.5 балла | 19.5 балла |
| 4. Абсолютная конфигурация хирального центра | 1 балл |
| ИТОГО: 25 баллов | |

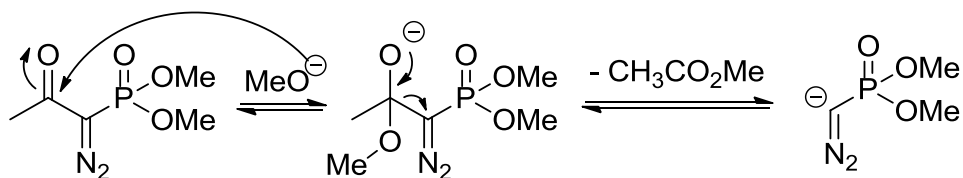
Решение задачи 2

автор: **О. Г. Сальников**

1. Использование сильного основания может приводить, например, к протеканию реакцию альдольно–кратоновой конденсации фенилуксусного альдегида:

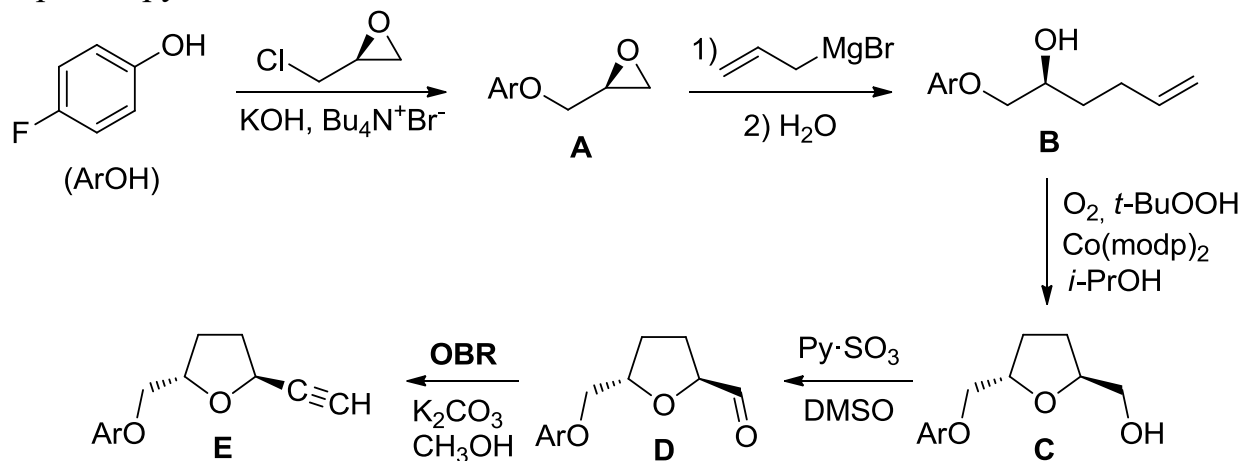


2. Механизм этого процесса довольно прост; его можно сравнить с ретро–конденсацией Кляйзена (расщепление ацетоуксусного эфира при действии оснований):

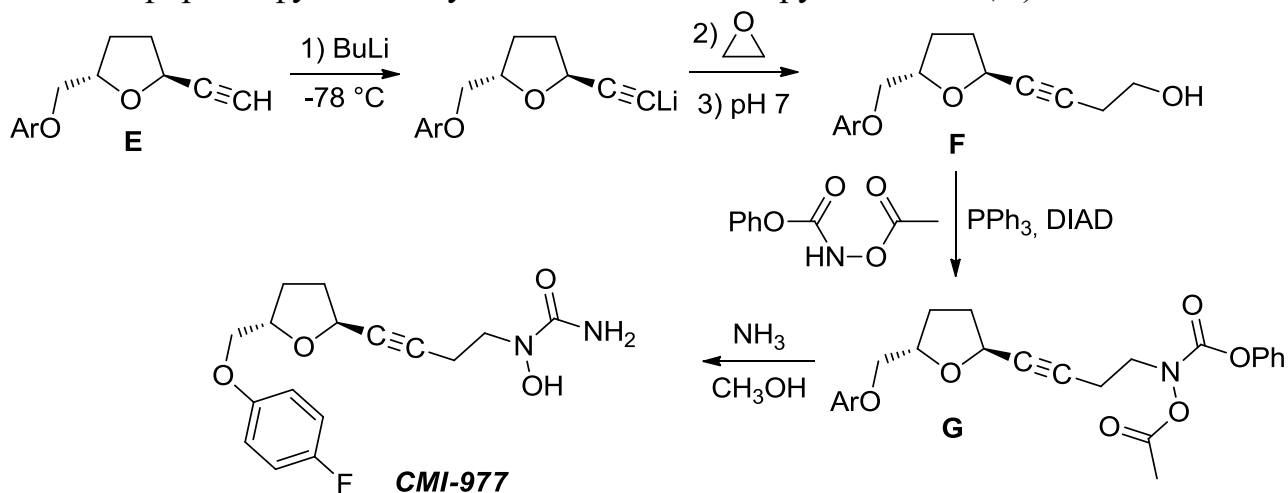


3. Первые две стадии синтеза довольно просты. Вначале *para*-фторфенол (обозначим его как ArOH) алкилируется эпихлоргидрином с образованием соединения **A**. Далее оксирановый цикл раскрывается при действии аллилмагниийбромида, при этом образуется вещество **B**. Следующая стадия синтеза нетривиальна. Чтобы понять, что произошло на этой стадии, надо проанализировать дальнейшие превращения. Соединение **D**, содержащее на 2 атома водорода меньше, чем **C**, реагирует с реагентом Охирь–Бестманна, то есть содержит альдегидную группу, которая в ходе реакции превращается в

терминальный ацетилен. Продукт **СМІ-977** содержит фрагмент ацетилена, связанный с тетрагидрофурановым циклом. Можно предположить, что этот фрагмент присутствует и в **D**, а **C** – соответствующий спирт, окисление которого диметилсульфоксидом дает альдегид **D**. Действительно, молекулярные формулы **C** и **D** согласуются с этим предположением. Соединение **C** образуется в результате окисления $C=C$ связи и циклизации с участием имеющейся гидроксигруппы.

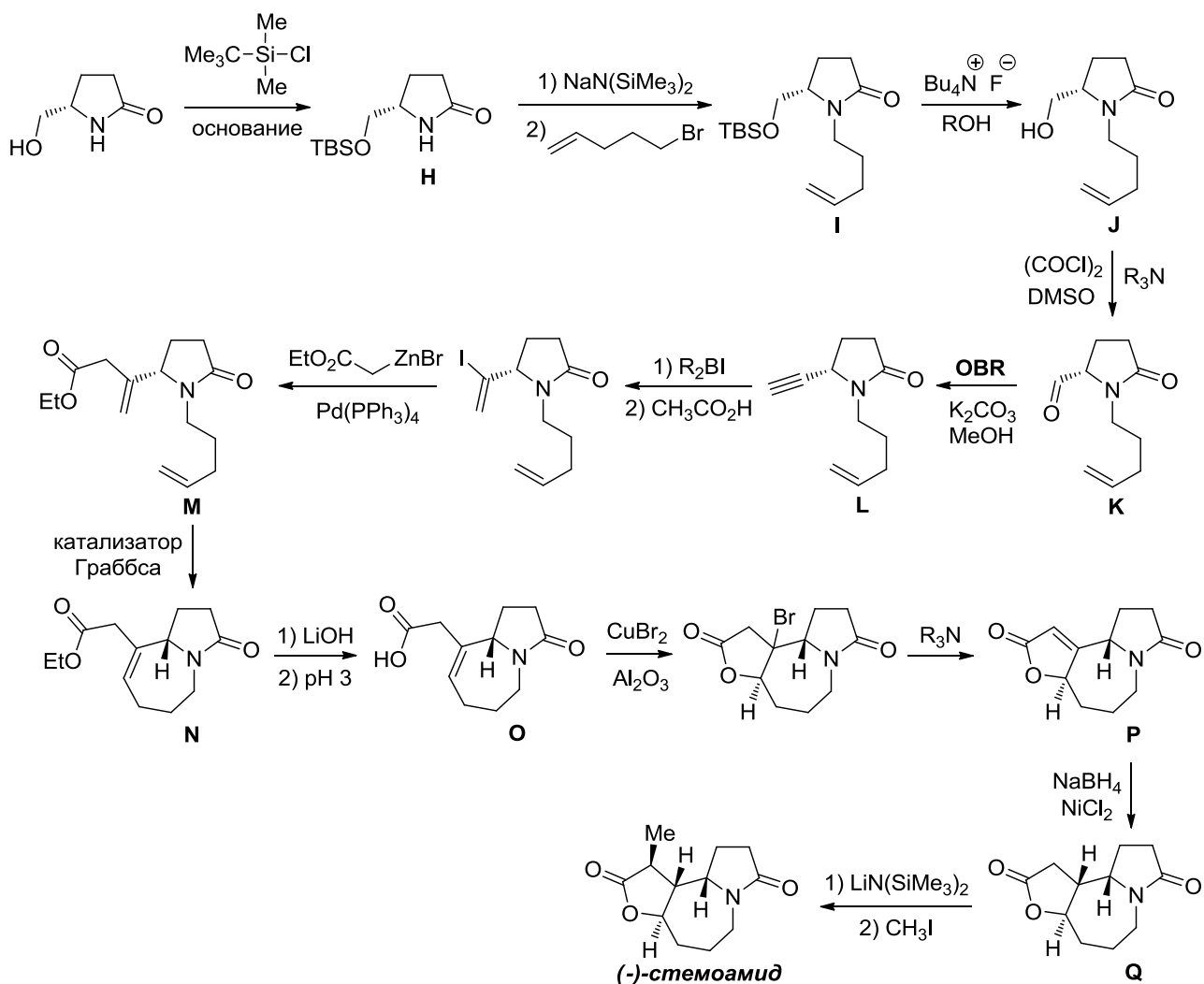


Бутиллитий депротонирует терминальный ацетилен **E**, а образовавшийся при этом анион нуклеофильно раскрывает этиленоксид с образованием спирта **F**. Взаимодействие **F** с фенилацетоксикарбаматом по реакции Мицунобу приводит к соединению **G**. Структуру его можно определить, не зная этой реакции. Молекулярная формула **G** показывает, что спиртовая функция в **F** замещается на фрагмент MeC(O)O-N-C(O)OPh , что подтверждается структурой продукта **СМІ-977**, который образуется в результате деацетилирования сложноэфирной функции и удаления защитной группы PhOC(O) с атома азота.



4. На первой стадии происходит защита гидроксильной группы с помощью *трет*-бутилдиметилсилилхлорида. Образующееся при этом соединение **H** депротонируется под действием сильного основания гексаметилдисилазида натрия (NaNHDS) по атому азота амидной группы,

поскольку именно там находится наиболее кислый протон. Образующийся анион алкилируется 5-бромпентеном-1. Далее происходит снятие силильной защиты с помощью фторида тетрабутиламмония. На образующееся при этом соединение **J** действуют оксалилхлоридом и DMSO. Даже если не знать о существовании этой реакции (окисления по Сверну), аналогичной, кстати, окислению, использовавшемуся в первой схеме, можно догадаться, что происходит окисление гидроксильной группы, поскольку для осуществления следующей стадии (реакции Сейферта–Гилберта) необходимо наличие альдегидной группы. Молекулярная формула **K** подтверждает этот вывод. Образовавшийся ацетилен **L** присоединяет иодборан R_2BI . Бораны присоединяются к алкинам таким образом, что электроположительный атом бора связывается с наименее замещённым атомом углерода. После обработки уксусной кислотой группа R_2B замещается на атом водорода. Структура этого соединения открыта на схеме. Далее происходит реакция кросс-сочетания с цинкорганическим соединением и реакция метатезиса алкенов с образованием семичленного цикла, о чём несложно догадаться участникам, внимательно разбиравшим комплект заданий Заключительного этапа Всероссийской олимпиады школьников прошлого года. На следующей стадии происходит щелочной гидролиз сложного эфира с образованием карбоновой кислоты после подкисления. При действии $CuBr_2/Al_2O_3$ происходит бромлактонизация, продукт которой подвергается элиминированию HBr при действии триэтиламина. Полученное вещество $C_{11}H_{13}NO_3$ восстанавливают боргидридом натрия в присутствии хлорида никеля, депротонируют гексаметилдисилазидом лития ($LiHMDS$) и алкилируют с помощью метилиодида, получая (–)-стеомамид. Дополнительные подсказки – молекулярная формула **N**, наличие в **O** двух циклов, а в **P** – трех. Поскольку превращение **N** в **O** – реакция гидролиза, **O** не может содержать фрагмент лактона, а значит содержит исходный пятичленный цикл, конденсированный с семичленным циклом. По молекулярным формулам открытого интермедиата, $BrZnCH_2CO_2C_2H_5$ и соединения **N** можно определить, что образование семичленного цикла в **N** происходит с отщеплением двух атомов углерода.



