

Министерство науки и высшего образования РФ
ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»
Химический институт им. А.М. Бутлерова

**Межрегиональная предметная олимпиада
Казанского федерального университета
по предмету «Химия»**

Очный тур

2023-2024 учебный год

Решения заданий для 8-11 классов

Казань – 2024

Содержание:

8 класс.....	1
9 класс.....	10
10 класс.....	21
11 класс.....	34

Рекомендации

Максимальный балл за каждую задачу – 25.

При решении расчётных задач желательно использовать численные значения с точностью до четырёх значащих цифр. Особенно это касается относительных **атомных масс**, которые рекомендуется использовать **с точностью до сотых**.

8 класс

Задача 1. Кислые и некие соли

1. Из неорганических кислот с молярной массой 98 г/моль подходят две очевидные кислоты – серная и фосфорная. При этом у серной кислоты два протона, следовательно, она может образовать две соли (среднюю и кислую), а у фосфорной – три (значит, три соли – средняя и две кислые). Тогда формулы и названия кислот K_1 и K_2 , а также солей C_1 – C_5 (с учетом возможности дальнейшей реакции со щелочью, а также количества щелочи) выглядят следующим образом:

K_1 – H_2SO_4 , серная кислота

K_2 – H_3PO_4 , фосфорная кислота

C_1 – $NaHSO_4$, гидросульфат натрия

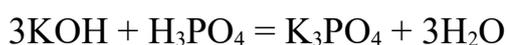
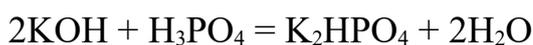
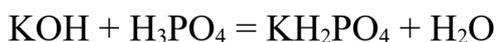
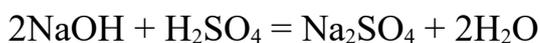
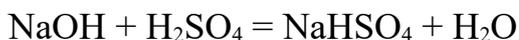
C_2 – Na_2SO_4 , сульфат натрия

C_3 – KH_2PO_4 , дигидрофосфат калия

C_4 – K_2HPO_4 , гидрофосфат калия

C_5 – K_3PO_4 , фосфат калия

2. Уравнения реакций образования солей C_1 – C_5 :



3. В условии задачи сказано, что кислоты K_2 – K_4 образованы одним и тем же элементом, следовательно, т. к. K_2 содержит фосфор, то и кислоты K_3 и K_4 содержат фосфор. С учетом массовых долей водорода можно рассчитать молярные массы кислот, приходящихся на один протон:

$$M(K_3) = 1,008 / 0,0369 = 27,32 \text{ г/моль}$$

$$M(K_4) = 1,008 / 0,0458 = 22,01 \text{ г/моль}$$

Исходя из условия задачи можно сделать вывод о том, что кислота K_3 должна содержать как минимум три протона, а кислота K_4 – два. Кроме того, обе кислоты должны содержать фосфор и, скорее всего, кислород, причем числа атомов не должны быть дробными. Тогда при трех протонах для кислоты K_3 можно получить молярную массу 81,96 г/моль, в которую хорошо укладываются три атома водорода, один атом фосфора и три атома кислорода ($1 \cdot 3 + 31 +$

$16 \cdot 3 = 82$). Для кислоты K_4 в случае двух протонов получается молярная масса около 44 г/моль, для которой с учетом двух протонов и фосфора не получается адекватных вариантов, а при трех протонах молярная равна 66 г/моль, в которую хорошо укладываются три атома водорода, один атом фосфора и два атома кислорода ($1 \cdot 3 + 31 + 16 \cdot 2 = 66$).

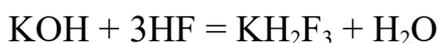
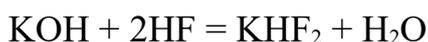
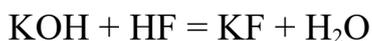
Таким образом, кислоты K_3 и K_4 :

K_3 – H_3PO_3 , фосфористая кислота

K_4 – H_3PO_2 , гипофосфористая кислота

4. С учетом того, что кислота K_5 : является одноосновной, двухэлементной, причем образована элементом второго периода, то можно сделать вывод, что это HF, фтористоводородная кислота (плавиковая кислота).

Реакции одного моля гидроксида калия с одним, двумя и тремя молями кислоты выглядят следующим образом:



Система оценивания:

1. Ответ на первый вопрос – **10,5 баллов** (по **1 баллу** за формулы кислот K_1 и K_2 , солей C_1 – C_5 ; по **0,5 балла** за **название вещества**).

2. Ответ на второй вопрос – **5 баллов** (по **1 баллу** за уравнение реакции с правильными коэффициентами).

3. Ответ на третий вопрос – **5 баллов** (по **2,5 балла** за формулы кислот K_3 и K_4 , подтвержденные расчетами (названия этих кислот не оцениваются)).

4. Ответ на четвертый вопрос – **4,5 балла** (**1 балл** за формулу кислоты K_5 , **0,5 балла** за название (оценивается любое правильное название — систематическое или тривиальное), по **1 баллу** за уравнение реакции (допускается и запись кислых солей с анионами в квадратных скобках, либо в виде $KF \cdot HF$, $KF \cdot 2HF$)).

ИТОГО: 25 баллов.

Задача 2. Загадка...

1. Судя по описанию, Аким обнаружил **воду**. В данном пункте принимается как слово «вода», так и формула в любом виде.

2. Рассчитаем количество вещества и молярную массу **A**:

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{166300 \cdot 1 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 400} = 0,050 \text{ моль}$$

$$M = \frac{m}{n} = \frac{1}{0,050} = 20 \text{ г/моль}$$

Поскольку по виду и физическим свойствам **A** близка к обычной воде, а отличается физическими свойствами незначительно и имеет другую молярную массу, расхождение объясняется другим **изотопным составом**. Зачет по любому упоминанию изотопов как причины другой молярной массы или записи формулы с указанием изотопного состава (как ниже).

Водород имеет стабильный изотоп с массой 2. Значит, **A** – это **D₂O** (или ²H₂O).

3. Температура плавления, температура кипения, плотность. Учитываются два верных ответа.

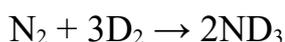
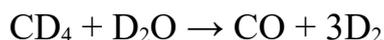
4. Молярная масса **B** равна $0,14 \cdot 29 = 4$ г/моль. С учетом того, что газ участвует в химических реакциях, это не гелий, а тяжелый водород – **D₂**.

Основной компонент земного природного газа – метан. Значит, вероятно, на этой планете это **CD₄**. Газ **Г** в таком случае может содержать углерод и кислород (менее вероятно – дейтерий). Его молярная масса равна молярной массе воздуха – 29 г/моль, что соответствует 1 атому кислорода и 1 атому углерода и еще 1 г/моль остаётся «лишним». Он не может приходиться на атом водорода, так как на этой планете он имеет молярную массу 2 г/моль. При этом изотопный состав кислорода этой планеты такой же, как на Земле (так как молярная масса воздуха такая же). Значит, на этой планете основным является не изотоп углерода ¹²C, а изотоп ¹³C. К тому же выводу можно прийти, если рассчитать молярную массу метана из соотношения масс реагентов: $1,05 \cdot 20 = 21$ г/моль – снова на 1 г/моль больше, чем ожидается.

Итак, **B** – ¹³**CD₄** (или ¹³C²H₄), **B** – **D₂** (или ²H₂), **Г** – ¹³**CO**.

Если формулы записаны без указания изотопов, но текстом указано, какие изотопы содержатся в веществах, ответ считается верным.

5. Уравнения реакций (принимаются как с указанием изотопов, так и без):



6. Расчет массы аммиака:

$$V(\text{CD}_4) = 0,85 \text{ м}^3 = 850 \text{ л}$$

$$n(\text{CD}_4) = 850 / 22,4 = 37,95 \text{ моль}$$

$$n_{\text{теор}}(\text{D}_2) = 3 \cdot 37,95 = 113,84 \text{ моль}$$

$$n_{\text{практ}}(\text{D}_2) = 113,84 \cdot 0,60 = 68,30 \text{ моль}$$

$$n_{\text{теор}}(\text{ND}_3) = 68,30 \cdot 2 / 3 = 45,54 \text{ моль}$$

$$n_{\text{практ}}(\text{ND}_3) = 45,54 \cdot 0,55 = 25,04 \text{ моль}$$

$$m(\text{ND}_3) = 25,04 \cdot (14 + 6) = \mathbf{501 \text{ грамм.}}$$

7. Однократный прием дейтериевой воды не опасен, но систематический прием приведет к изменению изотопного состава организма, что приведет к нарушениям в биопроцессах в организме. Оставаться жить на такой планете земному Акиму не стоит.

8. Пусть земной человек имеет массу m . Рассчитаем состав копии такого человека на планете, на которую попал Аким: будем считать, что числа моль атомов для этого должны совпадать.

$$n(\text{O}) = 0,65m / 16 = 0,04063m$$

$$n(\text{H}) = 0,10m / 1 = 0,1m$$

$$n(\text{C}) = 0,18m / 12 = 0,015 m$$

$$n(\text{N}) = 0,03m / 14 = 0,00214m$$

Ещё $0,04m$ от массы человека приходится на остальные элементы. Будем считать, что и для неземного человека эта величина такая же.

Найдем массы таких количеств каждого элемента в человеке с планеты Акима:

$$m(\text{O}) = 0,04063m \cdot 16 = 0,65m$$

$$n(^2\text{H}) = 0,1m \cdot 2 = 0,2m$$

$$n(^{13}\text{C}) = 0,015 m \cdot 13 = 0,195m$$

$$n(\text{N}) = 0,00214m \cdot 14 = 0,03 m$$

Общая масса человека с планеты Акима:

$$m_{\text{ч}} = (0,65 + 0,2 + 0,195 + 0,03 + 0,04)m = 1,115m$$

Массовые доли элементов:

$$w(\text{O}) = 0,65m / 1,115m = 58,3\%$$

$$w(\text{H}) = 0,2m / 1,115m = 17,9\%$$

$$w(\text{C}) = 0,195m / 1,115m = 17,5\%$$

$$w(\text{N}) = 0,03m / 1,115m = 2,7\%$$

Система оценивания:

1. За воду – **1 балл.**

2. Расчет молярной массы – **2 балла.** Упоминание изотопов – **1 балл.** Формула тяжелой воды в любом допустимом виде – **2 балла.** Всего – **5 баллов.**

3. Засчитываются 2 верных физических свойства по 1 баллу. Всего – 2 балла.

4. Формулы 3 веществ – по 2 балла. Всего – 6 баллов.

5. Уравнения 2 реакций – по 1 баллу. Всего – 2 балла.

6. Расчет массы аммиака – 4 балла. Расчет без учета выхода – 2 балла.

7. Указание на опасность оставаться на планете – 1 балл.

8. Расчет каждой массовой доли – по 1 баллу. Всего – 4 балла.

ИТОГО: 25 баллов.

Задача 3. Таинственные превращения

1. Начнем определение с соли **Б** – это бескислородная соль с известным содержанием хлора. По-видимому, это хлорид. В общем виде его формулу можно записать как MCl_n . Выразим из массовой доли хлора молярную массу M :

$$\frac{35,45n}{35,45n+M} = 0,3405$$
$$M = \frac{35,45n}{0,3405} - 35,45n = 68,66n$$

При $n = 1$ – $M = 68,66$ г/моль – близко к Ga^{+1} , что для него не характерно.

При $n = 2$ – $M = 137,32$ г/моль – близко к Ba^{2+} – подходит.

Значит, **Б** – $BaCl_2$.

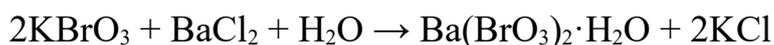
Красно-буря жидкость **В**, являющаяся простым веществом – это бром, Br_2 . Значит, логично предположить, что исходное **Х** содержит 38,87% брома по массе. Кроме того, **Х** является кристаллогидратом, в котором массовая доля воды составляет $1 - 1/1,046 = 4,398\%$. С учетом того, что обычно анионы, содержащие бром (бромид, бромат и другие), содержат 1 атом брома и имеют заряд -1 , можно предположить формулу **Х** в виде $Ba(BrO_x)_2 \cdot nH_2O$. Тогда молярная масса **Х** составляет $2 \cdot 79,9/0,3887 = 411,1$ г/моль, и на воду приходится $411,1 \cdot 0,04398 = 18,1$ г/моль, а значит, $n = 1$. На $2x$ атомов кислорода тогда приходится $411,1 - 2 \cdot 79,9 - 137,3 - 18 = 96$ г/моль, то есть $x = 96/32 = 3$. Значит, **Х** – $Ba(BrO_3)_2 \cdot H_2O$.

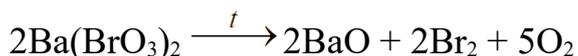
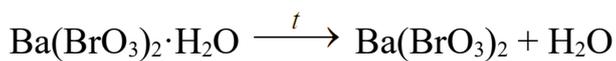
Поскольку **Х** получают реакцией обмена, то **А** – бромат. **А** окрашивает пламя в фиолетовый цвет, значит, это соль калия. Значит, **А** – $KBrO_3$.

Газ **Г**, образующийся наряду с бромом при разложении бромата бария и поддерживающий горение – это кислород, O_2 .

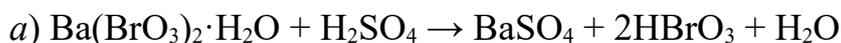
Итого: **Х** – $Ba(BrO_3)_2 \cdot H_2O$, **А** – $KBrO_3$, **Б** – $BaCl_2$, **В** – Br_2 , **Г** – O_2 .