Структуру ряда соединений можно определить и иным образом. (-)-Стемоамид содержит метильную группу, которая, очевидно, была введена в молекулу на последней стадии. Значит, **Q** – производное стемоамида, не содержащее эту метильную группу. Тогда молекулярная формула **Q** отличается от формулы **P** на два атома водорода. Это результат восстановления **P** боргидридом натрия в присутствии соли никеля. При этом сложноэфирная и амидная группы в молекуле сохраняются. Логично предположить, что произошло восстановление $\text{C}=\text{C}$ связи, но простые алкены при действии NaBH_4 не восстанавливаются. То есть $\text{C}=\text{C}$ связь должна быть активирована, например, сопряжением с полярной группой $\text{C}=\text{O}$. Поскольку превращение **O** в **P** приводит к образованию нового цикла, то можно сделать логичный вывод, что $\text{C}=\text{C}$ связь в **P** присутствует именно в этом цикле. Таким образом можно вывести структуру **P**. Возможны и другие рассуждения, позволяющие определить структуры зашифрованных соединений.

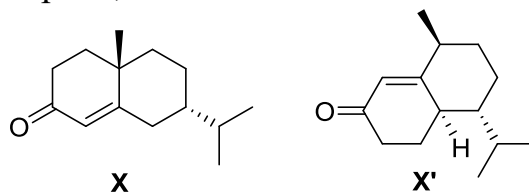
Система оценивания:

- | | |
|---|------------------|
| 1. Структурная формула продукта – 1.5 балла | 1.5 балла |
| 2. Механизм – 1.5 балла. | 1.5 балла |
| 3. Структурные формулы А–G – по 1 баллу. | 7 баллов |
| 4. Структурные формулы Н–Q – по 1.5 балла. | 15 баллов |
| ИТОГО: | 25 баллов |

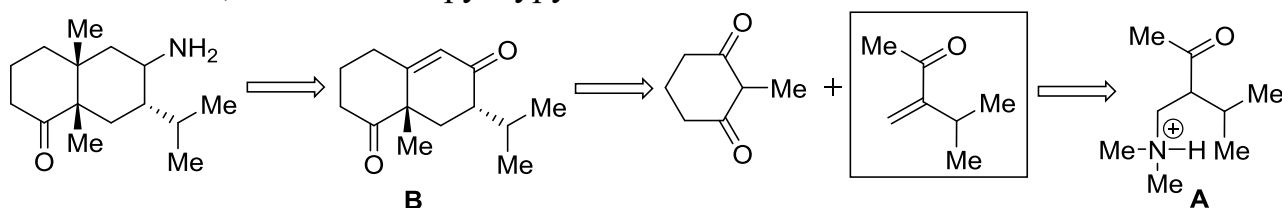
Решение задачи 3

автор: А. М. Зима

1. Продуктами реакции между ментоном и винилметилкетонem могут быть два изомерных соединения. Чтобы установить структуру **X**, нужно воспользоваться подсказкой о наличии четвертичного атома углерода в **X**, так как **X'** таких атомов не содержит. Нужно отметить, что **X** является продуктом термодинамического контроля, а **X'** – кинетического.



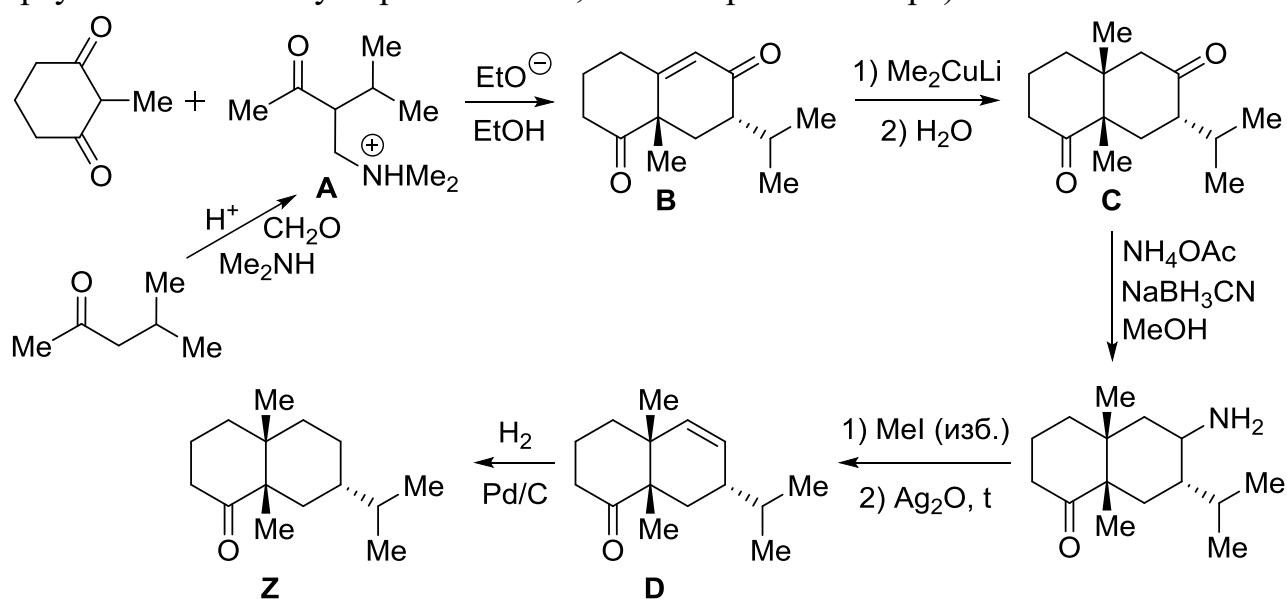
2. Нетрудно догадаться, что вторая стадия представляет собой аннелирование по Робинсону. В таком случае, на первой стадии по реакции Манниха происходит получение аммонийной соли **A**, из которой в свою очередь при действии основания генерируется α,β -ненасыщенный кетон. Соль **A** может образоваться в результате аминометилирования исходного кетона либо по метильной, либо по метиленовой группе. Чтобы определить направление метилирования, надо обратиться к структуре интермедиата, приведенного на схеме. Учитывая схему аннелирования по Робинсону, приведенную в условии задачи, можно определить структуру предшественника этого интермедиата, соединения **B**, а значит и структуру соли **A**.



Обработка **B** диметилкупратом лития приводит к присоединению метильной группы по β -атому углерода фрагмента ненасыщенного кетона (присоединение по Михаэлю) с образованием **C**. На положение метильной группы в **C** также указывает приведенная в задаче структурная формула соединения с аминогруппой. На следующей стадии происходит селективная функционализация одной из карбонильных групп. Взаимодействие кетогрупп с ацетатом аммония с образованием имина является обратимым. Цианоборгидрид натрия избирательно восстанавливает стерически менее затрудненную иминогруппу, а вторая подвергается гидролизу. Знание этой реакции необязательно для ответа, так как структура продукта приведена в условии. Эта

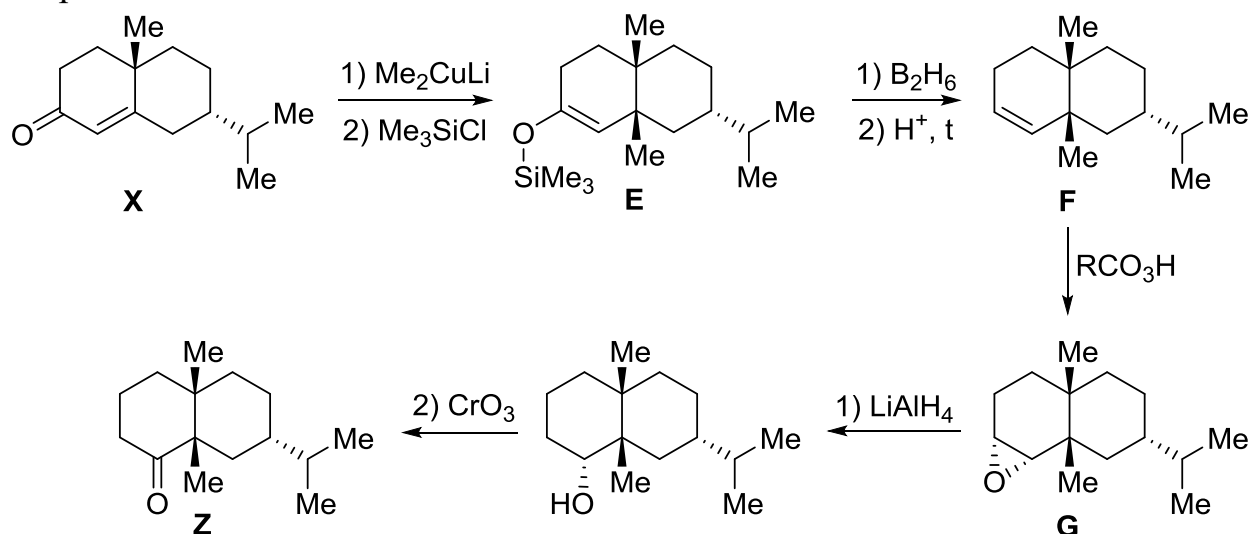
структура позволяет также однозначно указывать конфигурацию хиральных центров **B** и **C**.

При действии на открытый интермедиат избытка метилиодида образуется тетраалкиламмониевая соль, нагревание которой с оксидом серебра вызывает элиминирование по Гофману с образованием связи $C = C$. Направление реакции элиминирования подчиняется правилу Гофмана, согласно которому образуется менее замещенный при двойной связи алкен. Последующее гидрирование дает валеранон, содержащий три хиральных центра. Последняя информация показывает, что в условиях реакции связь $C = O$ не восстанавливается. Поскольку последние два превращения не затрагивают хиральные центры, их конфигурация сохраняется. (Образование **Z** из **X** подтверждает, что стереоцентр при изопропильной группе сохраняется, что может служить дополнительным аргументом в пользу образования **D**, а не его региоизомера).



Другая часть схемы стартует с соединения **X**, строение которого было установлено ранее. Поскольку стереохимия **Z** известна из другой ветви цепочки, основываясь на этой информации можно уточнить конфигурацию хирального центра при метильной группе в **X**. Первая стадия превращения из **X** в **E** аналогична превращению **B** в **C** (присоединение диметилкупрата лития к сопряженной системе по Михаэлю), вторая представляет собой *O*-силилирование образующегося енолята, что подтверждается молекулярной формулой **E**. Сравнение молекулярных формул **E** и **F** показывает, что на этой стадии фрагмент $(CH_3)_3SiO$ замещается на атом водорода. Это можно объяснить тем, что присоединение диборана по связи $C = C$ с последующим протолизом приводит к восстановлению связи $C = C$, но кроме того при действии кислоты происходит отщепление Me_3SiOH . Эпоксидирование **F** по Прилежаеву дает **G** (атака надкислотой происходит с менее затрудненной стороны; стереохимия образующихся центров, однако, не оценивается). При действии алюмогидрида лития эпоксид превращается в спирт, окисление которого дает **Z**. Положение спиртовой группы в интермедиате и, соответственно, положение $C = C$ связи в **F**

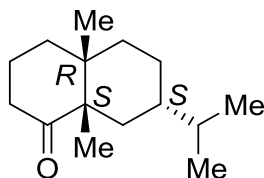
и эпоксидной функции в **G** однозначно выводится из структуры открытого интермедиата.



3. Найдем массу действующего вещества в настойке для 20 и 30 капель препарата.

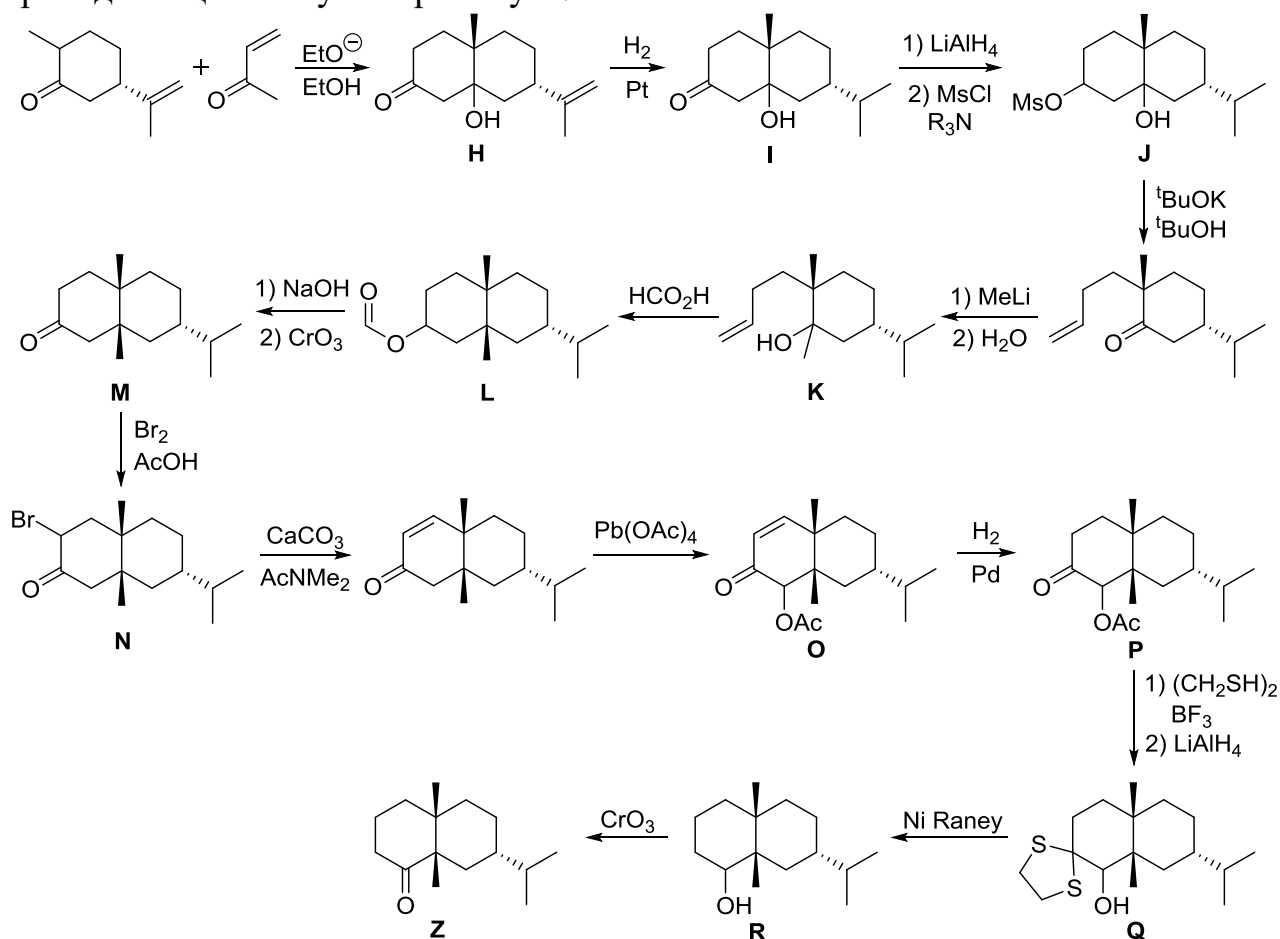
$m_{20} = 20V\rho\omega = 20 \cdot 0.02 \cdot 0.920 \cdot 0.0557 = 0.0205$ г, $m_{30} = 0.0307$ г. При приеме 20 капель 3 раза в сутки ежедневная доза равна 0.0615 г, а 4 раза в сутки – 0.082 г. При приеме 30 капель 3 раза в сутки ежедневная доза равна 0.0921 г, а 4 раза в сутки – 0.123 г. В таком случае, количество таблеток валерианы должно быть от 3 до 6 в сутки (принимается также ответ 1–2 таблетки 3–4 раза в день).

4. Конфигурация трех хиральных центров соединения **Z** показана ниже.



5. Первая стадия в схеме является аналогом аннелирования по Робинсону, но из молекулярной формулы для **I** видно, что альдольная конденсация не сопровождается отщеплением воды. При этом в **H** присутствует только одна двойная связь изопрпенильного фрагмента. Именно она гидрируется при образовании **I**. При действии LiAlH_4 восстанавливается карбонильная группа, продуктом является диол. Поскольку **J** содержит только один атом серы, из двух спиртовых групп в реакцию с MsCl вступает только одна. Вторичная спиртовая группа реагирует намного эффективнее, чем третичная. Структура следующего соединения позволяет подтвердить этот вывод. Присоединение метиллития к карбонильной группе этого соединения приводит к образованию третичного спирта **K**. Под действием кислоты происходит протонирование гидроксильной группы **K**; последующее отщепление молекулы воды приводит к третичному карбокатиону, который атакует по связи $\text{C}=\text{C}$, что приводит к образованию второго шестичленного цикла. Конечный продукт этой последовательности превращений представляет собой сложный эфир муравьиной кислоты **L**. Щелочной гидролиз **L** и окисление гидроксильной группы дают кетон **M**. Под действием раствора брома в уксусной кислоте происходит монобromирование

М в α -положение к карбонильной группе. Направление реакции однозначно следует из структуры второго открытого интермедиата в приведенной схеме. Судя по молекулярной формуле соединения **О**, далее в этот интермедиат происходит введение фрагмента $C_2H_2O_2$ (замена атома водорода на группу CH_3CO_2 , поскольку в условии сказано, что эта стадия является ацетоксилированием). Наиболее подвижным атомом водорода является атом в α -положении к карбонильной группе. Действительно, это направление ацетоксилирования подтверждается структурой продукта **З**. Сравнение молекулярных формул **О** и **Р** показывает, что происходит присоединение одной молекулы водорода, что соответствует гидрированию двойной связи. На первой стадии превращения **Р** в **Q** происходит образование тиокетала. Алюмогидрид лития восстанавливает сложноэфирную группу до гидроксильной. Десульфуризация тиокетала под действием никеля Ренея приводит к превращению исходной карбонильной группы кетона в CH_2 -группу в мягких условиях. На последней стадии окисление OH -группы до карбонильной приводит к целевому валеранону **З**.



Система оценивания:

- | | |
|--|-------------------------|
| 1. Структурная формула X – 2 балла | 2 балла |
| 2. Структурные формулы A–G – по 1 баллу,
структурная формула Z – 2 балла. | 9 баллов |
| 3. Расчет рекомендуемой суточной дозы – 1 балл.
Число таблеток, соответствующее этой норме – 0.5 балла. | 1.5 балла |
| 4. Три стереоцентра по 0.5 балла. | 1.5 балла |
| 5. Структурные формулы H–R – по 1 баллу. | 11 баллов |
| | ИТОГО: 25 баллов |

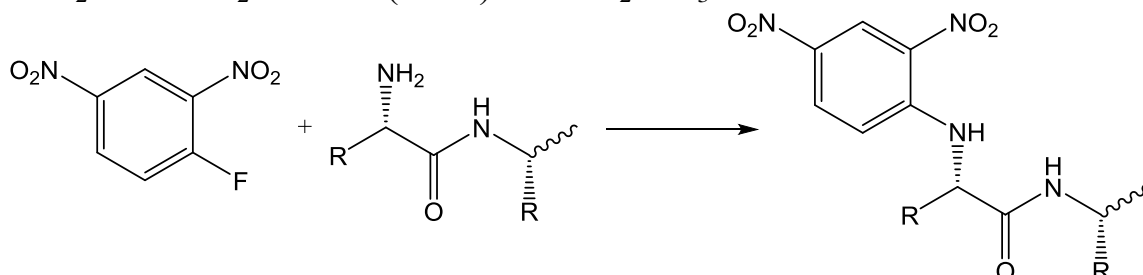
ХИМИЯ И ЖИЗНЬ

Решение задачи 1

автор: И. А. Седов



2.



3. Уберем из таблицы те пептиды, которые могут быть частью известного фрагмента **Gly-Ile-Val-Glu-Glu** и рассмотрим остаток Val, который помимо этого фрагмента встречается только 1 раз.

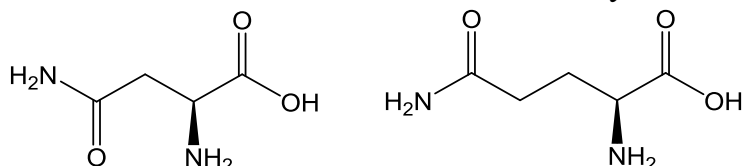
Опыт 1	Опыт 2
Glu [Cys, Asp, Tyr]	Glu [Cys, Ala]
Leu [Cys, Asp, Glu, Tyr]	Asp [Cys, Tyr]
Leu-Glu	Asp [Cys, Asp, Tyr]
Tyr [Glu, Leu]	Tyr-Cys
Ser-Leu	Gly [Cys, Glu, Val, Ile]
Cys-Cys	Asp-Tyr
Gly [Cys, Glu, Ser, Ala, Val, Leu, Ile]	Glu [Asp, Tyr]
Cys [Cys, Ala]	Tyr-Glu
Cys-Ala	Ser [Tyr, Leu]
Val-Cys	Cys-Asp
Ser-Val	Leu [Glu, Tyr]
Glu-Cys	Ser [Glu, Tyr, Leu]

Из наличия пептидов Ser-Val и Val-Cys следует, что в цепи А есть фрагмент **Ser-Val-Cys (2 балла)**. Второй Ser входит в состав Ser-Leu. Поскольку есть пептид Ser [Tyr, Leu], то это часть фрагмента Ser-Leu-Tyr. Далее, другой Leu входит в состав Tyr [Glu, Leu]. При этом Tyr может быть из того же фрагмента Ser-Leu-Tyr, либо из другой части цепи. Во втором случае он должен быть связан с Asp: Asp-Tyr [Glu, Leu], а другой Tyr с Cys: Ser-Leu-Tyr-Cys, но тогда не могло получиться пептида Leu [Glu, Tyr]. Значит, имеются фрагменты с тирозином **Ser-Leu-Tyr [Glu, Leu] (3 балла)** (со связью Tyr-Glu) и Asp-Tyr-Cys. По присутствию пептидов Glu [Asp, Tyr], Asp [Cys, Asp, Tyr] и Cys-Asp можно расширить второй фрагмент до **Glu-Asp-Tyr-Cys-Asp (4 балла)**. Мы нашли 4 фрагмента, части которых отмечены жирным шрифтом в таблице выше.

Поскольку один из Leu должен быть связан с Glu и есть пептид Leu [Cys, Asp, Glu, Tyr], то фрагменты Ser-Leu-Tyr [Glu, Leu] и Glu-Asp-Tyr-Cys-Asp могут быть связаны в один **Ser-Leu-Tyr-Glu-Leu-Glu-Asp-Tyr-Cys-Asp (2 балла)**. Остаются вне фрагментов остатки Cys, Ala и Glu, которые, очевидно,

соединяются с начальным фрагментом: **Gly-Ile-Val-Glu-Glu-Cys-Cys-Ala (3 балла)**. Наличие Gly [Cys, Glu, Ser, Ala, Val, Leu, Ile] говорит о том, что за ними идет фрагмент Ser-Val-Cys. Окончательная первичная структура **Gly-Ile-Val-Glu-Glu-Cys-Cys-Ala-Ser-Val-Cys-Ser-Leu-Tyr-Glu-Leu-Glu-Asp-Tyr-Cys-Asp (5 баллов)**.

4. Аспарагин (Asn) и глутамин (Gln) – амиды аспарагиновой и глутаминовой кислот, которые в условиях эксперимента гидролизуются до них, и определить, была ли в исходном белке сама кислота, уже невозможно.