2. Уравнения описанных в задаче реакций:





3. Уравнения реакций взаимодействия X с серной кислотой и HBr (принимаются и без гидратной воды):



4. На обычном динамометре показания соответствуют силе тяжести:

$$mg = F_1$$

$$m = F_1 / g = 0,1285 / 9,8 = 0,01311 \text{ кг} = 13,11 \text{ г}$$

Показания в погруженном в воду состоянии соответствуют весу в воде, то есть силе тяжести за вычетом силы Архимеда:

$$mg - Vr_{\text{в}}g = F_2$$

$$V = (mg - F_2) / r_{\text{в}}g = 3,286 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 = 3,286 \text{ см}^3$$

$$r_{\text{X}} = m / V = \mathbf{3,99 \text{ г/см}^3 = \mathbf{3990 \text{ кг/м}^3}.$$

5. Массовая доля безводной соли в гидрате $w_1 = 345,1 / (345,1 + 18) = 0,950$.

Массовые доли безводной соли в насыщенном растворе при 100 и при 10°C:

$$w_{10} = 0,110 \cdot 3,99 \cdot 0,95 / (100 + 0,110 \cdot 3,99) = 0,00415$$

$$w_{100} = 1,351 \cdot 3,99 \cdot 0,95 / (100 + 1,351 \cdot 3,99) = 0,0486$$

В 200 г насыщенного при 100°C раствора содержится:

$$m_{100} = 0,0486 \cdot 200 = 9,72 \text{ г Ba}(\text{BrO}_3)_2$$

Если выделится x грамм гидрата, то масса соли в растворе уменьшится на $0,95x$ грамм, а масса раствора – на x грамм. Значит:

$$0,00415 = \frac{9,72 - 0,95x}{200 - x}$$

Решая уравнение, получаем $x = \mathbf{9,40 \text{ г}}$.

Система оценивания:

1. Каждое вещество – по **2 балла**. Всего – **10 баллов**.

2. Каждая реакция – по **1 баллу**. Всего – **3 балла**.

3. Каждая реакция – по **1 баллу**. Всего – **2 балла**.

4. Расчет плотности – **5 баллов**. Без приведенного решения – **0 баллов**.

Если ответ неверен, но указано, что первые показания соответствуют силе тяжести, а вторые – разности силы тяжести и силы Архимеда – за каждую из этих идей по **1 баллу**.

5. Расчет массы выделившегося X – 5 баллов. Ответ засчитывается только при наличии верного решения, так как близкие ответы получаются и при наличии ошибок (например, неучете 0,95 в качестве множителя в уравнении). Если ответ неверен, но рассчитаны массовые доли в насыщенных растворах – по **1 баллу** за каждую массовую долю.

ИТОГО: 25 баллов.

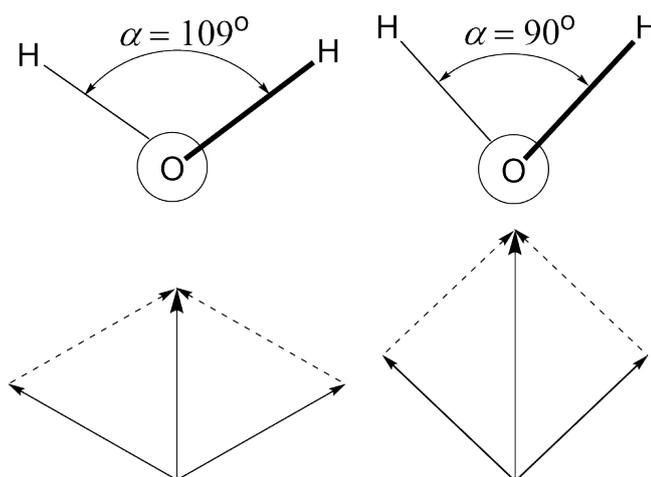
Задача 4. Структурная химия

1. а) Из рисунка видно, что атомы водорода располагаются наиболее близко друг к другу при $\alpha = 0^\circ$.

б) Из рисунка видно, что атомы водорода располагаются наиболее далеко друг от друга при $\alpha = 180^\circ$.

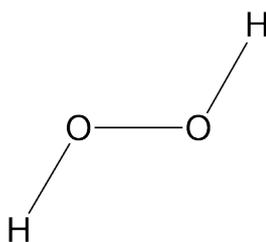
2. Связи **O–O** – неполярны, связи **O–H** – полярны. Электронная плотность смещена по ним к атомам кислорода. Принимается также ответ в виде рисунка, если по нему однозначно ясен ответ.

3. Суммарный дипольный момент молекулы является суммой двух векторов дипольных моментов связей O–H. Эта сумма может быть найдена по правилу параллелограмма, если изобразить молекулу H_2O_2 в проекции вдоль связи O–O: видно, что чем больше диэдральный угол, тем менее полярна молекула.



Значит, в газовой фазе молекула H_2O_2 более полярна, чем в твердой фазе.

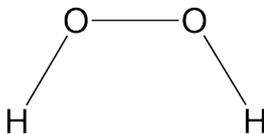
4. а) Изобразим молекулу H_2O_2 с диэдральным углом 180° (все атомы лежат в плоскости рисунка).



У такой молекулы есть следующие элементы симметрии:

- **центр симметрии** (в середине связи O–O);
- **одна плоскость симметрии** (плоскость самой молекулы);
- **одна ось симметрии второго порядка** (перпендикулярна рисунку и проходит через центр симметрии: при повороте на 180° вокруг такой оси фрагменты OH точно переходят друг в друга).

б) Изобразим молекулу H_2O_2 с диэдральным углом 0° (все атомы лежат в плоскости рисунка).

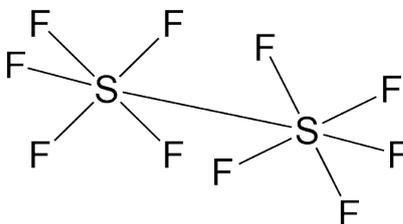


У такой молекулы есть следующие элементы симметрии:

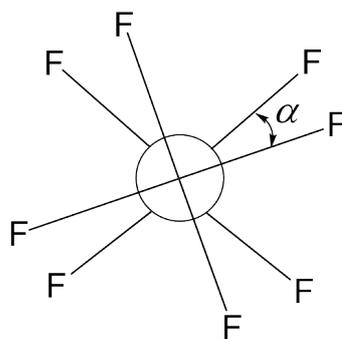
- **две плоскости симметрии** (плоскость самой молекулы и плоскость перпендикулярная связи O–O, проходящая через ее середину);
- **одна ось симметрии второго порядка** (в плоскости рисунка, перпендикулярно связи O–O, проходит через ее середину).

5. Атом фтора в соединении одновалентен, поэтому имеет **три неподеленных электронных пары** (всего у атома фтора 7 валентных электронов).

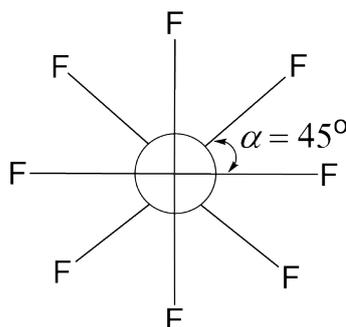
6. На основании типичных валентностей можно предложить следующую структуру для S_2F_{10} (пока без геометрии):



С учетом того, что все валентные углы составляют 90° , видно, что эта молекула представляет собой два фрагмента SF_5 , каждый из которых должен иметь форму квадратной пирамиды. По условию, диэдральный угол определяется отталкиванием атомов фтора друг от друга. Значит, необходимо рассмотреть взаимное расположение двух квадратов из атомов фтора.



Видно, что отталкивание будет минимальным **при $\alpha = 45^\circ$** , так как при больших значениях близко оказываются одни атомы фтора, а при меньших – другие:



7. У этой молекулы есть ось симметрии **4 порядка** (поворот на 90° вокруг связи S–S приводит к той же структуре).

У молекулы **4 плоскости симметрии** (вдоль каждой пары напротив стоящих связей S–F и связи S–S).

В данной молекуле **нет центра симметрии**.

Система оценивания:

1. Два значения диэдрального угла – по **2 балла**. Всего – **4 балла**.

2. Указание полярных и неполярных связей – по **1 баллу**. Указание, к кому смещена электронная плотность – **1 балл**. Всего – **3 балла**.

3. Указание, что в газовой фазе молекула более полярна – **2 балла**. Объяснение – **2 балла**. Всего – **4 балла**.

4. Каждый элемент симметрии – по **1 баллу**. Всего – **6 баллов**.

Каждый лишний элемент симметрии – **минус 0,5 балла**. В сумме не менее **0 баллов** за пункт.

5. Верное число НЭП у атомов фтора – **2 балла**.

6. Верный диэдральный угол – **2 балла**.

7. Ответ на каждый вопрос (ось 4 порядка, число плоскостей симметрии, отсутствие центра симметрии) – по **2 балла**. Всего – **6 баллов**.

ИТОГО: 25 баллов.

9 класс

Задача 1. Ионная

1. Исходя из выпадения белого осадка при взаимодействии раствора соли A_1 с хлоридом бария можно предположить, что эта соль является сульфатом. Исходя из этого, эквивалентная масса металла в соли A_1 составит:

$$48,03 / (1 - 0,3982) - 48,03 = 31,78 \text{ г/моль}$$

При валентности равной 2 атомный вес металла составит 63,56 г/моль, что вместе с синим цветом раствора хорошо соответствует двухвалентной меди. Значит, A_1 – это сульфат меди(II), $CuSO_4$.

Нитрат серебра является качественным реагентом на галогенид ионы, а слегка желтоватый цвет осадка говорит о том, что соль A_2 является бромидом. Тогда эквивалентная масса металла в соли A_2 составит:

$$79,90 / (1 - 0,2686) - 79,90 = 29,34 \text{ г/моль}$$

При валентности равной 2 атомный вес металла составит 58,68 г/моль, что с зеленым цветом исходного раствора соответствует двухвалентному никелю. Значит, A_2 – это бромид никеля(II), $NiBr_2$.

Образование ярко-желтого осадка с нитратом свинца говорит о том, что A_3 является йодидом. Тогда эквивалентная масса металла в соли A_3 составит:

$$126,90 / (1 - 0,2048) - 126,90 = 32,68 \text{ г/моль}$$

При валентности равной 2 атомный вес металла составит 65,36 г/моль, что с отсутствием окраски раствора соответствует цинку. Значит, A_3 – это йодид цинка(II), ZnI_2 .

В условии задачи сказано, что в составе соединений A_1 и A_4 присутствует один и тот же анион, значит A_4 так же является сульфатом, как и A_1 . Тогда эквивалентная масса металла в соли A_4 составит:

$$48,03 / (1 - 0,3676) - 48,03 = 27,92 \text{ г/моль}$$

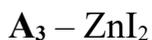
При валентности равной 2 атомный вес металла составит 55,84 г/моль, что вместе с зеленоватым цветом раствора и образованием черного осадка при взаимодействии с сульфидом натрия хорошо соответствует двухвалентному железу. Значит, A_4 – это сульфат железа(II), $FeSO_4$.

Розовый цвет исходного раствора, образование розового осадка при взаимодействии со фторидом калия, а также тот факт, что все предыдущие соли являются солями 3d-металлов позволяют сделать предположение, что A_5 является некоторой солью кобальта. Тогда на кислотный остаток в ней приходится:

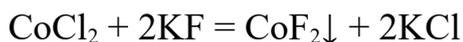
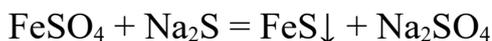
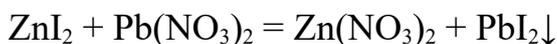
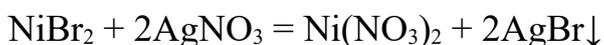
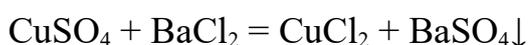
$$58,93 / 0,4539 - 58,93 = 70,90 \text{ г/моль}$$

Данная масса соответствует двум атомам хлора. Значит, A_5 – это хлорид кобальта(II), $CoCl_2$.

Таким образом, соли A_1 – A_5 :



Уравнения реакций:



2. Слегка розоватый исходный раствор и образование с гидроксидом натрия белого осадка, быстро бурящего на воздухе, являются признаком марганца(II). Тогда на кислотный остаток приходится (из расчета на один атом марганца):

$$54,94 / 0,3070 - 54,94 = 124,02 \text{ г/моль}$$

Данная масса хорошо соответствует двум нитрат-анионам, следовательно, A_6 – это нитрат марганца(II), $Mn(NO_3)_2$.

Грязно-желтый раствор и протекание ОВР с йодидом калия сильно намекают на то, что A_7 является солью трехвалентного железа. Тогда на кислотный остаток приходится (из расчета на один атом железа):

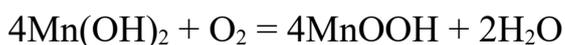
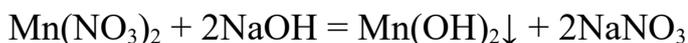
$$55,84 / 0,3443 - 55,84 = 106,34 \text{ г/моль}$$

Данная масса хорошо соответствует трем атомам хлора, следовательно, A_7 – это хлорид железа(III), $FeCl_3$.

Таким образом, соли A_6 и A_7 :



Уравнения реакций:





3. Исходя из условия задачи можно сделать вывод, что соли A_8 и A_9 являются солями слабых оснований, о чем свидетельствует образование осадков при сливании с раствором карбоната натрия. Из описания взаимодействия образовавшихся осадков с соляной кислотой можно сделать вывод, что осадок от реакции соли A_8 с карбонатом натрия является гидрокарбонатом, а в случае A_9 – гидроксидом. Образование осадков гидрокарбонатов при взаимодействии с карбонатом характерно для двухвалентных металлов, а гидроксидов – для трехвалентных.

Т.к. осадок в случае A_9 является гидроксидом, то можно найти эквивалентную массу металла в его составе:

$$17,01 / (1 - 0,3459) - 17,01 = 9,00 \text{ г/моль}$$

С учетом того, что металл должен быть трехвалентным, получается атомный вес металла 27,00 г/моль, что хорошо соответствует алюминию. Далее можно найти эквивалентную массу аниона в составе соли A_9 :

$$9,00 / 0,1577 - 9,00 = 48,07 \text{ г/моль}$$

Такая масса хорошо соответствует двухзарядному аниону – сульфату (вариант с гидрофосфатом численно подходит, но соль алюминия с ним не даст водный раствор из-за побочных процессов). Значит, соль A_9 – сульфат алюминия, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

В случае с A_8 несколько сложнее, поскольку гидрокарбонаты могут иметь различный состав (по соотношению карбонат : гидроксид), однако часто формулу гидрокарбоната двухзарядного катиона пишут в виде $(\text{MOH})_2\text{CO}_3$. В таком случае атомная масса металла будет равна:

$$(17,01 + 60,01/2) / (1 - 0,5817) - (17,01 + 60,01/2) = 65,38 \text{ г/моль}$$

Что хорошо соответствует цинку. Теперь можно найти массу кислотного остатка в соли A_8 , приходящегося на один ион металла:

$$65,38 / 0,4797 - 65,38 = 70,91 \text{ г/моль}$$

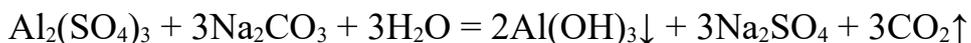
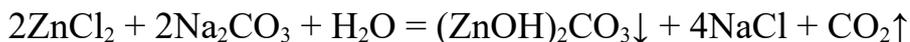
Найденная величина соответствует двум атомам хлора. С учетом отсутствия окраски и соответствия численным значениям в задаче, получается, что соль A_8 – это хлорид цинка(II), ZnCl_2 .

Таким образом, соли A_8 и A_9 :





Уравнения реакций образования осадков:



Система оценивания:

1. Ответ на первый вопрос – **10 баллов** (по **2 балла** за формулы солей A_1 – A_5 , подтвержденные расчетами и уравнениями реакций, если нет расчета – по **1 баллу** за правильную формулу, если правильно определен катион или анион соли и есть обоснование – **1 балл**).

2. Ответ на второй вопрос – **7 баллов** (по **1,5 балла** за формулы солей A_6 и A_7 , подтвержденные расчетами, если нет расчета – по **1 баллу** за правильную формулу; по **1 баллу** за уравнение процесса (4 уравнения) с правильными коэффициентами, в качестве правильного варианта может быть засчитано и окисление марганца(II) до диоксида марганца, а также растворение йода в йодиде калия).

3. Ответ на третий вопрос – **8 баллов** (по **1,5 балла** за формулы солей A_8 и A_9 и за формулы образующихся осадков, по **1 баллу** за реакцию образования осадка).

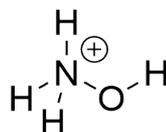
ИТОГО: 25 баллов.

Задача 2. Электролизная

1. Согласно уравнению полуреакции, A содержит 1 атом азота, 3 атома водорода и 1 атом кислорода, при этом заряд A равен нулю. Эмпирическая формула A – NH_3O . Это **гидроксиламин**, его формулу традиционно записывают в виде **NH_2OH** .

2. Полуреакция представляет собой процесс восстановления, который протекает всегда **на катоде**.

3. Гидроксиламин является основанием, как и, например, аммиак. Значит, $NH_2OH \cdot HCl$ представляет собой соль катиона гидроксиламмония $NH_3OH^+Cl^-$, состоящую из хлорид-ионов и катионов, имеющих следующую структуру:



Оценивается только структура катиона и указание на то, что вещество содержит хлорид-ионы.

4. Можно провести расчет по готовому закону Фарадея. Однако он не приведен в условии, поэтому проведем расчет поэтапно, исходя из того, что заряд 1 моль электронов равен постоянной Фарадея $F = 96485$ Кл/моль.

$$n(\text{NH}_3\text{OHCl}) = m / M = 10 / 69,49 = 0,1439 \text{ моль}$$

$$n(e^-) = 6n(\text{NH}_3\text{OHCl}) = 0,8634 \text{ моль}$$

$$q = 0,8634 \cdot 96485 = 83308 \text{ Кл}$$

$$t = q / I = 3471 \text{ с} = 57,9 \text{ мин} = 0,964 \text{ ч}$$

Ответ принимается в любых единицах измерения.

5. Запишем полуреакцию образования ионов аммония из нитрат-ионов, учитывая закон сохранения массы и заряда.



Необходимо найти, какая доля тока (то есть доля числа электронов), пошла на полуреакцию получения гидроксилamina, а какая – на получение ионов аммония. Пусть в полученной смеси a моль NH_4Cl . Тогда:

$$m(\text{NH}_4\text{Cl}) = 53,49a \text{ г}$$

$$m_{\text{смеси}} = 53,49a / 0,08 = 668,625a \text{ г}$$

$$m(\text{NH}_3\text{OHCl}) = 668,625a \cdot 0,92 = 615,135a \text{ г}$$

$$n(\text{NH}_3\text{OHCl}) = 615,135a / 69,49 = 8,852a \text{ моль}$$

Значит, на образование аммония пошло

$$n_1(e^-) = 8a \text{ моль электронов;}$$

а на образование ионов гидроксилamмония:

$$n_2(e^-) = 6 \cdot 8,852a = 53,11a \text{ моль электронов;}$$

С учетом того, что 10% тока теряется, получается:

$$0,9n_{\text{общ}}(e^-) = 8a + 53,11a = 61,11a$$

$$n_{\text{общ}}(e^-) = 61,11a / 0,9 = 67,90a \text{ моль электронов.}$$

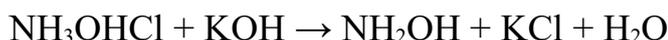
Значит, доля тока, пошедшая на образование А:

$$53,11a / 67,90a = 0,782 = 78,2\%$$

А на образование катионов аммония:

$$8a / 67,90a = 0,118 = 11,8\%.$$

6. Гидроксилamin из соли гидроксилamмония можно получить по аналогии с получением аммиака из солей аммония – действием сильного основания:



7. Реакции с ионами железа демонстрируют окислительно-восстановительную двойственность гидроксилamina: в реакциях он может выступать как окислителем (превращаясь в азот в с.о. -3), так и восстановителем.

Коричневый осадок, содержащий железо, и выпадающий в щелочной среде – это $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (более адекватно записываемый как $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Значит, в этой реакции гидроксилamin выступил окислителем:



Принимается также реакция с любой солью железа(II) в молекулярном виде.

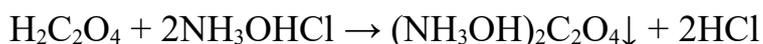
Газ с молярной массой $1,52 \cdot 29 = 44$ г/моль, образующийся из гидроксилamina – это N_2O . Значит, в реакции с железом(III) в кислой среде он выступает восстановителем.



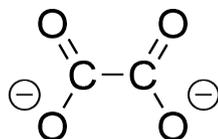
Из массового состава **В** рассчитаем соотношение С:О:

$$n(\text{C}):n(\text{O}) = \frac{15,39}{12,01} : \frac{61,50}{16} = 1:3$$

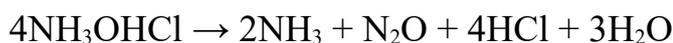
На фрагмент « CO_3 » приходится молярная масса $12,01/0,1539 = 78$ г/моль, то есть за вычетом 60 г/моль, соответствующим « CO_3 », остается 18 г/моль, что дает оставшийся фрагмент « NH_4 ». Эмпирическая формула **В** – NH_4CO_3 , однако такой соли не существует. Однако если формулу удвоить ($\text{N}_2\text{H}_8\text{C}_2\text{O}_6$) и выделить катионы гидроксилammония, то получится формула **оксалата гидроксилammония**: $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{C}_2\text{O}_4$. Значит, исходная кислота – щавелевая, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.



Структура оксалат-иона:



Наконец, реакция разложения при нагревании:



Система оценивания:

1. Формула и название **А** – по **1 баллу**. Всего – **2 балла**.

Формула в виде NH_3O без указания формулы NH_2OH – **0,5 балла** вместо 1.

2. Указание на катод – 1 балл.

3. Указание на хлорид-ионы – 1 балл. Верная структура катиона гидроксиламмония – 1 балл. Всего – 2 балла.

Структура катиона с (+) не у того атома или вообще без заряда – 0,5 балла вместо 1.

4. Верный расчет времени – 3 балла.

Ответ без приведенного решения и расчета – 0 баллов.

Верный ответ, полученный иным способом (например, если участник вспомнил формулу Фарадея и рассчитал по ней) – полный балл.

5. Доли тока, пошедшие на аммоний и гидроксиламмоний – по 3 балла. Всего – 6 баллов.

Ответ без приведенного решения и расчета – 0 баллов.

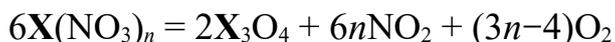
6. Уравнение реакции (с любым основанием, например щелочами или аммиаком) – 2 балла.

7. Уравнения 4 реакций – по 1 баллу. Формула В – 2 балла. Название В – 1 балл. Структура оксалат-иона – 2 балла. Всего – 9 баллов.

ИТОГО: 25 баллов.

Задача 3. Зубодробительная

1. Начать решение задачи нужно с определения веществ X_4 и X_5 . X_4 – нитрат, т.к. образуется в реакции с азотной кислотой. Тогда X_5 – какой-то оксид элемента X. Дальнейшее описание реакции X_5 с азотной кислотой (а именно образование двух X-содержащих продуктов) говорит о том, что это смешанный оксид. Попробуем определить X, предположив, что X_5 имеет состав X_3O_4 . Запишем уравнение реакции 5 в общем виде:



Потеря массы составила 31,0%. Тогда:

$$\frac{M(X_3O_4)}{M(X(NO_3)_n)} = 1 - 0,31$$

Обозначим массу элемента X за x , тогда:

$$\frac{6x + 16 \cdot 8}{6x + 372n} = 0,69$$

Отсюда $x = 138n - 68,84$. Перебирая степень окисления X в нитрате (n), получим x . При $n = 2$ $x = 207,2$, что соответствует свинцу. Следовательно, X – Pb, X_4 – $Pb(NO_3)_2$, X_5 – Pb_3O_4 , X_6 – PbO_2 . Газ Г вызывает помутнение известковой воды, при этом вступает в ОВР с PbO_2 , значит Г – SO_2 , X_3 – $PbSO_4$. Возвраща-

ясь к первому абзацу: в результате реакций 1 и 2 образуются Pb и SO₂, причём в случае второй реакции количество сернистого газа в два раза больше. Это даёт понять, что X₂ – PbS, X₁ – PbO.

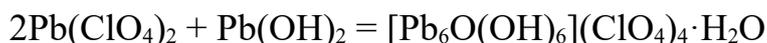
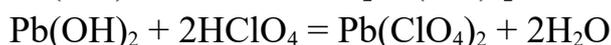
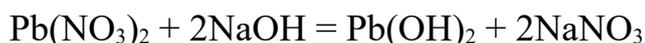
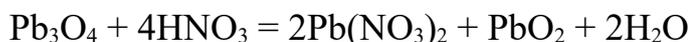
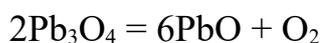
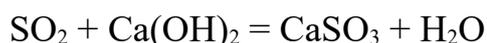
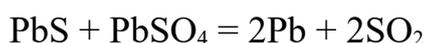
В последнем абзаце описываются амфотерные свойства свинца, значит, X₇ – Pb(OH)₂, растворяющийся в избытке щёлочи с образованием X₈ – Na[Pb(OH)₃].

Судя по описанию строения X₉, его катион имеет состав [Pb₆O(OH)₆]⁴⁺. Зная, что массовая доля свинца в соединении равна 69,96%, можно рассчитать M(X₉) = 207,2·6:0,6996 = 1777 г/моль. Вычтем из этого значения массу катиона, а также массу четырёх перхлорат-ионов:

$$1777 - 207,2 \cdot 6 - 16 - 17 \cdot 6 - 99,5 \cdot 4 = 18 \text{ г/моль}$$

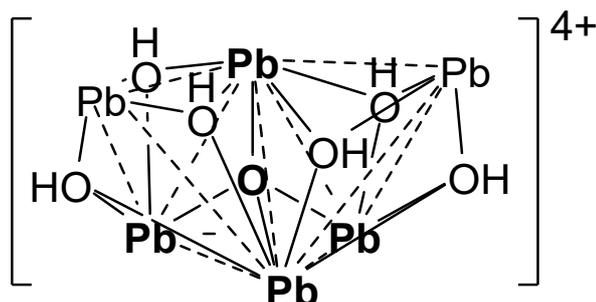
Значит, вещество X₉ – [Pb₆O(OH)₆](ClO₄)₄·H₂O.

2. Уравнения реакций:



3. В анионе [Pb(OH)₃]⁻ у свинца три заместителя и одна неподелённая электронная пара (тип AX₃E по методу Гиллеспи), следовательно он имеет пирамидальную геометрию.

4. Структура катиона:



Система оценивания:

1. Вещества X₁-X₉ оцениваются по **1 баллу**. Расчёт X₄ и X₅ – **2 балла**, расчёт состава X₉ – **2 балла**. Всего – **13 баллов**.

2. Реакции 1-12 оцениваются по **0,75 баллов**. Реакции без коэффициентов **не оцениваются**. Всего – **9 баллов**.

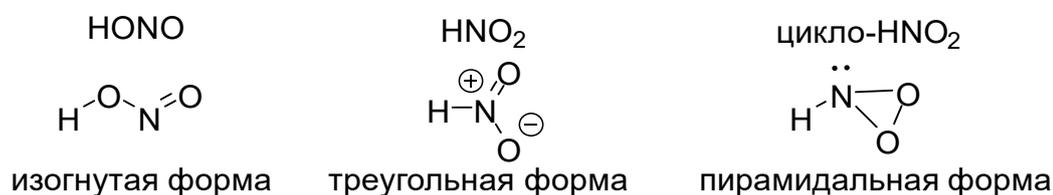
3. Структура аниона X₈ оценивается в **1 балл**.

4. Структура аниона X₉ оценивается в **2 балла**.