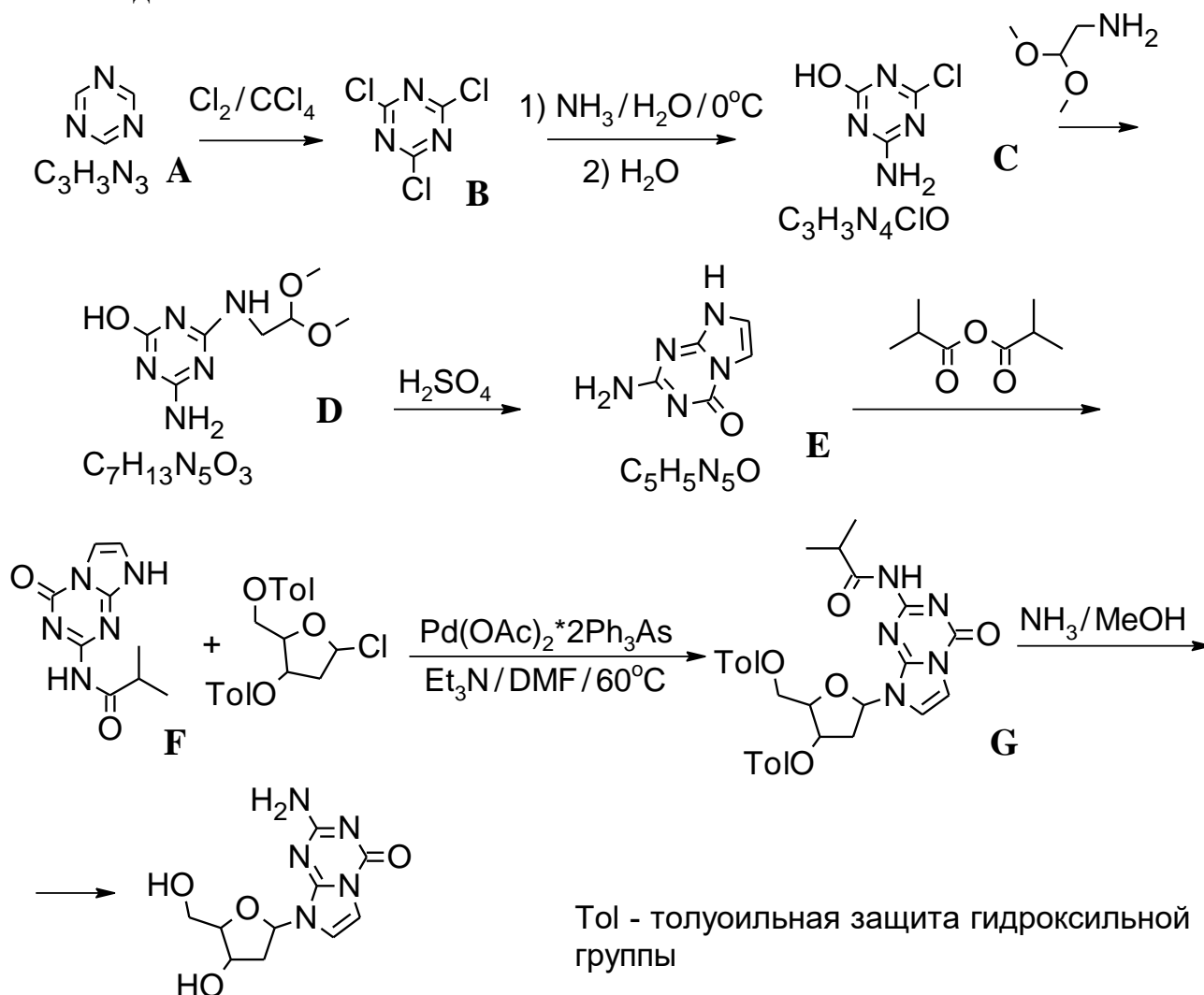
5. Определение последовательности нуклеотидов в ДНК (для каждого из 4 нуклеотидов свой флуоресцентный краситель).

Система оценивания:

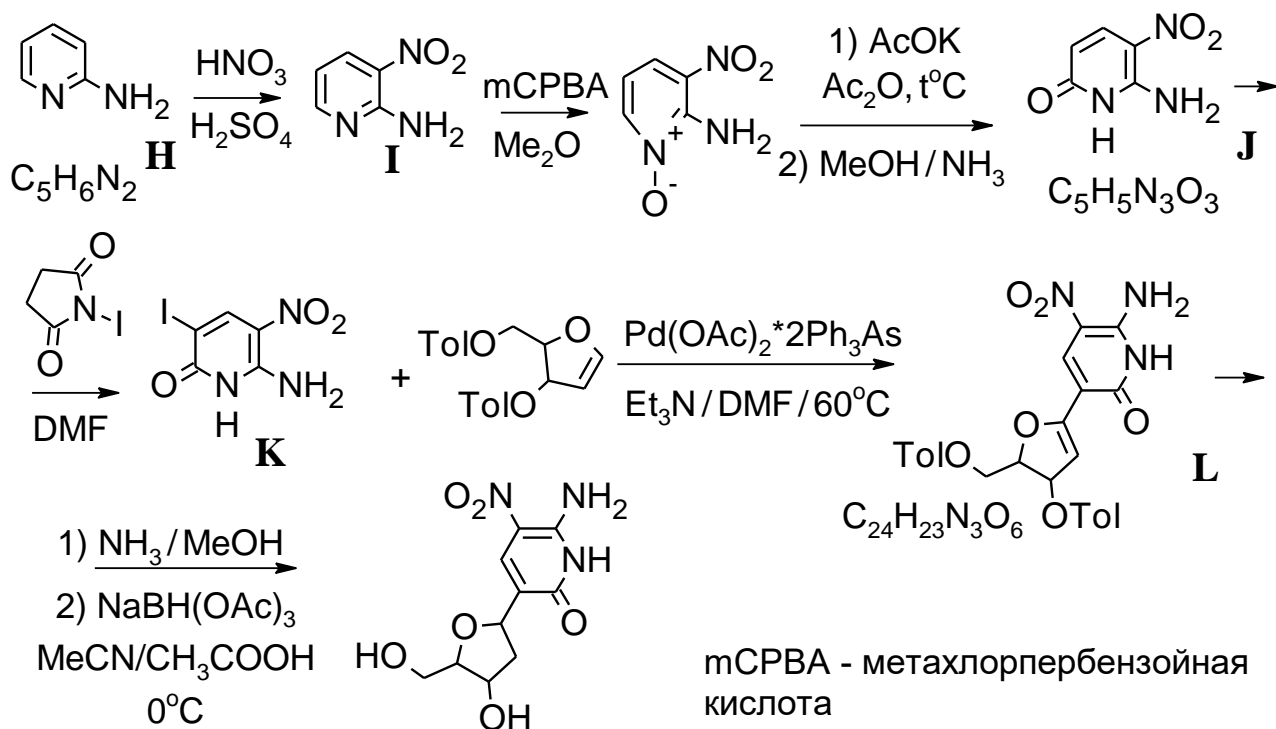
1	Формула боковой цепи цистеина после окисления	1 балл
2	Схема реакции пептида с реактивом Сэнгера	2 балла
3	Полная аминокислотная последовательность цепи А инсулина	19 баллов
4	Выбор двух остатков по 1 баллу	2 балла
5	Верный ответ (допускается РНК вместо ДНК)	1 балл
ИТОГО:		25 баллов

Решение задачи 2
автор: Ю. Ю. Дихтяр
Синтетическая генетика

Задание 1

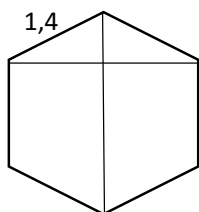


На данной схеме приведен полный синтез нуклеозида U. Единственно возможный вариант вещества A, имеющего ось симметрии 3-го порядка с такой брутто-формулой – 1,3,5-триазин. Первая реакция – ароматическое электрофильное хлорирование. Две последующие реакции – нуклеофильное замещение в ароматической системе. Сначала один хлор заменяется на аминогруппу, а потом второй – на гидроксильную. Затем – еще одно нуклеофильное замещение атома хлора. На следующей стадии происходит циклизация (что можно понять по брутто-формулам исходного вещества и продукта реакции). Далее – стандартная реакция защиты аминогруппы. Потом следует сочетание с защищенной по всем гидроксилам дезоксирибозой и снятие толуоильной защиты на последней стадии.



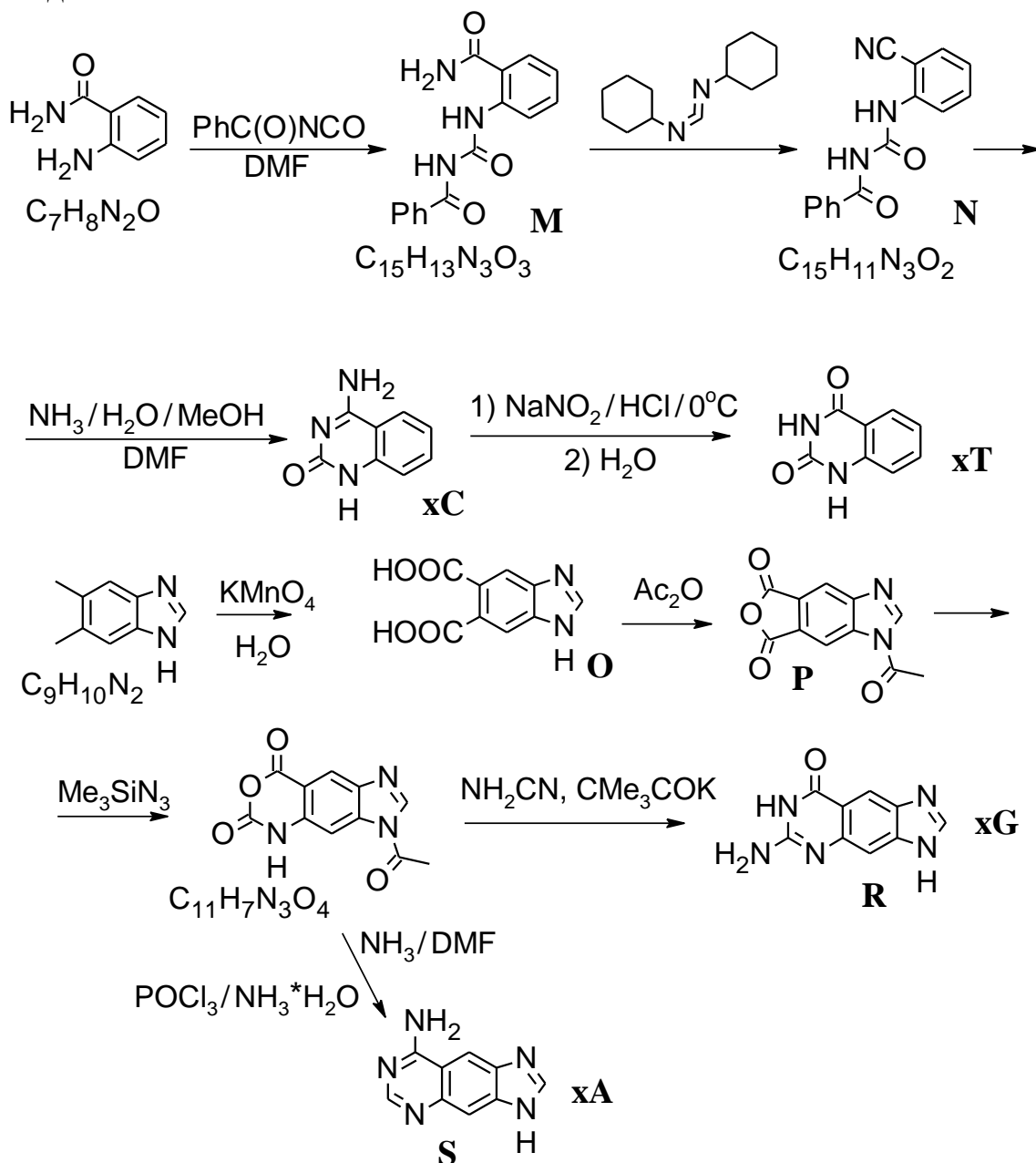
На данной схеме приведен полный синтез нуклеозида **Z**. Первая реакция – электрофильное ароматическое нитрование. Далее, при помощи активного кислорода метахлорпербензойной кислоты окисляют пиридиновый азот. Следующая реакция – перегруппировка. Потом следует иодирование при помощи N-иодсукцинимиды. Последующая реакция – сочетание на палладиевом комплексе с аналогом защищенной дезоксирибозы.

Задание 2



Для ответа на этот вопрос можно воспользоваться простыми геометрическими соображениями, рассмотрев прямоугольный треугольник, получаемый при разбиении правильного шестиугольника (которым и является бензол) так же, как и на рисунке. Откуда видно, что искомое расстояние будет равно $2 \cdot \cos(30^\circ) \cdot 1,4 = 2,43 \text{ \AA}$.