ИТОГО: 25 баллов.

Задача 4. Атмосферная

1. Структурные формулы и форма частиц:



2. Будем «собирать» необходимые реакции как арифметическую сумму или разность имеющихся термодимических уравнений, а также реакции распада молекулы водорода: (7) $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}$, $E_{\text{св}} = 436$ кДж/моль.

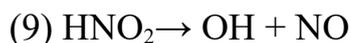
Реакция



получается арифметически из имеющихся реакций как – (1) + (4) + (6) – (7), в чем можно убедиться почленным сложением реакций (при этом вычитание означает перестановку продуктов и реагентов) и сокращений. Значит:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_8 &= -\Delta_r H_1 + \Delta_r H_4 + \Delta_r H_6 - E_{\text{св}} = \\ &= 327,8 + 498,8 - 183,9 - 436 = +\mathbf{206,7} \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Аналогично, реакцию



можно получить как – (3) – (2) – (7) + (4). Значит:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_9 &= -\Delta_r H_3 - \Delta_r H_2 - E_{\text{св}} + \Delta_r H_4 = \\ &= -89,1 + 201,9 - 436 + 498,8 = +\mathbf{175,6} \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Реакция



является просто разностью (5) – (8):

$$\Delta_r H_{10} = \Delta_r H_5 - \Delta_r H_8 = 205,8 - 206,7 = -0,9 \text{ кДж/моль.}$$

Наконец, реакция



является просто разностью (5) – (9):

$$\Delta_r H_{11} = \Delta_r H_5 - \Delta_r H_9 = 205,8 - 175,6 = +30,2 \text{ кДж/моль.}$$

Видно, что HNO_2 менее стабилен, чем *транс*-HONO, а *транс*-HONO менее стабилен, чем *цис*-HONO. Значит, **наиболее стабилен *цис*-HONO.**

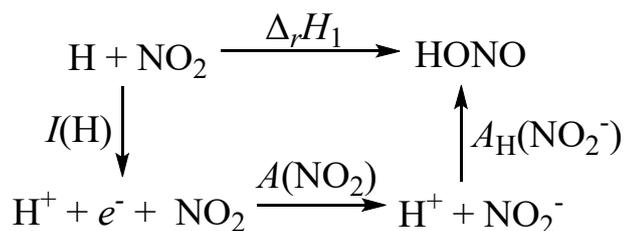
3. Для разрыва 1 моль молекул требуется 205800 Дж энергии. Значит, для разрыва 1 молекулы необходимо:

$$E_1 = 205800 / 6,02 \cdot 10^{23} = 3,419 \cdot 10^{-19} \text{ Дж.}$$

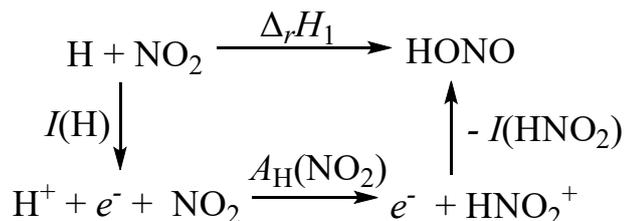
Найдем длину волны, соответствующую данной энергии:

$$\lambda = \frac{hc}{E} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 2,998 \cdot 10^8}{3,419 \cdot 10^{-19}} = 5,81 \cdot 10^{-7} \text{ м} = 581 \text{ нм}$$

4. Составим термохимические циклы с участием требуемых параметров:



и



Из данных циклов получаем два альтернативных выражения:

$$\Delta_r H_1 = I(\text{H}) + A(\text{NO}_2) + A_{\text{H}}(\text{NO}_2^-)$$

$$\Delta_r H_1 = I(\text{H}) + A_{\text{H}}(\text{NO}_2) - I(\text{HNO}_2).$$

Система оценивания:

1. Структурные формулы 3 изомеров – по **1 баллу**, верная геометрия – по **1 баллу**. Всего – **6 баллов**.

2. Энтальпии 4 реакций – по **2 балла**. Вывод о самом стабильном изомере – **2 балла**. Всего – **10 баллов**.

Ответ без расчета – **0 баллов**. Ошибка в единице измерения – **половина** от максимального балла. Верное выражение при неверном ответе – **половина** от максимального балла.

3. Расчет длины волны – **3 балла**. Ошибка в 1000 раз из-за отсутствия перевода в Дж из кДж – **1,5 балла**. Отсутствие или ошибка в единицах измерениях – **половина** от полагающихся баллов. Верное выражение без численного ответа – **0 баллов**.

4. 2 выражения – по **3 балла**. Всего – **6 баллов**.

ИТОГО: 25 баллов.

10 класс

Задача 1. Хелаты

1. Исходя из данных таблицы в условии задачи комплексная частица K_1 содержит только металл, углерод и кислород (сумма их массовых долей дает 100%). Тогда соотношение элементов в K_1 можно представить следующим образом:

$$\frac{17,46}{M} \cdot \frac{22,53}{12,01} \cdot \frac{60,02}{16,00}$$

где M – атомная масса металла. Отсюда можно вычислить, что соотношение углерод:кислород равно 1:2. Числа этих атомов должны быть кратны трем (т. к. в этом комплексе три одинаковых лиганда). Минимальное число атомов углерода, удовлетворяющее этому условию, равно трем. Исходя из этого, можно получить атомную массу металла:

$$M = 17,46 \cdot 3 \cdot 12,01 / 22,53 = 27,92 \text{ г/моль}$$

Полученное значение не попадает ни под один из $3d$ -металлов, однако если удвоить число атомов углерода, то получается 55,84 г/моль, что соответствует железу. Таким образом, в K_1 комплексообразователем является **железо**, а брутто-формула лиганда $L1$ – C_2O_4 .

В случае K_2 приведенные в таблице массовые доли не дают в сумме 100% (оставшаяся часть составляет 10,13%). Эта массовая доля не приходится на кислород (в таблице стоит прочерк) и она сравнительно мала, из чего можно сделать вывод, что она приходится на водород. Тогда соотношение элементов в K_2 можно представить следующим образом:

$$\frac{24,56}{M} \cdot \frac{30,15}{12,01} \cdot \frac{35,16}{14,01} \cdot \frac{10,13}{1,01}$$

Откуда получается, что соотношение углерод:азот:водород равно 1:1:4. Как и в случае предыдущего комплекса, минимальное число атомов углерода равно трем, откуда атомная масса металла составит:

$$M = 24,56 \cdot 3 \cdot 12,01 / 30,15 = 29,35 \text{ г/моль}$$

При удвоении получается 58,70 г/моль, что близко и к кобальту, и к никелю. Однако с учетом синего цвета раствора для комплекса с азотсодержащим лигандом остается только один вариант – **никель**. Брутто-формула лиганда $L2$ будет $C_2N_2H_8$.

В случае **K₃** приведенные в таблице массовые доли, так же как и в случае **K₂**, не дают в сумме 100% (оставшаяся часть составляет 3,07%). Поскольку эта массовая доля очень мала, то единственный разумный элемент, под который она может подходить, это водород. Тогда соотношение элементов в **K₃** можно представить следующим образом:

$$\frac{19,96}{M} \cdot \frac{29,34}{12,01} \cdot \frac{8,55}{14,01} \cdot \frac{39,08}{16,00} \cdot \frac{3,07}{1,01}$$

Откуда соотношение углерод:азот:кислород:водород равно 4:1:4:5. Минимальное число атомов азота в составе комплекса равно двум (исходя из двух лигандов), тогда атомная масса металла составит:

$$M = 19,96 \cdot 2 \cdot 14,01 / 8,55 = 65,41 \text{ г/моль}$$

Полученное значение соответствует **цинку**. Значит, брутто формула лиганда **L3** – **C₄NO₄H₅**.

Далее остались комплексные частицы **K₄** и **K₅**. Исходя из описания в условии задачи можно сделать вывод, что комплексообразователем в **K₄** является **медь(II)** (ее электронная конфигурация $3d^9$), а в **K₅** – **хром** (его атом как раз имеет «провал» электрона: $4s^1 3d^5$). Лиганды **L4** и **L5**, как сказано в условии, относятся к одному классу органических соединений, а, значит, должны иметь и похожий качественный состав. Кроме того, во втором вопросе сказано, что координация лигандов осуществляется через карбокси-группы и атомы азота, из чего можно сделать вывод о том, что на лиганды **L4** и **L5** приходится как минимум по одному атому азота и по два атома кислорода. Исходя из минимального числа таких атомов в лигандах и с учетом трех лигандов можно вычислить минимальные молярные массы комплексных частиц **K₄** и **K₅** соответственно:

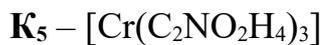
$$M = 16,00 \cdot 6 / 0,2928 = 327,87 \text{ г/моль}$$

$$M = 14,01 \cdot 3 / 0,1533 = 274,17 \text{ г/моль}$$

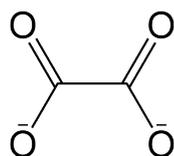
С учетом этих молярных масс и массовых долей углерода из таблицы можно найти минимальное число атомов углерода, которое составит 9 и 6 для комплексов **K₄** и **K₅** соответственно. Далее исходя из найденных молярных масс и учитывая атомные веса комплексообразователей и других элементов можно найти, что в **K₄** должно содержаться 18 атомов водорода, а в **K₅** – 12. Тогда брутто формула лиганда **L4** будет **C₃H₆NO₂**, а **L5** – **C₂H₄NO₂**.

Таким образом, брутто-формулы комплексов **K₁–K₅** (а также степени окисления комплексообразователя для первых трех частиц) таковы:

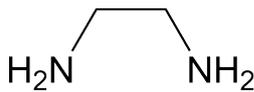




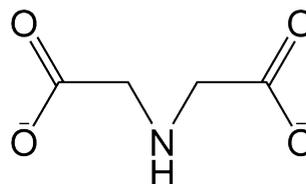
2. С учетом образования только пятичленных хелатных циклов, а также координацию через карбокси-группы или атомы азота, структуры лигандов **L1**–**L5** следующие:



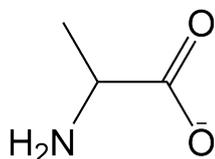
L1



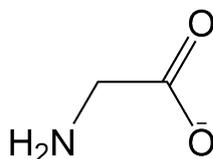
L2



L3

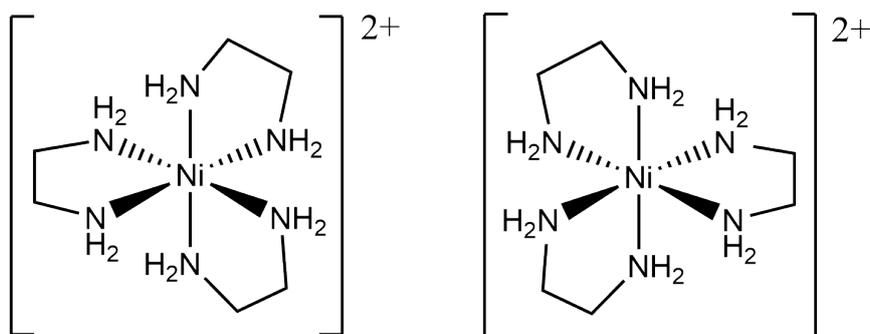


L4

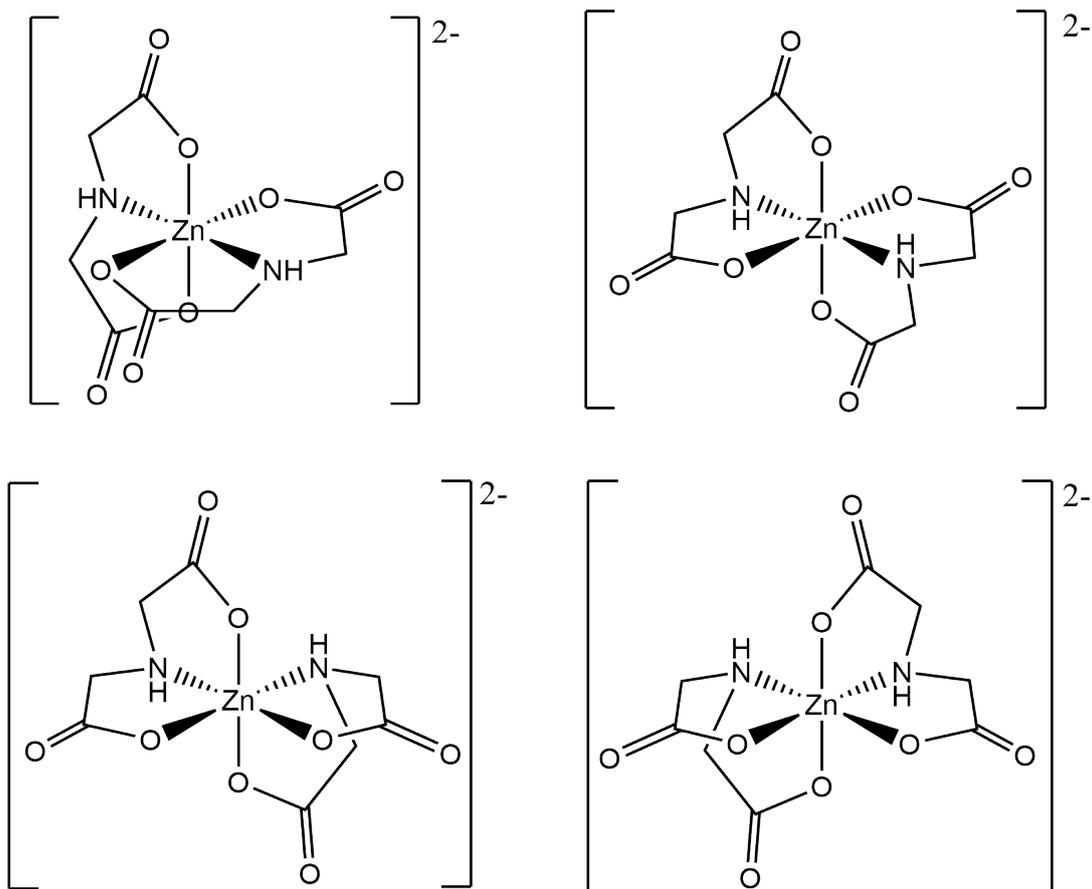


L5

3. С учетом октаэдрического окружения комплексообразователя и трех хелатных лигандов **L2** структуры изомеров **K₂** будут выглядеть следующим образом (это оптические изомеры):



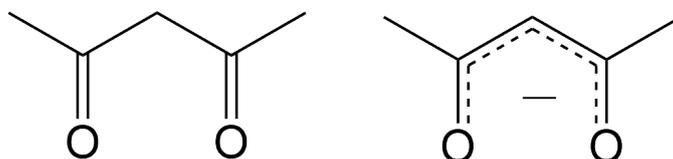
Структуры изомеров **K₃** (в решении приведены все, от участника требуется привести только один):



4. Минимальную молярную массу лиганда **L6** (с учетом наличия одного атома кислорода) можно вычислить исходя из данных задачи:

$$M = 16,00 / 0,3196 = 50,06 \text{ г/моль}$$

Однако в этой молярной массе, после вычета массы кислорода, не остается места для трех атомов углерода (это минимальное число, которое соответствует условию о трех типах атомов углерода), поэтому этот вариант не подходит. Если рассчитать на два атома кислорода, то получится около 100 г/моль (на три и более атомов кислорода рассчитывать нет смысла, поскольку это превзойдет указанный в задаче лимит в 140 г/моль). Тогда в 100 г/моль с учетом двух атомов кислорода уместятся пять атомов углерода и восемь атомов водорода, т. е. брутто формула **L6** составит $C_5H_8O_2$. Исходя из этой формулы и трех типах атомов углерода можно сделать вывод о том, что это **ацетилацетон**, который в нейтральной форме редко выступает в качестве лиганда, а вот в анионной образует хорошие хелатные комплексы. Структуры лиганда **L6** и его депротонированной формы:



Система оценивания:

1. Ответ на первый вопрос – **11,5 баллов** (по **1 баллу** за комплексообразователь и брутто-формулу лиганда в частицах **K₁–K₅**, подтвержденные расчетами, если нет расчета – по **0,5 балла** за правильную формулу; по **0,5 балла** за степень окисления комплексообразователя в **K₁–K₃**).

2. Ответ на второй вопрос – **5 баллов** (по **1 баллу** за структурную формулу лиганда).

3. Ответ на третий вопрос – **4,5 балла** (по **1,5 балла** за правильную структуру изомера, для **K₃** оценивается только один из изомеров).

4. Ответ на четвертый вопрос – **4 балла** (по **2 балла** за правильную структуру лиганда **L₆** и его депротонированной формы).

ИТОГО: 25 баллов.

Задача 2. Странная задача...

X – бутан. Дополнительными подсказками являются: название страны, вещество известное из школьного курса органической химии и тот факт, что **X** получается в результате электролиза **A**. Цепочка превращений, начинающаяся с единственного не скрытого соединения (4,5-дибромоктана), состоит из следующих стадий: под действием цинка бромпроизводное превращается в алкен, который тетраоксидом осмия окисляется до вицинального диола. Диол расщепляется йодной кислотой до альдегида, после чего происходит восстановление альдегида по методу Кижнера-Вольфа до бутана.

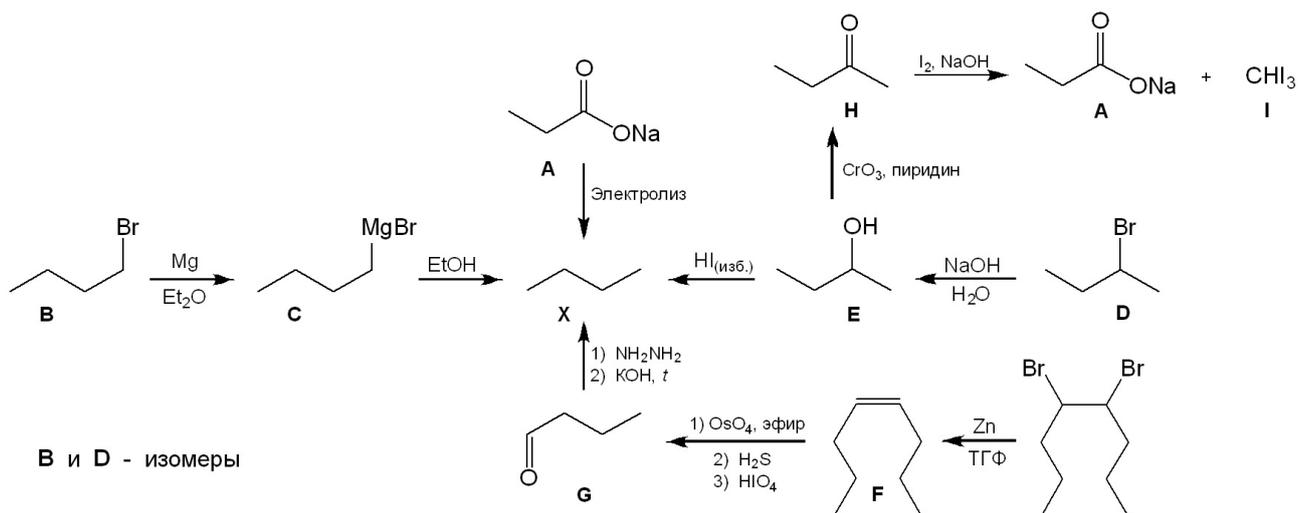
Расчеты также позволяют легко определить соединение **X**:

$$2,07 \cdot (2 \cdot 14) = 57,96 \text{ г/моль}$$

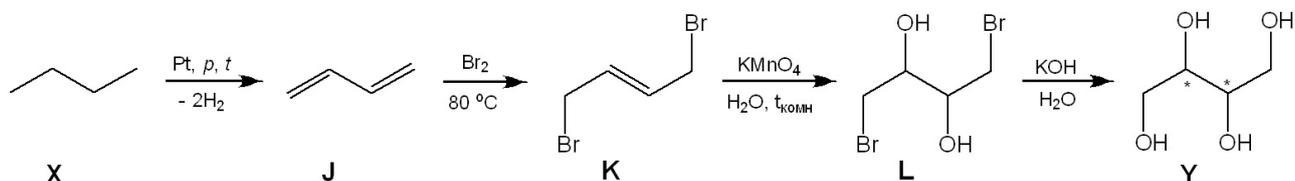
что практически равно 58. Бутан как раз подходит под это описание:

$$12 \cdot 4 + 10 = 58 \text{ г/моль}$$

Алканы можно получить электролизом солей карбоновых кислот. Следовательно, вещество **A** – пропионат некоего металла. Поскольку **A** также получается в результате йодоформной реакции в среде гидроксида натрия, значит металл – Na, а соединение **H** – метилкетон, а именно, бутанон-2. Решая цепочку в обратном направлении, становится ясно, что соединение **E** способно как окислиться до кетона, так и восстановиться до алкана – это бутанол-2, а соединение **D** – некое галогенпроизводное. Понять, изомерам каких галогенпроизводных соответствуют **B** и **D**, достаточно трудно, однако для синтезов с реактивом Гриньяра (**C**) часто применяются именно бромзамещенные соединения, с хлоралканами реакция идет хуже, однако оба варианта засчитываются на полный балл.



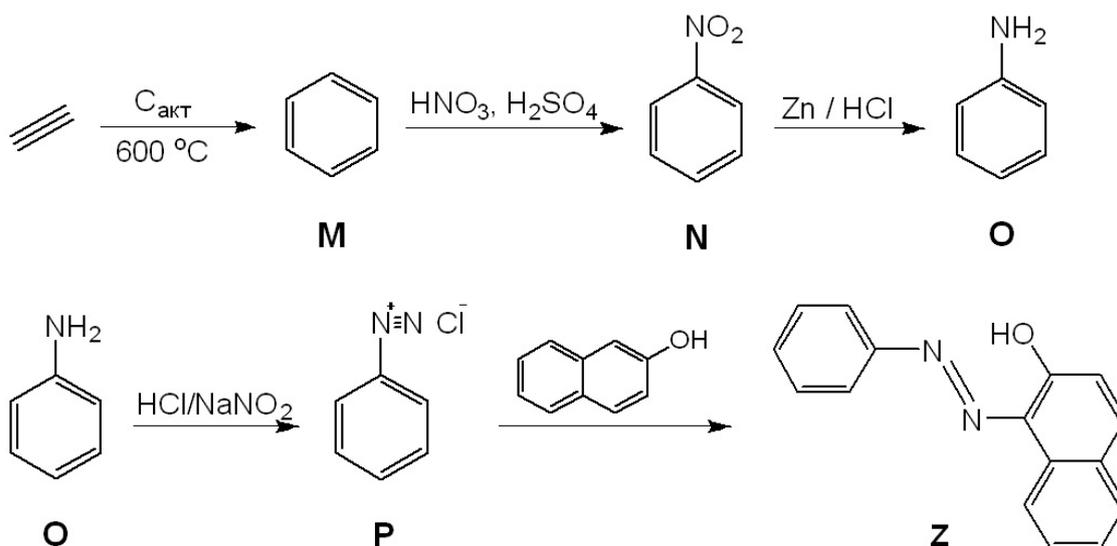
Следующий этап – установить строение соединения **Y**. Для решения цепочки превращений подсказкой выступает тот факт, что соединение **Y** известно как подсластитель. Большую часть известных подсластителей можно разделить на две большие группы: аминокислоты (и их производные) и многоатомные спирты. Поскольку ни на одной из стадий не присутствуют азотсодержащие соединения, вероятнее всего, **Y** – многоатомный спирт, что подтверждает цепочка превращений. Соединение **Y** носит название **эритрит** (в зачет идут: Эритрея, эритрит, эритритол, эритрол).



Хиральные центры отмечены на схеме звездочками, однако на вопрос о количестве **оптически активных** изомеров, правильный ответ – 2, поскольку третий стереоизомер представляет собой *мезо*-форму и не обладает оптической активностью.

Заключительная цепочка превращений – это классический синтез окрашенных соединений с использованием солей диазония. Название **Z** созвучно названию “Бутан” и отличается на 2 буквы. Единственное государство, подходящее под описание – Судан, который имеет такое же название, как и группа азокрасителей Судан I, Судан II, Судан III и т. д.

Судан I.



Система оценивания:

1. Определено вещество **X**, ответ подтвержден расчетами (**1,5 балла** за формулу, **1 балл** за расчет) – **2,5 балла**.

2. Расшифрованные цепочки превращений и структуры соединений **A–P** (по **1 баллу** за формулу) – **16 баллов**. Соединение **Y** – **1 балл**, соединение **Z** – **2 балла**. Суммарно – **19 баллов**.

3. Названия веществ **X**, **Y**, **Z** или названия упомянутых стран (по **0,5 балла**) – **1,5 балла**.

4. Отмеченные знаком * хиральные центры в молекуле **Y** – **1 балл**. Правильно указанное количество возможных **оптически активных** изомеров: «2 изомера» – **1 балл**, за ответ «3 изомера» – **0,5 балла**.

ИТОГО: 25 баллов.

Задача 3. Распутать нейросети

1. Решение стоит начать с определения того, какие элементы, участвующие в ОВР, находятся в каждом из растворов. Посмотрев на ответы первой нейросети для 1 и 2 реакции, в которых попарно сливают растворы между собой, можно понять, что изменение $4s^03d^6 \rightarrow 4s^03d^5$ относится к раствору **1**, $6s^04f^7 \rightarrow 6s^04f^6$ – к раствору **2**, а $2s^22p^5 \rightarrow 2s^22p^6$ – к раствору **3**. Варианты, подходящие под изменение конфигурации $d^6 \rightarrow d^5$: $\text{Co}^{+3} \rightarrow \text{“Co}^{+4}\text{”}$; $\text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{Fe}^{+3}$; $\text{“Mn}^{+1}\text{”} \rightarrow \text{Mn}^{+2}$. Значит, раствор **1** содержит **Fe(II)**. В растворе **2** содержится лантаноид, проявляющий восстановительные свойства. Таковыми обладают ионы в степени окисления +2: Sm^{+2} , Eu^{+2} и Tb^{+2} . Конфигурация $6s^04f^7$ соответствует Eu^{+2} , значит, его соль находится в растворе **2**. Переход же $2s^22p^5 \rightarrow 2s^22p^6$ соответствует $\text{O}^{-1} \rightarrow \text{O}^{-2}$, следовательно, раствор **3** содержит пероксид-ионы.

Теперь проанализируем ответы второй нейросети. Стоит заметить, что в тех реакциях, где наблюдается выделение и газа, и осадка, её ответы достаточно реалистичны – цвета соответствуют часто наблюдаемым в жизни. Это наводит на мысль о том, что в этих случаях нейросеть путает пару факторов местами: например, для первой реакции «белый осадок и бурый газ» вместо «бурый осадок и белый газ». Зная это, восстановим правильные изменения:

Реакция **1 + 3**: бурый осадок и белый (бесцветный) газ.

Реакция **2 + 3**: в реакции окисления европия(II) перекисью не будет наблюдаться выделение газа, зато будет образовываться белый осадок $\text{Eu}(\text{OH})_3$.

Реакция **3 + K_2S** : нереалистичное сочетание «синий осадок» свидетельствует о том, что выделяется осадок какого-то другого цвета (синих газов в ходе реакции явно не выделяется).

Реакция **1 + NaOH**: зеленоватый осадок и белый (бесцветный) газ.

Реакция **1 + BaCl_2** : в реакции не может выделиться жёлтый газ, поэтому выделяется осадок какого-то другого цвета (по-видимому бесцветный, как многие осадки бария).