Задание 3



Выше приведена расшифрованная схема превращений. **R** – это **xG**, а **S** – это **xA**

Система оценивания:

- | | | |
|---|---|------------------|
| 1 | Определение структурных формул 12 соединений по 1.5 балла | 18 баллов |
| 2 | Верный расчет | 1 балл |
| 3 | Структурные формулы шести соединений из схемы синтеза x-аналогов азотистых оснований по 1 баллу | 6 баллов |

ИТОГО: 25 баллов

Решение задачи 3

автор: **О.Г. Сальников**

1. Внутренний диаметр везикулы $d_{in} = 106 - 40 \times 2 = 26$ нм. Тогда внутренний радиус везикулы $r_{in} = 26/2 = 13$ нм. Объём полости $V_{in} = 4/3 \times \pi \times (r_{in})^3 = 4/3 \times \pi \times (13 \times 10^{-9})^3 = 9,2 \times 10^{-24} \text{ м}^3 = 9,2 \times 10^{-21} \text{ л}$.

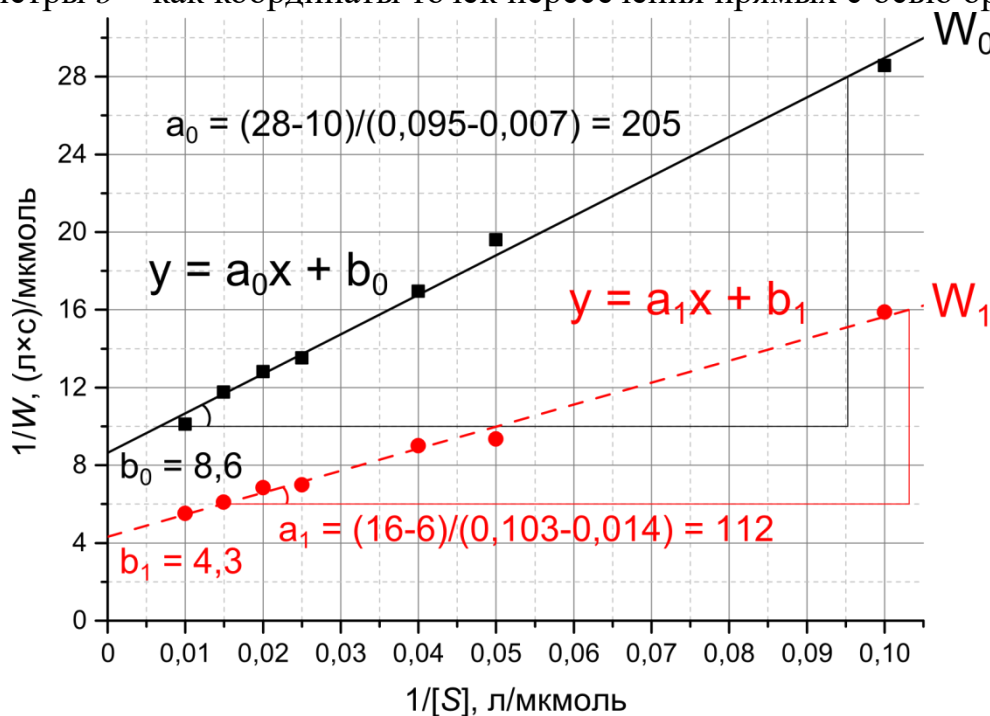
2. Чтобы перейти к двойным обратным координатам, достаточно возвести обе части уравнения Михаэлиса–Ментен в степень -1 :

$$W = \frac{k_{cat}[E][S]}{K_M + [S]} \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{W} = \frac{K_M}{k_{cat}[E]} \times \frac{1}{[S]} + \frac{1}{k_{cat}[E]}$$

3. Вначале удобно пересчитать приведённые в условии данные в величины $1/[S]$ и $1/W$:

$1/[S]$, л/мкмоль	0,1	0,05	0,04	0,025	0,02	0,015	0,01
$1/W_0$, (л×с)/мкмоль	28,6	19,6	16,9	13,5	12,8	11,8	10,1
$1/W_1$, (л×с)/мкмоль	15,9	9,35	9,01	6,99	6,85	6,10	5,52

Отложим эти точки на графике и проведём через них прямые линии $y = ax + b$. Параметры a этих прямых определяются как тангенсы угла наклона, а параметры b – как координаты точек пересечения прямых с осью ординат.



Из графика находим, что в чистом растворе $k_{cat,0} = 1/([E] \times b_0) = 1/(0,02 \times 8,6) = 5,8 \text{ с}^{-1}$, $K_{M,0} = a_0 \times k_{cat,0} \times [E] = a_0/b_0 = 23,8$ мкмоль/л. В растворе, содержащем полимерные везикулы, $k_{cat,1} = 1/([E] \times b_1) = 1/(0,02 \times 4,3) = 11,6 \text{ с}^{-1}$, $K_{M,1} = a_1/b_1 = 26$ мкмоль/л.

4. На везикулы приходится 5,4 % растворённых молекул и 0,037 % объёма. Значит концентрации веществ в везикулах превышают соответствующие общие концентрации в растворах в $5,4/0,037 = 146$ раз. Тогда концентрация субстрата *внутри везикул* в первом растворе будет равна $146 \times 10 = 1460$ мкмоль/л = 1,46 ммоль/л, во втором растворе $146 \times 50 = 7300$

мкмоль/л = 7,3 ммоль/л; концентрация фермента внутри везикул $146 \times 0,02 = 2,92$ мкмоль/л.

В 1 мл раствора внутренний объём везикул составляет $0,037 \times 10^{-2}$ мл = $3,7 \times 10^{-4}$ мл = $3,7 \times 10^{-7}$ л. Тогда в растворе находится $3,7 \times 10^{-7} / (9,2 \times 10^{-21}) = 4,0 \times 10^{13}$ везикул.

В 1 мл раствора содержится $0,02 \times 10^{-6} \times 6,02 \times 10^{23} \times 0,001 = 1,2 \times 10^{13}$ молекул фермента, то есть их количество даже меньше, чем количество везикул!

5. а) При наличии везикул ферментативная реакция протекает как *внутри везикул*, так и в растворе (*вне везикул*). Это означает, что $W_I = W_{in} + W_{out}$, где W_{in} – скорость реакции *внутри везикул*, W_{out} – скорость реакции *вне везикул*. При этом следует понимать, что $W_{out} \neq W_0$, поскольку в растворе содержится только 94,6 % от общего количества молекул субстрата и фермента. W_{out} можно рассчитать по формуле:

$$W_{out} = \frac{k_{cat,0} \times (0,946[E]) \times (0,946[S])}{K_{M,0} + (0,946[S])}$$

Отсюда можно рассчитать значения $W_{in} = W_I - W_{out}$ для каждой концентрации субстрата $[S]$. Однако следует обратить внимание на то, что W_{in} , рассчитанная по этой формуле, – это количество актов реакции *внутри везикул* в единицу времени, отнесённое к *общему объёму раствора*. В действительности же реакция *внутри везикул* протекает только в 0,037 % от общего объёма раствора. То есть для нахождения истинных кинетических параметров реакции *внутри везикул* необходимо использовать величины $W_{in}' = W_{in} / 0,00037$.

Рассчитанные значения удобно представить в виде таблицы:

$[S]$, мкмоль/л	10	20	25	40	50	67	100
W_I , мкмоль/(л×с)	0,063	0,107	0,111	0,143	0,146	0,164	0,181
W_{out} , мкмоль/(л×с)	0,031	0,049	0,055	0,067	0,073	0,080	0,088
W_{in} , мкмоль/(л×с)	0,032	0,058	0,056	0,076	0,073	0,084	0,093
W_{in}' , мкмоль/(л×с)	86	158	152	204	197	228	252

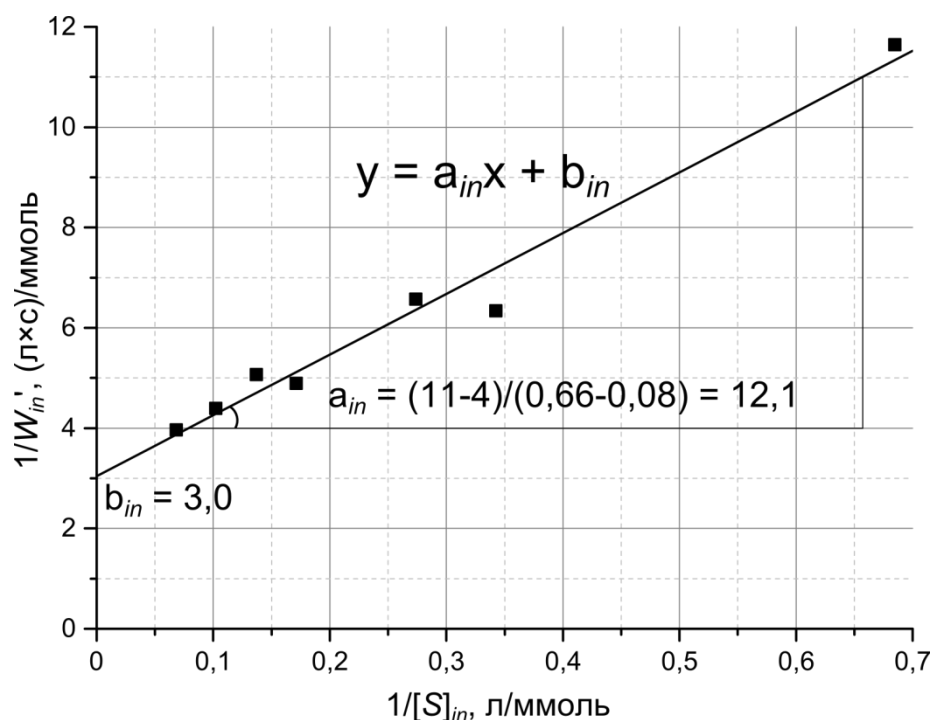
Параметры уравнения Михаэлиса–Ментен можно рассчитать, используя данные для двух концентраций субстрата (удобнее выбрать 10 и 50 мкмоль/л, так как для них уже рассчитаны концентрации внутри везикул).

$$\begin{cases} 86 = \frac{k_{cat,in} \times 2,92 \times 1460}{K_{M,in} + 1460} \\ 197 = \frac{k_{cat,in} \times 2,92 \times 7300}{K_{M,in} + 7300} \end{cases} \quad \begin{cases} \frac{197}{86} = \frac{7300}{1460} \times \frac{K_{M,in} + 1460}{K_{M,in} + 7300} \\ 197 = \frac{k_{cat,in} \times 2,92 \times 7300}{K_{M,in} + 7300} \end{cases}$$

$$\begin{cases} K_{M,in} + 1460 = 0,458 \times K_{M,in} + 3340 \\ 197 = \frac{k_{cat,in} \times 2,92 \times 7300}{K_{M,in} + 7300} \end{cases} \quad \begin{cases} K_{M,in} = 3480 \text{ мкмоль/л} \\ k_{cat,in} = \frac{197 \times (3480 + 7300)}{2,92 \times 7300} = 99,6 \text{ с}^{-1} \end{cases}$$

Более точным (но необязательным для данной задачи) методом решения является графический (аналогично п. 3).

$[S]_{in}$, ммоль/л	1,46	2,92	3,65	5,84	7,3	9,78	14,6
$1/[S]_{in}$, л/ммоль	0,685	0,342	0,274	0,171	0,137	0,102	0,068
$1/W_{in}'$, (л×с)/ммоль	11,64	6,34	6,57	4,89	5,07	4,39	3,96



Из графика находим, что $k_{cat,in} = 1/([E]_{in} \times b_{in}) = 1/(0,00292 \times 3,0) = 114 \text{ с}^{-1}$, $K_{M,in} = a_{in} \times k_{cat,in} \times [E]_{in} = a_{in}/b_{in} = 4,03 \text{ ммоль/л}$, что с учётом погрешности сходится с результатами, полученными при расчёте по двум точкам.

Система оценивания:

- 1 Расчёт внутреннего радиуса – 1 балл, 2 балла
расчёт объёма – 1 балл
- 2 Преобразование к двойным обратным координатам 1 балл
- 3 Расчёт координат точек для построения графика – 11 баллов
1 балл \times 3 = 3 балла
Построение графиков – 1 балл \times 2 = 2 балла
Определение параметров k_{cat} и K_M – 1,5 балла \times 4 = 6 баллов
если погрешность $> 7\%$ – 1 балл, $> 10\%$ – 0,5 балла, $> 15\%$ – 0 баллов
- 4 Расчёт концентраций – 0,5 балла \times 3 = 1,5 балла, 3,5 балла
расчёт количества везикул и молекул фермента
1 балл \times 2 = 2 балла,
- 5 а) Расчёт W_{out} – 1,5 балла, 7,5 баллов
б) расчёт W_{in}' – 2 балла,
определение параметров k_{cat} и K_M 2 балла \times 2 = 4 балла

ИТОГО: 25 баллов

Примечания:

- 1) Расчёт W_{out} и W_{in}' достаточно проводить для двух значений $[S]$;
- 2) В п. 5 допускается погрешность в определении k_{cat} и K_M не более 30 %;
- 3) Правильный ход решения с использованием неверных чисел, приводящий к неверным, но разумным результатам, оценивается частичным баллом.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Решение задачи 1

авторы: В. А. Воробьев, В. А. Емельянов

1. В соответствии с принципом Ле Шателье, для экзотермических реакций повышение температуры должно приводить к смещению равновесия в сторону образования отдельных атомов из молекул.

2. В газовой фазе находятся атомы натрия и двухатомные молекулы натрия. Из уравнения Менделеева–Клапейрона выразим количество атомарного натрия

$$v(\text{Na}) = p(\text{Na}) \cdot \frac{V}{RT},$$

количество двухатомного натрия

$$v(\text{Na}_2) = p(\text{Na}_2) \cdot \frac{V}{RT},$$

и суммарное количество молей газа

$$v(\text{сумм. Na}) = (p(\text{Na}) + p(\text{Na}_2)) \cdot \frac{V}{RT}.$$

Мольная доля двухатомных молекул равна

$$x(\text{Na}_2) = \frac{v(\text{Na}_2)}{v(\text{сумм. Na})} = \frac{p(\text{Na}_2)}{p(\text{Na}) + p(\text{Na}_2)}.$$

Составим таблицу из рассчитанных по этой формуле мольных долей димера при разных температурах:

Температура, К	800	1000	1200
$x(\text{Na}_2)$	7,67 %	13,2 %	17,8 %

Видно, что мольная доля динатрия растет при увеличении температуры. Следовательно, в указанных условиях (в присутствии избытка жидкого натрия) равновесие в этой реакции с ростом температуры смещается в сторону образования молекулы Na_2 . Это является следствием добавления в систему дополнительного количества газообразного натрия при повышении температуры.

3. Выражение для константы равновесия:

$$K_p = \frac{p(\text{Na}_2)}{p^2(\text{Na})}.$$

Составим таблицу из рассчитанных по этой формуле констант равновесия:

Температура, К	800	1000	1200
$K_p, \text{атм}^{-1}$	10,1	0,91	0,179

Значение константы равновесия газовой фазной реакции $\text{Na}_{(г)} + \text{Na}_{(г)} = \text{Na}_{2(г)}$ уменьшается при увеличении температуры, следовательно, с ростом температуры равновесие должно смещаться в сторону образования одноатомного газа.

4. Подставляя в уравнение значения констант при 800 К и при 1200 К,

получим:

$$\ln 10,1 = 2,31 = -\frac{\Delta_r H^\circ}{8,31 \cdot 800} + \frac{\Delta_r S^\circ}{8,31},$$

$$\ln 0,179 = -1,72 = -\frac{\Delta_r H^\circ}{8,31 \cdot 1200} + \frac{\Delta_r S^\circ}{8,31}.$$

Разность этих двух уравнений дает уравнение с одним неизвестным, $\Delta_r H^\circ$:

$$4,03 = -\frac{\Delta_r H^\circ}{8,31} \left(\frac{1}{800} - \frac{1}{1200} \right).$$

Решив его, получаем $\Delta_r H^\circ = -80,4$ кДж/моль. Рассчитанное изменение энтальпии отрицательно, поскольку в результате реакции образуется химическая связь.

Изменение энтропии вычисляется подстановкой значений вычисленной энтальпии и константы при выбранной температуре. Для примера возьмем температуру 1000 К:

$$\ln 0,91 = \frac{80400}{8,31 \cdot 1000} + \frac{\Delta_r S^\circ}{8,31}.$$

Решая это уравнение, получаем $\Delta_r S^\circ = -81,2$ Дж/(моль·К).

При температурах 800 К и 1200 К изменение энтропии составляет $-81,3$ Дж/(моль·К).

Изменение энтропии отрицательно, поскольку в результате реакции уменьшается количество частиц в газовой фазе.

5. При 1000 К в этом сосуде давление натрия составляет 0,167 атм, давление динатрия – 0,0254 атм. Найдем количество моль натрия и динатрия из уравнения Менделеева–Клапейрона:

$$v(\text{ат. Na}) = p(\text{Na}) \cdot V / (R \cdot T) = 0,167 \cdot 1 / (0,082 \cdot 1000) = 2,04 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

$$v(\text{Na}_2) = p(\text{Na}_2) \cdot V / (R \cdot T) = 0,0254 \cdot 1 / (0,082 \cdot 1000) = 3,10 \cdot 10^{-4} \text{ моль}.$$

Общее количество натрия в системе:

$$v(\text{сумм. Na}) = v(\text{ат. Na}) + 2 \cdot v(\text{Na}_2) = 2,66 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Масса кусочка составляет $2,66 \cdot 10^{-3} \cdot 23 = 0,061$ г.

6. При 1200 К константа равновесия составляет 0,179. Выразим парциальные давления через количества веществ в выражении для константы равновесия:

$$K_p = p(\text{Na}_2) / p^2(\text{Na}) = v(\text{Na}_2) \cdot (R \cdot T / V) / (v^2(\text{ат. Na}) \cdot (R \cdot T / V)^2) = \\ = v(\text{Na}_2) \cdot V / (v^2(\text{ат. Na}) \cdot R \cdot T).$$

Теперь подставим известные нам величины:

$$0,179 = 1 \cdot v(\text{Na}_2) / (v^2(\text{ат. Na}) \cdot 0,082 \cdot 1200) = v(\text{Na}_2) / (98,4 \cdot v^2(\text{ат. Na})).$$

Перенесем знаменатель в левую часть и получим, что

$$v(\text{Na}_2) = 17,6 \cdot v^2(\text{ат. Na}).$$

Общее количество натрия в системе нам известно: $2,66 \cdot 10^{-3}$ моль – составим уравнение с этим значением. Количество натрия и динатрия:

$$v(\text{сумм. Na}) = 2,66 \cdot 10^{-3} \text{ моль} = v(\text{ат. Na}) + 2 \cdot v(\text{Na}_2) = v(\text{ат. Na}) + 35,2 \cdot v^2(\text{ат. Na})$$

$$35,2 \cdot v^2(\text{ат. Na}) + v(\text{ат. Na}) - 2,66 \cdot 10^{-3} = 0.$$

Решив это квадратное уравнение находим, что $v(\text{ат. Na}) = 2,45 \cdot 10^{-3}$ моль.

Соответственно $v(\text{Na}_2) = 17,6 \cdot (2,45 \cdot 10^{-3})^2 = 1,06 \cdot 10^{-4}$ моль. Парциальные давления рассчитываются из уравнения Менделеева–Клапейрона:

$$p(\text{Na}) = v(\text{ат. Na}) \cdot R \cdot T / V = 2,45 \cdot 10^{-3} \cdot 0,082 \cdot 1200 / 1 = 0,241 \text{ атм,}$$

$$p(\text{Na}_2) = v(\text{Na}_2) \cdot R \cdot T / V = 1,06 \cdot 10^{-4} \cdot 0,082 \cdot 1200 / 1 = 0,0104 \text{ атм.}$$

Парциальные давления натрия и динатрия в таком объеме намного меньше, чем в таблице: 0,241 против 1,21 и 0,0104 против 0,262 атм. Причина такого различия в том, что в отсутствие жидкого натрия увеличение давления происходит только за счет нагревания газа. Если же нагревать сосуд с избытком жидкого натрия, то давление растёт не только за счет нагревания газа, но и за счет испарения жидкого натрия.

7. Вычислим мольную долю динатрия при 1200 К в этом сосуде:

$$x(\text{Na}_2) = \frac{v(\text{Na}_2)}{v(\text{сумм. Na})} = \frac{v(\text{Na}_2)}{v(\text{Na}) + v(\text{Na}_2)} = \frac{1,06 \cdot 10^{-4}}{1,06 \cdot 10^{-4} + 2,45 \cdot 10^{-3}} = 0,0413,$$

или 4,13 %.

Как видим, это значение заметно меньше, чем 17,8 % динатрия, что получилось у нас в п. 2. Причина, по сути, та же, что в п. 6 – отсутствие жидкого натрия, в результате чего общее давление паров натрия в газовой фазе в описанных условиях оказалось заметно ниже, чем в п. 2. По принципу Ле Шателье, снижение давления смещает равновесие газофазной реакции в сторону образования большего числа частиц.

Система оценивания:

- | | | |
|---|---|----------|
| 1 | Ответ: в сторону отдельных атомов | 1 балл |
| 2 | Расчет долей – 2 балла, в сторону продуктов – 1 балл | 3 балла |
| 3 | Расчет констант – 2 балла; в сторону одноатомного газа – 1 балл | 3 балла |
| 4 | Расчет энтропии и энтальпии – 4 балла,
объяснение знаков – 2 балла | 6 баллов |
| 5 | Расчет количества натрия | 2 балла |
| 6 | Расчет давлений – 4 балла, причина отличия – 2 балла | 6 баллов |
| 7 | Расчет мольной доли – 2 балла; снижение давления – 2 балла | 4 балла |

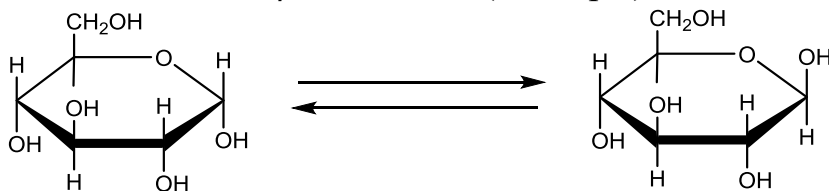
ИТОГО: 25 баллов

Решение задачи 2

автор: И. А. Седов

1. $\alpha = [\alpha]_{cl} = 66,5 \cdot 0,03 = 2,0^\circ$.

2. α -D-глюкоза и β -D-глюкоза (аномеры):



Поскольку по условию конфигурация всех хиральных центров сохраняется, из α,α -трегалозы сначала образуется только α -D-глюкоза,

концентрация которой составляет $0,1 \cdot \frac{2M(C_6H_{12}O_6)}{M(C_{12}H_{22}O_{11})} = 0,105$ г/мл. По углу

вращения при $t = 0$ можно найти ее удельное вращение: $[\alpha]_A = \frac{11,8}{0,105} = 112^\circ$.

Из α,β -трегалозы сначала образуется только эквимольная смесь α -D-глюкозы и β -D-глюкозы, концентрация каждой из которых

$$0,105 / 2 = 0,0525 \text{ г/мл. Отсюда } [\alpha]_B = \frac{\alpha - [\alpha]_A[A]}{[B]} = \frac{6,89 - 0,0525 \cdot 112}{0,0525} = 19^\circ.$$

3. В результате мутаротации образуется равновесная смесь α -D-глюкозы и β -D-глюкозы. Долю каждой из них в этой смеси можно найти по величине угла вращения: $0,105 \cdot ([\alpha]_A x_{A\infty} + [\alpha]_B (1 - x_{A\infty})) = [\alpha]_\infty$, откуда $x_{A\infty} = 0,36$.

Константа равновесия $K = \frac{[B]_\infty}{[A]_\infty} = \frac{1 - x_{A\infty}}{x_{A\infty}} = \frac{0,64}{0,36} \approx 1,8$.