Реакция **3 + MgCl_2** : выделяется какой-то осадок, скорее всего бесцветный

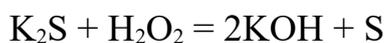
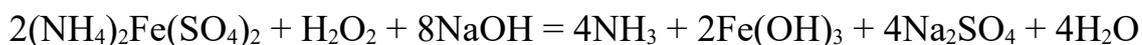
Реакция **2 + $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$** : в реакции не может выделиться какой-либо окрашенный газ, поэтому выпадает белый осадок, растворимость которого сильно зависит от температуры.

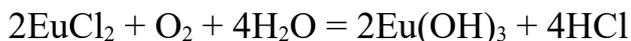
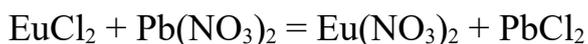
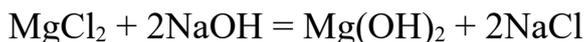
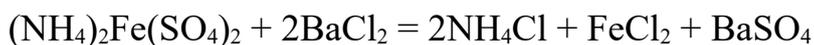
Реакция окисления **2** на воздухе: окисление европия(II) на воздухе протекает с образованием белого осадка $\text{Eu}(\text{OH})_3$.

Наконец, осталось сопоставить эти факты друг с другом. Реакция **3** с хлоридом магния, а также выпадение осадка в реакции **1 + 3** говорят о том, что **3** – *щелочной раствор перекиси*. Выделение бесцветного газа в щелочной среде из раствора **1** свидетельствует о наличии в нём катионов аммония. Тогда вещество в растворе **1** – $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ – соль Мора. О наличии в растворе сульфат-ионов говорит выпадение осадка с хлоридом бария. Ну и, наконец, белый осадок свинца, чья растворимость сильно зависит от температуры – это его хлорид, PbCl_2 . Значит, в растворе **2** был хлорид европия(II) – EuCl_2 .

Щелочной раствор перекиси (**3**) можно получить растворением в воде NaHO_2 (вещество **X**, массовая доля водорода равна 1,8%) либо Na_2O_2 (вещество **Y**).

2. Уравнения реакций:





3. Судя по тому, что из уже встречавшихся изменений конфигураций в данной реакции повторяется только $2s^22p^5 \rightarrow 2s^22p^6$, можно понять, что это превращение связано с раствором 3. $3d^0 \rightarrow 3d^3$ соответствует переходу *d*-металла из высшей степени окисления в меньшую на три. Это характерно для марганца: $\text{Mn}^{+7} \rightarrow \text{Mn}^{+4}$. Тогда реакция следующая:



Система оценивания:

1. Правильно определённый состав каждого из раствора оценивается в **4 балла**, частично верные ответы – **1-2 балла**. Пример: ответ « FeSO_4 в р-ре 1» оценивается в **2 балла**, т.к. не угадан один из катионов, а NiSO_4 – в **1 балл**, т.к. угадан только анион. В случае второго раствора **2 балла** ставится за хлориды двухвалентных *f*-элементов, соседствующих с европием (ошибка на одну клетку – Sm и Gd), хлориды других *f*-элементов – **1 балл**. Ответ « H_2O_2 в р-ре 3» оценивается в **2 балла**. Вещества X и Y оцениваются по **1 баллу**. Всего – **14 баллов**.

2. Правильные уравнения реакций с коэффициентами оцениваются по **1 баллу**. Реакции с неверными, но близкими по смыслу веществами – **0,5 баллов**. Правильные уравнения реакций с SmCl_2 и GdCl_2 вместо EuCl_2 оцениваются в **1 балл**. Всего – **8 баллов**.

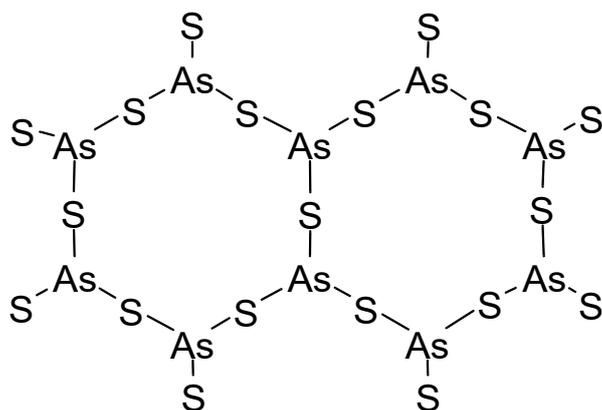
3. Правильно угаданное вещество – KMnO_4 – оценивается в **1 балл**, уравнение реакции с раствором 3 – **2 балла**. Всего за п.3 – **3 балла**.

ИТОГО: 25 баллов.

Задача 4. Упрощать – сложно, усложнять – просто

1. Название минерала – **аурипигмент**. Он окрашен в **желтый** (золотистый / золотисто-желтый) цвет, за что и получил своё название.

2. С учетом типичных валентностей и описаний структуры, можно предположить следующую структуру слоя:



Такие сотоподобные слои имеют стехиометрию 2:3, так как в каждом цикле 6 атомов мышьяка, принадлежащих 3 циклам одновременно (то есть $6/3 = 2$ атома на цикл), и 6 атомов серы, принадлежащих 2 циклам (то есть $6/2 = 3$ атома на цикл).

Поскольку каждый атом мышьяка и серы помимо связей имеет неподеленные электронные пары (1 у As и 2 у S), то циклы в действительности не плоские. Считается верным и объяснение с использованием гибридизации (формально у обоих элементов – sp^3).

3. Запишем выражение для константы равновесия процесса растворения:

$$K_1 = \frac{[\text{H}_2\text{AsO}_3^-]^2 [\text{HS}^-]^3}{[\text{OH}^-]^5}$$

Поскольку концентрация OH^- по условию фиксирована, то неизвестными являются только концентрации арсенит- и гидросульфид-ионов. При этом если растворимость As_2S_3 составляет s моль/л, то $[\text{H}_2\text{AsO}_3^-] = 2s$, $[\text{HS}^-] = 3s$, что следует из стехиометрии растворения. Тогда:

$$K_1 = \frac{(2s)^2 (3s)^3}{[\text{OH}^-]^5}$$

$$s = \sqrt[5]{\frac{K_1 [\text{OH}^-]^5}{2^2 \cdot 3^3}} = \sqrt[5]{\frac{2,2 \cdot 10^{-5} \cdot (10^{-3})^5}{4 \cdot 27}} = 4,59 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

Для перевода растворимости в г/л достаточно домножить на молярную массу сульфида мышьяка: $4,59 \cdot 10^{-3} \cdot 246,02 = 1,13$ г/л.

Иногда участники забывают учесть стехиометрию растворения, то есть решают уравнение без $2^2 \cdot 3^3$. Такое решение оценивается **половиной** от возможных баллов (получаемый в таком случае ответ – 0,0117 моль/л или 2,88 г/л).

4. Запишем выражения для констант равновесия:

$$K_2 = \frac{[\text{H}_2\text{AsO}_2\text{S}^-][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{AsO}_3^-][\text{HS}^-]}$$

$$K_3 = \frac{[\text{HAsS}_3^{2-}][\text{OH}^-]^2}{[\text{H}_2\text{AsO}_3^-][\text{HS}^-]^3}$$

Концентрация ионов HS^- в п.3 составляла $3s$, то есть $0,01377 \text{ М}$.

$$\frac{[\text{H}_2\text{AsO}_2\text{S}^-]}{[\text{HAsS}_3^{2-}]} = \frac{\frac{K_2[\text{H}_2\text{AsO}_3^-][\text{HS}^-]}{[\text{OH}^-]}}{\frac{K_1[\text{H}_2\text{AsO}_3^-][\text{HS}^-]^3}{[\text{OH}^-]^2}} = \frac{K_2[\text{OH}^-]}{K_3[\text{HS}^-]^2} = \frac{30 \cdot 10^{-3}}{1,8 \cdot 0,01377^2} = \mathbf{88}$$

Поскольку разница в концентрациях составляет почти 2 порядка, действительно, образованием тритиоарсенит-ионов можно пренебречь с неплохой точностью.

5. Поскольку напрямую сказано, что второе равновесие можно считать сильно смещенным вправо, а третьим пренебречь, воспользуемся этим и будем считать, что образовавшиеся в первом равновесии арсенит и гидросульфид реагируют по второй реакции почти полностью.

Пусть растворимость As_2S_3 равна s моль/л. Тогда первоначально в первой реакции образовалось $2s$ H_2AsO_3^- и $3s$ HS^- . Значит, с учетом сказанного выше, во второй реакции почти полностью тратится H_2AsO_3^- (его концентрация много меньше остальных ионов и близка к нулю), образуется $2s$ $\text{H}_2\text{AsO}_2\text{S}^-$, и остается еще s HS^- в избытке. –

$$K_2 = \frac{2s \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{AsO}_3^-] \cdot s} = \frac{2[\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{AsO}_3^-]}$$

$$[\text{H}_2\text{AsO}_3^-] = \frac{2[\text{OH}^-]}{K_2} = \frac{2 \cdot 10^{-3}}{30} = \mathbf{6,67 \cdot 10^{-5} \text{ М}}$$

$$K_1 = \frac{[\text{H}_2\text{AsO}_3^-]^2 s^3}{[\text{OH}^-]^5}$$

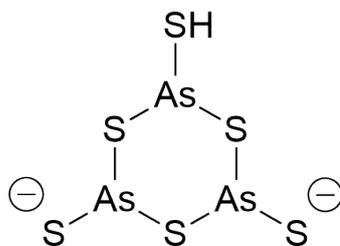
$$s = \sqrt[3]{\frac{K_1[\text{OH}^-]^5}{[\text{H}_2\text{AsO}_3^-]^2}} = \sqrt[3]{\frac{2,2 \cdot 10^{-5} \cdot (10^{-3})^5}{(6,67 \cdot 10^{-5})^2}} = \mathbf{0,367 \text{ М}}$$

$$[\text{HS}^-] = s = \mathbf{0,367 \text{ М}}$$

$$[\text{HAsS}_3^{2-}] = 2s = \mathbf{0,734 \text{ М}}$$

Растворимость в г/л составляет: $0,367 \cdot 246,02 = \mathbf{90,3 \text{ г/л}}$.

6. Структурная формула иона:



Ациклические структуры с двойными связями $\text{As}=\text{S}$ оцениваются в половину от возможного балла, если удовлетворяют валентностям мышьяка и серы.

7. Константа данного равновесия получается комбинированием выражений для константы кислотности H_3AsO_3 по первой ступени, константы кислотности сероводорода по первой ступени, констант кислотности тритиомышьяковистой кислоты по 2 ступеням, константы автопротолиза воды, а также константы K_3 .

Действительно, искомая константа:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{AsS}_3]}{[\text{H}_3\text{AsO}_3][\text{H}_2\text{S}]^3}$$

При этом:

$$K_{a1}(\text{H}_3\text{AsO}_3) = \frac{[\text{H}_2\text{AsO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_3\text{AsO}_3]}; \quad K_{a1}(\text{H}_3\text{AsS}_3) = \frac{[\text{H}_2\text{AsS}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_3\text{AsS}_3]}$$

$$K_{a2}(\text{H}_3\text{AsS}_3) = \frac{[\text{HAsS}_3^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{AsS}_3^-]}; \quad K_{a1}(\text{H}_2\text{S}) = \frac{[\text{HS}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{S}]}$$

$$K_3 = \frac{[\text{HAsS}_3^{2-}][\text{OH}^-]^2}{[\text{H}_2\text{AsO}_3^-][\text{HS}^-]^3}; \quad K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-].$$

Можно заметить, что:

$$K = \frac{K_3 \cdot (K_{a1}(\text{H}_2\text{S}))^3 \cdot K_{a1}(\text{H}_3\text{AsO}_3)}{K_{a1}(\text{H}_3\text{AsS}_3) \cdot K_{a2}(\text{H}_3\text{AsS}_3) \cdot K_w^2} = 5,56 \cdot 10^7$$

Система оценивания:

1. Название минерала и окраска – по **1 баллу**. Всего – **2 балла**.

2. Изображение двух циклов – **1 балл**, атомов, с которыми соединены циклы – **1 балл**, указание на то, что циклы неплоские – **1 балл** (без обоснования – **0 баллов**). Всего – **3 балла**.

3. Верное выражение для константы K_1 – **1 балл**. Верный расчет растворимости в г/л – **1 балл**. Всего – **2 балла**.

Если растворимость в моль/л рассчитана верно, но переведена в г/л неверно – **1 балл** (из двух). Верный ответ без решения **не оценивается**.

4. Верные выражения для K_2 и K_3 – по **1 баллу**. Расчет отношения концентраций – **1 балл**. Всего – **3 балла**.

Если в п.3 s было рассчитано неверно, но для своего значения s расчет выполнен верно – **полный балл**.

Если получено верное выражение для отношения концентраций, но расчет выполнен неверно – **0,5 балла** (из одного).

Ответ без приведенного решения и расчета – **0 баллов**.

5. Значения 3 концентраций и растворимости (в г/л) – по **2 балла**. Всего – **8 баллов**.

Если ответ получен иным верным способом (например, без приближений) – **полный балл**.

В каждом случае если получено верное выражение для концентрации, но численный ответ неверен – **1 балл** (вместо двух).

6. Структура – **2 балла**.

7. Верное выражение для константы равновесия – **3 балла**, численный ответ – **2 балла**. Всего – **5 баллов**.

ИТОГО: 25 баллов.