4. $\frac{x_\infty}{x_\infty - x} = \frac{[A]_0 - [A]_\infty}{[A] - [A]_\infty} = \frac{[B]_0 - [B]_\infty}{[B] - [B]_\infty} = \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha - \alpha_\infty}$, поскольку

$$\frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha - \alpha_\infty} = \frac{([\alpha]_A [A]_0 + [\alpha]_B [B]_0) - ([\alpha]_A [A]_\infty + [\alpha]_B [B]_\infty)}{([\alpha]_A [A] + [\alpha]_B [B]) - ([\alpha]_A [A]_\infty + [\alpha]_B [B]_\infty)} = \frac{[\alpha]_A ([A]_0 - [A]_\infty) + [\alpha]_B ([B]_0 - [B]_\infty)}{[\alpha]_A ([A] - [A]_\infty) + [\alpha]_B ([B] - [B]_\infty)}$$

Поэтому по данным об угле вращения через 30 мин после гидролиза α,α -трегалозы мы можем найти сумму констант скоростей прямой и обратной реакций:

$$k_1 + k_{-1} = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha - \alpha_\infty} = \frac{1}{30 \cdot 60} \cdot \ln \frac{11,8 - 5,55}{8,12 - 5,55} = 4,94 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}.$$

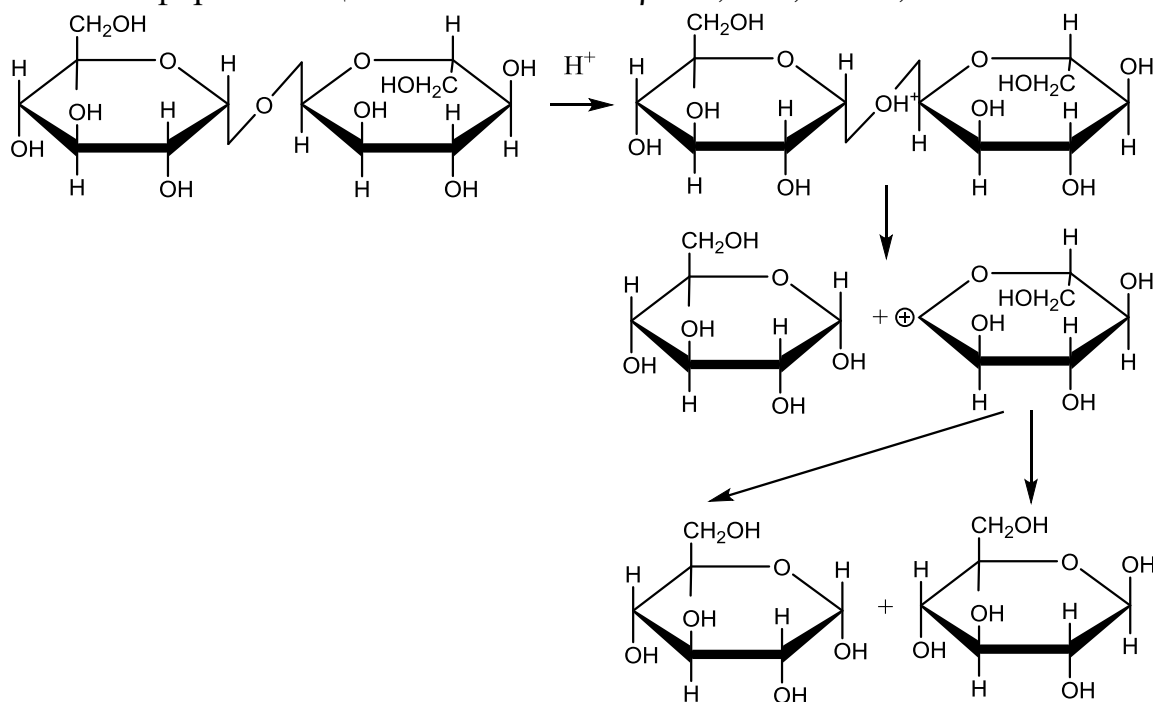
(То же самое получится и если взять данные по α,β -трегалозе.)

С другой стороны, отношение этих констант равно константе равновесия:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = 1,8, \text{ откуда } k_1 \approx 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}; k_{-1} \approx 3,1 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}.$$

5. При гидролизе образуется карбокатион, в результате чего одна из двух глюкоз α,α -трегалозы быстро превращается в равновесную смесь аномеров,

которая содержит 36% α -D-глюкозы и 64% β -D-глюкозы, а другая полностью остается в α -форме. Общее соотношение $\alpha/\beta = 1,36/0,64 = 2,1$.



6. Если считать, что с равной вероятностью может образоваться карбокатион на обеих глюкозах, то соотношение $\alpha/\beta = (1+0,36+0,36)/(0,64+1+0,64) = 0,75$.

Система оценивания:

- | | | |
|-------------------------|--|-----------------|
| 1 | Расчет угла поворота плоскости поляризации света | 2 балла |
| 2 | формулы стереоизомеров по 1 баллу,
величины удельного вращения по 2 балла | 6 баллов |
| 3 | Расчет мольной доли одного из стереоизомеров – 2 балла
Определение значения константы равновесия – 2 балла | 4 балла |
| 4 | Верная формулу для расчета по данным о вращениях – 3 балла,
сумму констант – 1 балл, значения констант по 1 баллу | 6 баллов |
| 5 | верный механизм – 2 балла, верное объяснение – 2 балла | 4 балла |
| 6 | Верный расчет соотношения стереоизомеров | 3 балла |
| ИТОГО: 25 баллов | | |

Решение задачи 3

автор: А. М. Зима

1. Для расчета плотности газов, применяющихся в детекторе, воспользуемся уравнением Менделеева–Клапейрона $pV = \nu RT$. Тогда, учитывая соотношение $V = \frac{m}{\rho}$, получим $p \frac{m}{\rho} = \nu RT = \frac{m}{M} RT$ или $\rho = \frac{M}{RT} p$.

Подставим значения в полученную формулу $\rho_{N_2} = \frac{28,0}{0,082 \cdot 273} \cdot 50 \cdot 10^{-3} = 6,25 \cdot 10^{-2} \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$, $\rho_{CO_2} = \frac{44,0}{0,082 \cdot 273} \cdot 10 \cdot 10^{-3} = 1,97 \cdot 10^{-2} \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$ и $\rho_{CF_4} = \frac{88,0}{0,082 \cdot 273} \cdot 1 \cdot 10^{-3} = 3,93 \cdot 10^{-3} \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$.

Плотность воды, как известно из школьного курса, равна $1,00 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$.

Заполненная таблица будет иметь вид:

	$C_{(\text{алмаз})}$	$Al_2O_3_{(\text{тв.})}$	$SiO_2_{(\text{тв.})}$	$H_2O_{(\text{ж.})}$	$N_2_{(\text{г.})}$	$CO_2_{(\text{г.})}$	$CF_4_{(\text{г.})}$
$n-1$	1,42	$7,69 \cdot 10^{-1}$	$5,25 \cdot 10^{-1}$	$3,33 \cdot 10^{-1}$	$1,49 \cdot 10^{-2}$	$4,50 \cdot 10^{-3}$	$4,88 \cdot 10^{-4}$
ρ	3,55	4,00	2,50	1,00	$6,25 \cdot 10^{-2}$	$1,97 \cdot 10^{-2}$	$3,93 \cdot 10^{-3}$

2. По условию плотность вещества X равна $\rho_X = \frac{m_X}{V_X}$, а плотность аэрогеля

– $\rho_{\text{аэрогеля}} = \frac{m_{\text{аэрогеля}}}{V_{\text{аэрогеля}}} = \frac{m_X}{V_{\text{пор}} + V_X}$, так как $m_{\text{пор}} = 0$. Выражая V_X из второго

соотношения, получим $V_{\text{пор}} + V_X = \frac{m_X}{\rho_{\text{аэрогеля}}}$, откуда $V_X = \frac{m_X}{\rho_{\text{аэрогеля}}} - V_{\text{пор}}$.

Скомбинируем выражения и найдем формулу для вычисления плотности

вещества X $\frac{1}{\rho_X} = \frac{\frac{m_X}{\rho_{\text{аэрогеля}}} - V_{\text{пор}}}{m_X} = \frac{1}{\rho_{\text{аэрогеля}}} - \frac{V_{\text{пор}}}{m_X}$ или $\rho_X = \frac{\rho_{\text{аэрогеля}}}{1 - \frac{V_{\text{пор}}}{m_X} \cdot \rho_{\text{аэрогеля}}} =$

$\frac{0,191}{1 - 4,84 \cdot 0,191} = 2,53 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$, что с хорошей точностью соответствует плотности

твердого диоксида кремния ($X = SiO_2$), приведенной в начале условия задачи в таблице.

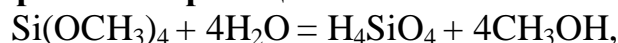
3. Из состава соединения X , определенного в предыдущем пункте задачи, можно сделать вывод, что в схеме зашифрованы превращения соединений кремния. Рассчитаем их состав. Для вещества Y $M_Y = \frac{M_O \cdot N_O}{\omega_O} = \frac{16,0 \cdot N_O}{0,666} =$

$24,0 \cdot N_O$, где N_O – число атомов кислорода в молекуле Y . Поскольку Y содержит как минимум один атом кремния, то $N_O > 3$. Разумное значение M_Y получаем при $N_O = 4$, $M_Y = 96,0 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$, что соответствует ортокремниевой

кислоте $Y = H_4SiO_4$. Аналогично определяем формулу вещества Z . $M_Z = \frac{M_C \cdot N_C}{\omega_C} = \frac{12,0 \cdot N_C}{0,316} = 38,0 \cdot N_C$, при $N_C = 4$ получаем $M_Z = 152 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$ и состав

$Z = Si(OCH_3)_4$.

Уравнения реакций:



Вывод о наличии в схеме превращений соединений кремния можно было сделать и не проводя расчетов в пункте 2. Поскольку первая стадия последовательности превращений представляет собой кислотно–катализируемый гидролиз, а состав вещества X предполагалось установить по его плотности, то достаточно рассмотреть три возможных варианта на роль X из приведенной в условии таблицы: $C_{(\text{алмаз})}$, Al_2O_3 и SiO_2 . Ни Al_2O_3 , ни тем более $C_{(\text{алмаз})}$ таким способом получены быть не могут.

4. Согласно условию, для нахождения показателей преломления двух образцов аэрогелей необходимо воспользоваться формулой $n_i = 1 + \frac{(n_X - 1) \cdot \rho_i}{\rho_X}$, где величины $n_X = 1,525$ и $\rho_X = 2,50 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$ относятся к веществу SiO_2 и приведены в таблице в начале условия задачи, а значение ρ_i требуется установить. Найти значения для плотностей аэрогелей можно, пользуясь

данными по отношению объема пор образца к его общему объему, которое называется пористостью (ε). Установим связь между пористостью образца и его плотностью. По условию $\varepsilon = \frac{V_{\text{пор}}}{V_{\text{аэрогеля}}} = \frac{V_{\text{пор}}}{V_{\text{пор}} + V_{\text{SiO}_2}}$. Найдем соотношение

$$\frac{\rho_{\text{аэрогеля}}}{\rho_{\text{SiO}_2}} = \frac{V_{\text{SiO}_2}}{V_{\text{пор}} + V_{\text{SiO}_2}} = \frac{V_{\text{SiO}_2} + V_{\text{пор}} - V_{\text{пор}}}{V_{\text{пор}} + V_{\text{SiO}_2}} = 1 - \frac{V_{\text{пор}}}{V_{\text{пор}} + V_{\text{SiO}_2}} = 1 - \varepsilon. \quad \text{Таким}$$

образом, $\rho_{\text{аэрогеля}} = (1 - \varepsilon) \cdot \rho_{\text{SiO}_2}$. Подставим значения для образцов **A** и **B**
 $\rho_A = (1 - \varepsilon_A) \cdot \rho_{\text{SiO}_2} = (1 - 0,941) \cdot 2,50 = 0,148 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$, а $\rho_B = (1 - 0,943) \cdot 2,50 = 0,143 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$. Тогда показатели преломления аэрогелей будут равны

$$n_A = 1 + \frac{(1,525-1) \cdot 0,148}{2,50} = 1,0310 \text{ и } n_B = 1 + \frac{(1,525-1) \cdot 0,143}{2,50} = 1,0299.$$

Найдем геометрические параметры образцов **A** и **B**. Для нахождения объема воспользуемся данными о массе образцов $V_A = \frac{m_A}{\rho_A} = \frac{293}{0,148} = 1,98 \cdot 10^3 \text{ см}^3$, $V_B = \frac{17,3}{0,143} = 1,21 \cdot 10^2 \text{ см}^3$. Тогда $a = \sqrt{\frac{V_A}{5}} = \sqrt{\frac{1980}{5}} = 19,9 \approx$

$$20 \text{ см}, \text{ а } b = \sqrt{\frac{V_B}{1}} = \sqrt{\frac{121}{1}} = 11 \text{ см}.$$