11 класс

Задача 1. Разделение соседей

1. При $x = 0,11$ состав минерала можно записать так: $L_{0,89}M_{1,11}S_2$. Обозначим молярную массу этого химического соединения за M , молярные массы M и $L - M_M$ и M_L соответственно. Тогда можно записать систему из следующих уравнений:

$$\frac{100}{M} \cdot 0,89 \cdot M_L \cdot 0,83 = 23,95 - \text{масса выделенного } L \text{ (с учетом выхода)}$$

$$M = 0,89 M_L + 1,11 M_M + 2 \cdot 32,06$$

Подставляя выражения для M в первое уравнение и немного преобразуя его получаем:

$$\frac{M_L}{0,89 M_L + 1,11 M_M + 64,12} = 0,3242$$

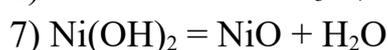
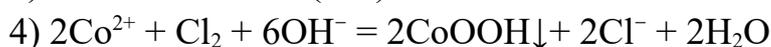
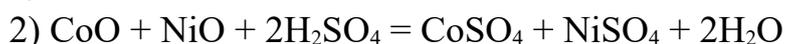
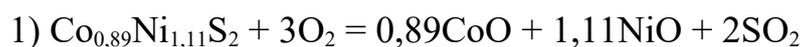
$$0,711 M_L - 0,36 M_M = 20,75$$

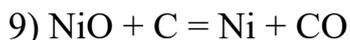
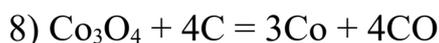
Учитывая то, что L и M – соседи и находятся в одном периоде, для грубой оценки их молярных масс можно принять, что $M_L \approx M_M$. Тогда:

$$M_L \approx M_M \approx \frac{20,75}{0,351} = 59,1 \text{ г/моль}$$

Значит, L и M находятся в третьем периоде таблицы Менделеева. Из всех пар металлов-соседей подходят только Co и Ni , хотя близость их молярных масс не дает понять, кто из них обозначен как L , а кто как M . Это можно сделать, внимательно изучив методику их разделения. После второй стадии образуется водный раствор, содержащий ионы Co^{2+} и Ni^{2+} . При обработке хлором в щелочной среде кобальт окислится, и в слабокислой среде в осадок будет переходить именно Co^{3+} . То есть $L - Co$, а $M - Ni$ (это можно понять и дальше по ходу решения задачи, т.к. плоско-квадратная геометрия комплексов характерна именно для никеля).

Реакции:





Для пар реакций 2-3, 4-5, 6-7 и 8-9 порядок не влияет на оценку.

Осадок 1 – **CoOOH** ($\text{Co}(\text{OH})_3$, $\text{CoOOH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$).

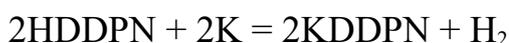
Осадок 2 – **Ni(OH)₂**.

2. Наиболее характерной степенью окисления никеля является степень окисления +2. То есть $n = 2$. Тяжелым аналогом никеля можно назвать Pd (и Pt в меньшей степени). **M₂ – Pd**.

Квадратной геометрии комплекса соответствует **dsp²-гибридизация** орбиталей комплексообразователя.

3. Интенсивная окраска раствора щелочного металла и низкая температура кипения однозначно указывают на то, что **F – это NH₃**. Интенсивная окраска растворов объясняется наличием в нем сольватированных электронов.

4. По использованию сокращений HDPPN и KDPPN можно догадаться, что HDPPN – органическая кислота. Причем условия получения ее калиевой соли указывают на то, что pK_a кислоты очень большое. Уравнение реакции HDPPN с калием (его раствором в жидком аммиаке) можно записать так:



Тогда:

$$\frac{n(\text{KDPPN})}{n(\text{H}_2)} = 2$$

$$n(\text{H}_2) = \frac{57,79 \cdot 10^{-3}}{22,4} = 2,58 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$M(\text{KDPPN}) = \frac{1,39}{2 \cdot 2,58 \cdot 10^{-3}} = 269,38 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{HDPPN}) = 269,38 - 39,098 + 1,008 = 231,29 \text{ г/моль}$$

HDPPN – $\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_z\text{O}_m$ и нельзя отрицать возможное присутствие других элементов. Тогда:

$$x = \frac{231,29 \cdot 0,9}{12} = 17,3 \Rightarrow x = 17$$

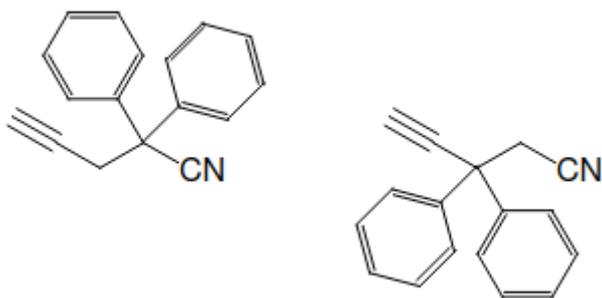
$$z = \frac{231,29 \cdot 0,06}{14} = 0,99 \Rightarrow z = 1$$

Без азота и углерода от молярной массы остается 13 г/моль. Значит, формула **HDPPN** – **C₁₇H₁₃N**. Соединение содержит тройную связь CN и CC и обра-

зует осадки с солями меди и серебра. Значит в нем есть терминальная тройная связь (*источник кислого протона*). Степень ненасыщенности соединения равна:

$$(17 \cdot 2 + 2 + 1 - 13) / 2 = 12$$

За вычетом двух тройных связей останется 8. В соединении есть ароматические протоны, а значит, скорее всего, в нем есть бензольное кольцо. За вычетом четырех от 8 останется 4. Учитывая симметричность соединения (отсутствие хиральности), можно предположить наличие в нем еще одного бензольного кольца. Под все условия подходит несколько структур, из которых мы приведем две:



Иные подходящие структуры также считаются верным ответом. Засчитывается 2 верные структуры (если приведено больше – за каждую верную +2 балла, за каждую неверную минус 2 балла, в сумме не более 4 баллов и не менее 0).

5. Наиболее логичным продуктом реакции можно считать соединение $K_2[Ni(DPPN)_4]$ (учитывая намек на склонность никеля к образованию квадратных комплексов). Тогда:

$$n(KDPPN) = 2 \cdot 2,58 \cdot 10^{-3} = 5,16 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$n(E) = \frac{5,16 \cdot 10^{-3}}{4} = 1,29 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$M(E) = \frac{0,927}{0,67 \cdot 1,29 \cdot 10^{-3}} = 1072,54 \text{ г/моль}$$

Если вычесть из этого молярную массу предполагаемого соединения, останется еще примерно 15 г/моль, что может соответствовать только аммиаку. То есть **E** – сольват $K_2[Ni(DPPN)_4]$. **E** – $K_2[Ni(DPPN)_4] \cdot NH_3$

Перейдем к определению **X**. Если в **X** содержится только один атом никеля, то:

$$M(X) = \frac{0,31}{1,29 \cdot 10^{-3}} = 240,31 \text{ г/моль}$$

Судя по молярной массе, соединение **X** – комплексное. В синтезе комплекса, где катионом выступает калий, логично использовать производные того же калия. Если формула **X** – $K_2[NiR_4]$, где R – отрицательно заряженный лиганд, то:

$$M(R) = 240,31 - 2 \cdot 39,1 \cdot 58,7 \approx 26 \text{ г/моль, что соответствует цианиду.}$$



Анионы обоих соединений представляют из себя плоские квадраты $[NiL_4]^{2-}$, где для **E** L – DPPN, а для **X** L – CN.

Система оценивания:

1. Определение металлов **L** и **M** – по **0,5 балла**. Реакции с 1 по 10 – по **1 баллу**. За уравнения реакций без коэффициентов или с ошибкой в коэффициентах – по **0,5 балла**. Осадки 1 и 2 – по **1 баллу**. Всего – **13 баллов**.

2. M_2 и n – по **0,5 балла**. Гибридизация – **1 балл**. Всего – **2 балла**.

3. Формула **F** и объяснение окраски – по **1 баллу**. Всего – **2 балла**.

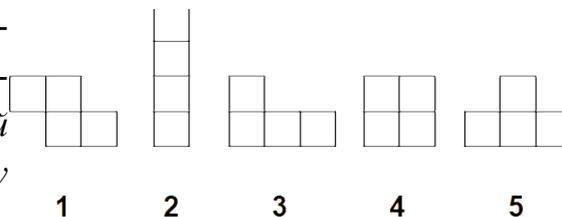
4. Определение молярной массы KDPPN – **1 балл**. Изомеры – по **2 балла за правильные структуры (но не более 4 баллов)**. За каждый неправильный – штраф **2 балла (но не более 2 баллов)**. Если неправильно определена молярная масса, то штраф не накладывается. Всего – **5 баллов**.

5. Определение формул **X** и **E** – по **1 баллу**. Строение анионов **E** и **X** – по **0,5 балла**. Всего – **3 балла**.

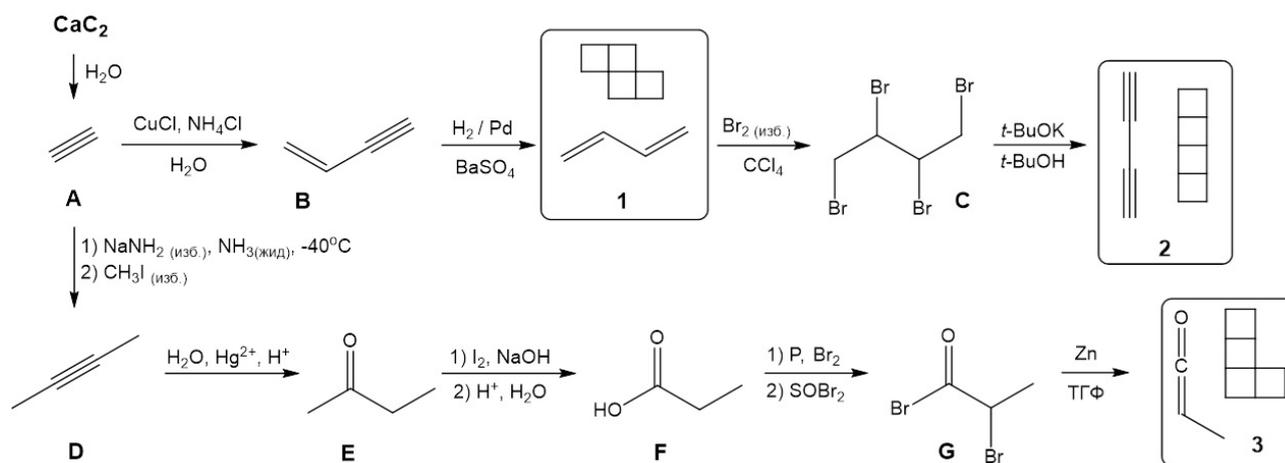
ИТОГО: 25 баллов.

Задача 2. Химический тетрис

Главные подсказки в решении данной задачи – это фигуры тетриса и «правила игры». Согласно правилам «каждый квадрат фигуры соответствует атому углерода, гетероатому или циклическому фрагменту, а атомы водорода при описании формы фигур не учитываются...» При этом, молекулы-фигуры 1–3 имеют ациклическое строение, а в составе соединений 4 и 5 присутствуют циклы».

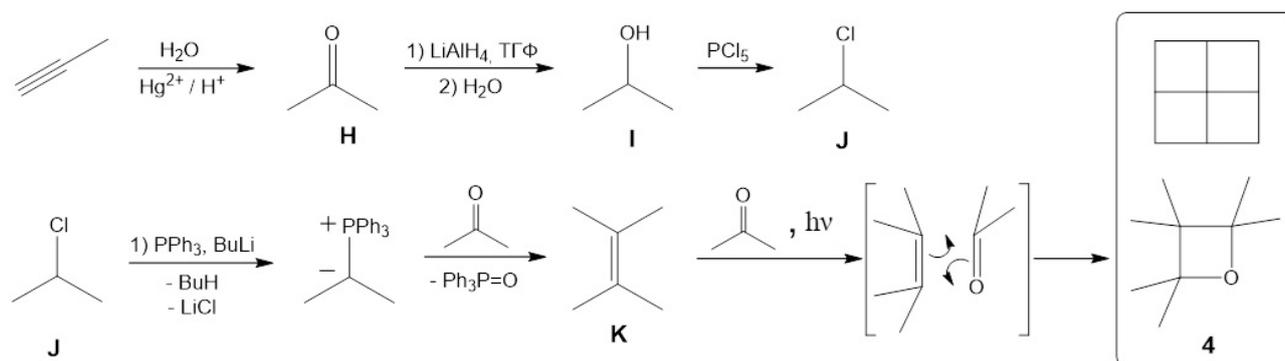


Синтез первых трех соединений представлен на следующей схеме и, как было упомянуто в подсказке, ни на одном из этапов не содержит циклических фрагментов:



При оценивании полный балл для соединения **1** засчитывается только в случае указания диена в *s-транс*-конформации, поскольку именно она подходит под соответствующую форму фигуры. То же самое касается диацетилена **2**, в котором все валентные углы должны быть равны 180 градусам, и метилкетена **3**, у которого фрагмент C=C=O также является линейным.

Далее было предложено синтезировать оставшиеся соединения **4** и **5**, про которые известно, что они могут содержать циклические фрагменты:

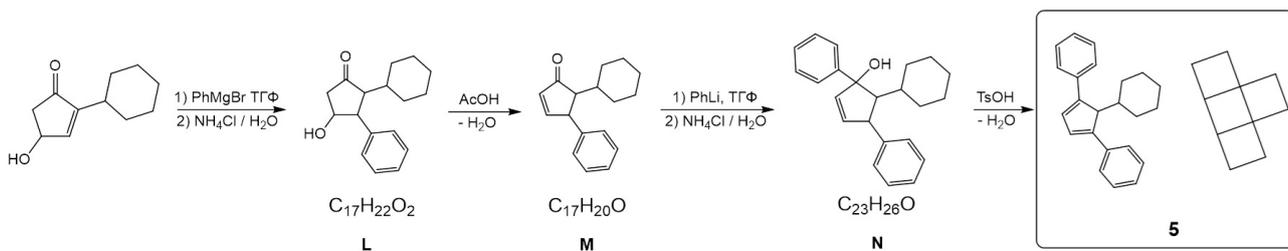


Комментарий:

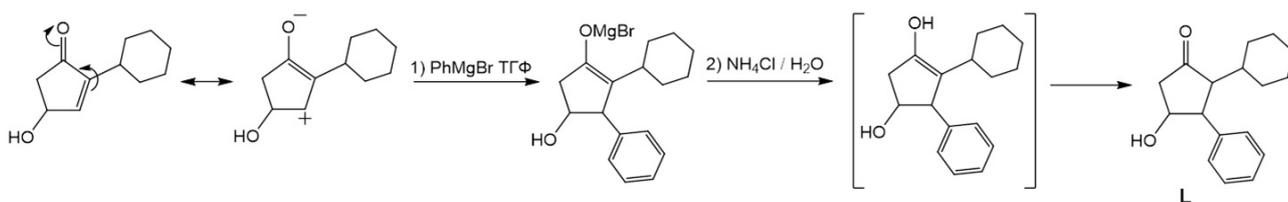
1) Превращение **J** в **K** – реакция Виттига, которая используется для получения алкенов заданного строения из илидов фосфора (первая стадия) и карбонильных соединений.