5. Для определения параметров A_i и C_i выберем по два значения длины волны для двух образцов аэрогелей. Для нахождения C_i получим следующее

$$\text{выражение } \frac{T_i(\lambda_1)}{T_i(\lambda_2)} = \exp\left(-\frac{C_i \cdot d_i}{\lambda_1^4} + \frac{C_i \cdot d_i}{\lambda_2^4}\right) \text{ или } C_i = \frac{\ln \frac{T_i(\lambda_1)}{T_i(\lambda_2)}}{d_i \cdot \left(\frac{1}{\lambda_2^4} - \frac{1}{\lambda_1^4}\right)}. \text{ Коэффициент } A_i$$

будет равен $A_i = \frac{T_i(\lambda_2)}{\exp\left(-\frac{C_i \cdot d_i}{\lambda_2^4}\right)}$. Для получения меньшей погрешности определения

параметров A_i и C_i длины волн желательно выбрать таким образом, чтобы они соответствовали целым значениям пропускания, то есть кривая графика проходила через пересечение вспомогательных осей. Тогда, для аэрогеля **A**

$$\text{получим } C_A = \frac{\ln \frac{40}{80}}{5 \cdot \left(\frac{1}{0,64^4} - \frac{1}{0,43^4}\right)} = 0,006 \frac{\text{мкм}^4}{\text{см}}, A_A = \frac{0,8}{\exp\left(-\frac{0,006 \cdot 5}{0,64^4}\right)} = 0,96, \text{ а для } \mathbf{B} -$$

$$C_B = \frac{\ln \frac{80}{90}}{1 \cdot \left(\frac{1}{0,61^4} - \frac{1}{0,47^4}\right)} = 0,009 \frac{\text{мкм}^4}{\text{см}}, A_B = \frac{0,9}{\exp\left(-\frac{0,009 \cdot 1}{0,61^4}\right)} = 0,96.$$

6. Действительно, аэрогель наряду с C_4F_{10} в одном детекторе и CF_4 в другом используется в качестве оптической среды для идентификации частиц в эксперименте Большого адронного коллайдера LHCb (Large Hadron Collider beauty experiment). Как сказано в начале условия задачи, качество работы детектора в основном зависит от его прозрачности. Поэтому основным критерием выбора аэрогеля для эксперимента является минимальное из возможных значение параметра прозрачности C , обратно пропорционального длине рассеяния света образцом. Из двух предложенных образцов наименьшим значением

$C = 0,006 \frac{\text{мкм}^4}{\text{см}}$ обладает аэрогель **A**, который и применяется в детекторе. Также этот образец предпочтительнее из-за его рекордно большого геометрического размера. Однако, при ответе на этот вопрос не будет корректным сравнивать значения пропускания образцов **A** и **B** на графике, так как кривые относятся к образцам разной толщины.

Система оценивания

- | | |
|--|-----------------|
| 1. Каждое значение плотности по 1 баллу | 4 балла |
| 2. Формула для определения плотности X – 2 балла, численное значение – 1 балл, состав X – 1 балл | 4 балла |
| 3. Состав Y и Z по 1 баллу, уравнения реакций по 1 баллу | 4 балла |
| 4. Формула для вычисления показателей преломления – 2 балла, численные значения n_A , n_B и геометрических параметров аэрогелей по 1 баллу | 6 баллов |
| 5. Формулы для вычисления параметров – 1 балл, значения A_i и C_i для каждого из образцов по 1 баллу | 5 баллов |
| 6. Выбор образца A – 1 балл, обоснование – 1 балл. | 2 балла |
| ИТОГО: 25 баллов | |

Решение задачи 4

автор: **В. В. Апяри**

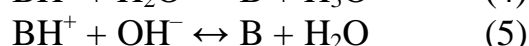
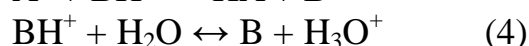
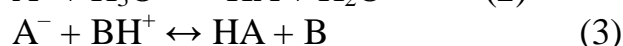
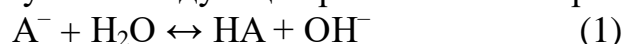
1. Исходя из уравнения реакции (1), можно заключить что элемент **X** образует простое вещество X_2 , а судя по уравнениям (2) и (3), в которых фигурирует вещество H_3X , элемент **X** проявляет валентность III. Такие признаки характерны для азота. Поэтому делаем вывод, что **X** – это азот **N**.

Тогда H_3X – это аммиак: NH_3 (он же основание **B**); HX_3 – азотистоводородная кислота (азидоводород, азоимид): HN_3 (она же кислота **HA**); $(HX)_4$ – соль, образованная этими двумя соединениями: $NH_4^+N_3^-$ (азид аммония); $(H_2X)_2$ – гидразин: NH_2-NH_2 ; исходя из уравнения (3) соединение $(HX)_5$ может быть получено замещением иона аммония в азиде аммония гидразином, поэтому $(HX)_5$ – это азид гидразония: $NH_2-NH_3^+N_3^-$.

Перепишем уравнения реакций в задании 6 в явном виде:

- $(HN)_4 \xrightarrow{t^\circ} 2H_2 + 2N_2$ или $NH_4N_3 \xrightarrow{t^\circ} 2H_2 + 2N_2$
- $HN_3 + H_3N \rightarrow (HN)_4$ или $HN_3 + NH_3 \rightarrow NH_4N_3$
- $(HN)_5 + H_3N \rightarrow (HN)_4 + (H_2N)_2$ или $N_2H_5N_3 + NH_3 \rightarrow NH_4N_3 + N_2H_4$

2. В водном растворе соли $(BH)^+A^-$, помимо катиона $(BH)^+$ и аниона A^- , будут присутствовать следующие протолиты: H_2O , H_3O^+ и OH^- . При этом реализуются следующие равновесия с переносом протона:



3. Учтем, что константа основности основания В может быть записана как:

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}, \text{ константа кислотности кислоты НА – как:}$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}, \text{ а константа автопротолиза воды – как: } K_w = [H_3O^+][OH^-].$$

Получить формулы для расчета констант вышеуказанных равновесий и рассчитать их можно, исходя из следующих математических выкладок:

$$K_1 = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = \frac{[HA][OH^-][H_3O^+]}{[A^-][H_3O^+]} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1,9 \cdot 10^{-5}} = 5,3 \cdot 10^{-10}$$

$$K_2 = \frac{[HA]}{[A^-][H_3O^+]} = \frac{1}{K_a} = \frac{1}{1,9 \cdot 10^{-5}} = 5,3 \cdot 10^4$$

$$K_3 = \frac{[HA][B]}{[A^-][BH^+]} = \frac{[HA][B][OH^-][H_3O^+]}{[A^-][BH^+][OH^-][H_3O^+]} = \frac{K_w}{K_a K_b} = \frac{10^{-14}}{1,9 \cdot 10^{-5} \times 1,7 \cdot 10^{-5}} = 3,1 \cdot 10^{-5}$$

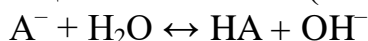
$$K_4 = \frac{[B][H_3O^+]}{[BH^+]} = \frac{[B][H_3O^+][OH^-]}{[BH^+][OH^-]} = \frac{K_w}{K_b} = \frac{10^{-14}}{1,7 \cdot 10^{-5}} = 5,9 \cdot 10^{-10}$$

$$K_5 = \frac{[B]}{[BH^+][OH^-]} = \frac{1}{K_b} = \frac{1}{1,9 \cdot 10^{-5}} = 5,3 \cdot 10^4$$

Упорядочим константы по их значению:

$$K_1 < K_4 < K_3 < K_2 < K_5$$

4. Степени протекания соответствующих реакций рассчитаем исходя из следующих заключений (на примере равновесия 1):



Обозначим степень протекания реакции α , тогда после установления химического равновесия равновесные концентрации соединений можно задать как: $[HA] = [OH^-] = \alpha \cdot c$, $[A^-] = c - \alpha \cdot c = (1 - \alpha) \cdot c$, где c – исходная концентрация иона A^- .

$$\text{Тогда } K_1 = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = \frac{\alpha \cdot c \times \alpha \cdot c}{(1 - \alpha) \cdot c} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot c$$

С учетом того, что $c = 1 \text{ М}$, а $K_1 \ll 1$, делаем вывод, что $\alpha^2 \ll 1 - \alpha$, что возможно, когда $\alpha \ll 1$. Пренебрегая величиной α в знаменателе, запишем $K_1 \approx \alpha^2$, откуда $\alpha \approx \sqrt{K_1} = 2,3 \cdot 10^{-5}$.

Аналогично $K_2 = \frac{\alpha}{(1 - \alpha)^2} \cdot \frac{1}{c} \gg 1$, что возможно, когда $\alpha \approx 1$, поэтому в числителе дроби мы можем записать вместо α единицу. Тогда

$$\alpha \approx 1 - \sqrt{\frac{1}{K_2}} = 0,9957.$$

В случае равновесия 3 $K_3 = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)^2} \approx \alpha^2$, откуда $\alpha \approx \sqrt{K_3} = 5,6 \cdot 10^{-3}$.

Для равновесия 4 $\alpha \approx \sqrt{K_4} = 2,4 \cdot 10^{-5}$.

Для равновесия 5 $\alpha \approx 1 - \sqrt{\frac{1}{K_5}} = 0,9959 \approx 1,0$.

5. Качественный вывод о влиянии концентрации исходных ионов на степень протекания той или иной реакции можно сделать на основании анализа вышеуказанных уравнений, связывающих K , α и c . Так, для равновесия 1 $\alpha^2 \sim \frac{1}{c}$, поэтому с ростом c α уменьшается. Для равновесия 2 $(1-\alpha)^2 \sim \frac{1}{c}$, поэтому с ростом c α увеличивается. В случае равновесия 3 α практически не зависит от c .

Итого, имеем следующие ряды:

K	K_1	K_4	K_3	K_2	K_5
	$5,3 \cdot 10^{-10}$	$5,9 \cdot 10^{-10}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^4$	$5,9 \cdot 10^4$
α	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$	0,9957	0,9959
при $\uparrow c$:	\downarrow	\downarrow	—	\uparrow	\uparrow

6. Сопоставим ряды K и α :

При рассмотрении этих рядов складывается впечатление, что последовательность изменения степеней протекания при прочих равных условиях определяется последовательностью изменения констант. Однако ЭТО НЕВЕРНО!

К этому выводу можно прийти, исходя из математической записи связи констант с α , в которой фигурирует исходная концентрация c , по разному влияющая на степень протекания реакции. Так, например, в случае равновесия 1 увеличение c приводит к уменьшению степени протекания реакции, в случае равновесия 2 – к ее увеличению, а в случае равновесия 3 изменение c не изменяет α . Таким образом, никакой прямой связи между соотношением констант равновесий и соответствующих значений α НЕ СУЩЕСТВУЕТ.

Однако такая связь существует, когда речь идет об «однотипных» равновесиях, то есть таких, для которых выражения констант имеют одинаковую форму, например, в нашем случае это равновесия 1 и 4, а также 2 и 5. В случае подобных равновесий бóльшим константам соответствуют при прочих равных условиях бóльшие α .

7. Поскольку степени протекания равновесий 1 и 4, определяющих рН раствора данной соли, практически равны (то есть ионы водорода и гидроксид-ионы, поступают за счет этих равновесий в практически равных количествах), рН будет равен 7.

Можно произвести и более точный расчет на основании формулы:

$$pH = -\frac{1}{2} \lg \left(K_w \frac{K_a}{K_b} \right) = 6,98 \approx 7$$

Система оценивания

1	установление элемента X	3 балла
	установление формул НА и В по 0,5 балла	1 балл
	названия продуктов: 5 соединений по 0,5 балла	2,5 балла
2	5 равновесий по 0,5 балла	2,5 балла
3	5 констант по 0,5 балла	2,5 балла
4	5 степеней протекания по 1 баллу	5 баллов
5	влияние концентрации по 0,5 балла	2,5 баллов
6	аргументированный ответ	3 балла
7	расчет рН любым способом	3 балла

ИТОГО: 25 баллов