2) Превращение **K** в **4** – реакция [2+2]-циклоприсоединения ацетона к 2,3-диметилбутену-2, приводящая к образованию гексаметилоксетана **4**. В данной молекуле присутствуют мешающие нам 6 метильных групп, однако по условию задачи мы о них осведомлены, а атомы четырехчленного цикла составляют тот самый квадрат из четырех фрагментов, в роли которых выступают 3 атома углерода и один атом кислорода.

Последняя цепочка превращений наиболее сложная, поэтому на схеме были дополнительно представлены брутто-формулы продуктов реакций.



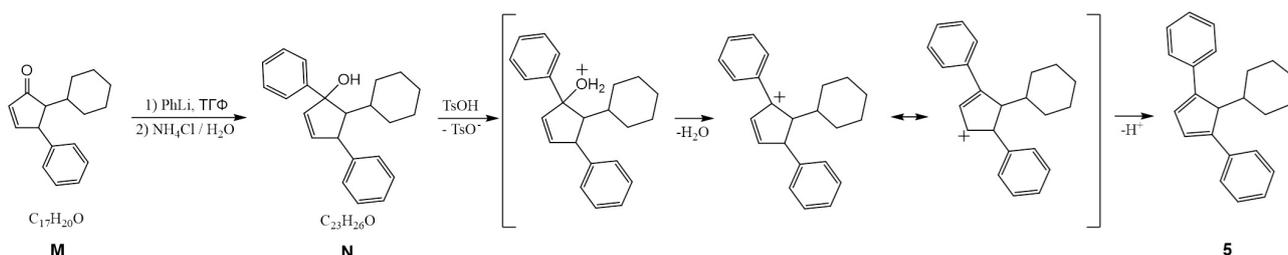
Первая стадия с участием реактива Гриньяра на первый взгляд должна протекать по карбонильному атому углерода, однако в данных условиях реактив Гриньяра преимущественно участвует в реакции 1,4-присоединения из-за сопряжения карбонильной группы с двойной связью:



Дополнительно нам сообщили, что в молекуле **L** присутствует только одна гидроксильная группа, что также исключает возможность протекания реакции по карбонильному атому углерода, поскольку тогда в результате гидролиза их осталось бы две.

Далее на основе брутто-формулы **M** можно сделать вывод, что протекает обычная реакция дегидратации, но двойная связь формируется не с третичным атомом углерода, а так, чтобы образовалось сопряжение с карбонильной группой. Реакция **M** с фениллитием протекает иначе, нежели с реактивом Гриньяра, этот реагент используют, когда в сопряженных альдегидах и кетонах требуется провести реакцию по карбонильному атому и избежать образования продукта 1,4-присоединения.

Последняя стадия – уже известная нам дегидратация, но со своими особенностями. Поскольку отщепление воды приводит к появлению положительного заряда на атоме углерода, двойная связь мигрирует ближе к ароматическому кольцу, создавая более длинную цепь сопряжения, а значит и более устойчивый карбокатион. Затем от соседнего атома отщепляется протон и формируется вторая C=C связь. В результате образуется продукт, в котором две двойные связи и два ароматических кольца образуют единую цепь сопряжения.



Система оценивания:

1. Ответ на первый вопрос – **14 баллов** (по **1 баллу** за структурные формулы А–N).

2. Ответ на второй вопрос – **11 баллов** (по **2 балла** за структурные формулы соединений 1–4, **3 балла** – за соединение 5). При оценивании полные **3 балла** для соединения 5 засчитываются в случае правильного продукта с надлежащим расположением двойных связей в пятичленном цикле. **2 балла** – за правильный продукт с неверным расположением двойных связей. В случае написания продукта 1,4-присоединения PhLi к веществу **М** засчитывается **1 балл** за продукт **Н** и **0 баллов** за неправильный продукт **5**.

ИТОГО: 25 баллов.

Задача 3. Китайские фонарики

1. В упомянутых комплексах на один ион комплексообразователя приходится два ацетат-иона, т. е. на один атом металла приходится четыре атома углерода, а на биядерный фрагмент – восемь (может приходится и больше, если лиганды L будут углерод-содержащими). Исходя из этого, можно вычислить молярные массы комплексов **К₁–К₄** соответственно:

$$M = 12,01 \cdot 8 / 0,2406 = 399,33 \text{ г/моль (К}_1\text{)}$$

$$M = 12,01 \cdot 8 / 0,2554 = 376,19 \text{ г/моль (К}_2\text{)}$$

$$M = 12,01 \cdot 8 / 0,2245 = 427,97 \text{ г/моль (К}_3\text{)}$$

$$M = 12,01 \cdot 8 / 0,1854 = 518,23 \text{ г/моль (К}_4\text{)}$$

Откуда можно вычислить атомные веса комплексообразователей:

$$M = 399,33 \cdot 0,3183 / 2 = 63,55 \text{ г/моль (К}_1\text{)}$$

$$M = 376,19 \cdot 0,2764 / 2 = 51,99 \text{ г/моль (К}_2\text{)}$$

$$M = 427,97 \cdot 0,4483 / 2 = 95,93 \text{ г/моль (К}_3\text{)}$$

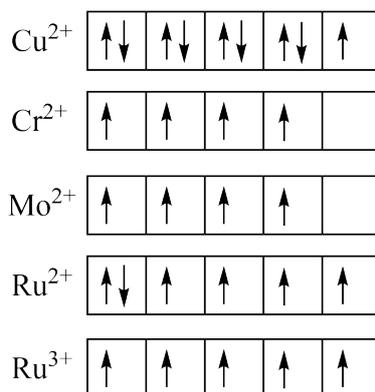
$$M = 518,23 \cdot 0,3901 / 2 = 101,08 \text{ г/моль (К}_4\text{)}$$

Исходя из сопоставления полученных значений с Периодической системой можно сделать вывод о том, что комплексообразователем в **К₁** является медь, в **К₂** – хром, в **К₃** – молибден и в **К₄** – рутений. Далее вычитая из полученных ранее молярных масс комплексов молярные массы двух комплексообразователей и четырех ацетат ионов (59,04 г/моль) можно установить, что в комплексах **К₁** и **К₂** остается по 36 г/моль. Такая молярная масса соответствует двум молекулам воды. В случае аналогичного расчета для **К₃** получается, что лиганды L отсутствуют. Для **К₄** остается 79,9 г/моль, что соответствует одному иону брома.

Таким образом, комплексы **K**₁–**K**₄ имеют следующий состав:

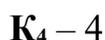
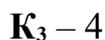
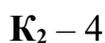
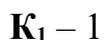


2. Исходя из составов комплексов можно установить, что в комплексах **K**₁–**K**₃ комплексообразователь находится в степени окисления +2, а в **K**₄ два комплексообразователя имеют разную степень окисления: один +2, а другой +3. Приведем электронно-ячеечные формулы для таких ионов:

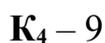
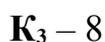
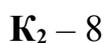
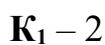


Исходя из этих формул нетрудно оценить общее число неспаренных электронов на два иона комплексообразователя, а также максимальную возможную кратность связи металл-металл (последняя определяется числом неспаренных электронов у одного иона комплексообразователя, если у двух ионов комплексообразователя оно разное (как в последнем комплексе), то определяется по тому иону, где меньше неспаренных электронов).

Исходя из этого получается, что максимально возможные кратности связей в комплексах **K**₁–**K**₄ составят:



Число неспаренных электронов в двух свободных ионах для комплексов **K**₁–**K**₄ будет равно:



3. Исходя из данных задачи можно сделать простое предположение, что если расстояние металл-металл равно или даже короче данного расстояния в металле, то связь металл-металл в комплексе присутствует. Если же расстояние в комплексе больше, чем расстояние в простом веществе, то связь металл-металл отсутствует, но при общем уменьшении числа неспаренных электронов есть антиферромагнитное взаимодействие через мостиковые лиганды. На основе этого можно сделать следующие заключения о наличии связи металл-металл в комплексах K_1 – K_4 :

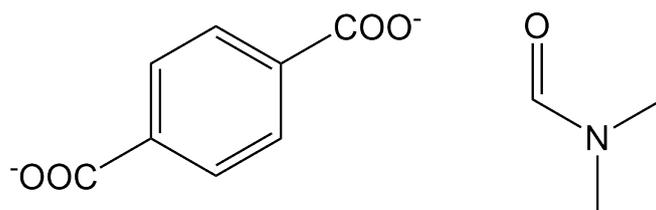
K_1 – нет (есть антиферромагнитное взаимодействие)

K_2 – есть

K_3 – есть

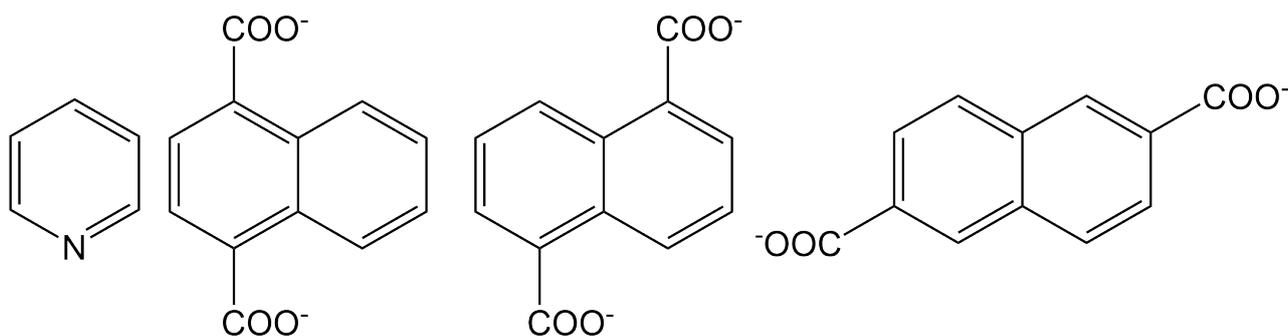
K_4 – есть

4. Простейший возможный ароматический дикарбоксилат – анион терефталевой кислоты (1,4-бензолдикарбоновая кислота, другие изомеры не подходят по стерическим причинам), его брутто-формула $C_8H_4O_4$, вычитая которую из общей формулы комплекса **A** остается $C_3H_9NO_2$ (с вычетом и комплексообразователя). Лиганд L, являющийся простой неорганической молекулой, подходящий с учетом оставшейся брутто-формулы в такой состав – вода, причем одна молекула на один комплексообразователь. Тогда оставшаяся формула имеет вид C_3H_7NO . Из распространенных органических растворителей под такую формулу подходит диметилформамид. Структурные формулы дикарбоксилата и растворителя в составе **A** следующие:

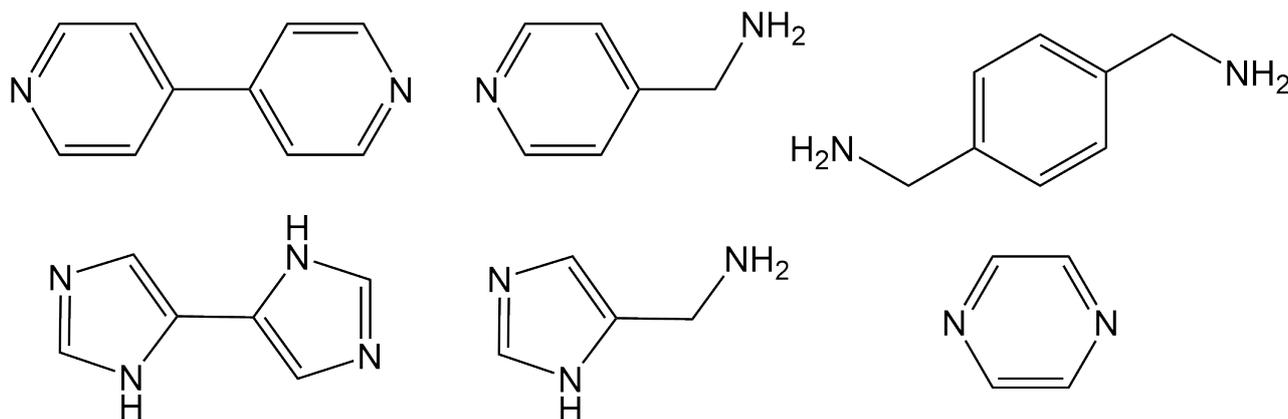


В структуре **A** пустоты имеют форму ромбической призмы.

5. Шестичленный ароматический N-донорный лиганд (отдельно существующий в виде жидкости с неприятным запахом и используемый как растворитель) в составе **B** – это пиридин, брутто-формула которого C_5H_5N . Тогда на анион ароматического дикарбоксилата остается брутто-формула $C_{12}H_6O_4$. Структурная формула пиридина и возможные структуры дикарбоксилата (с учетом мостиковой роли и необходимости сохранения bicyclic фрагментов в комплексе подходят структуры где две карбокси-группы расположены в примерно противоположных местах молекулы нафталина) в составе **B** следующие:



6. В качестве таких лигандов могут быть приведены различные соединения на основе как пиридина, так и имидазола, и даже бензола. Следует учитывать доступность неподеленной пары электронов атома азота для участия в комплекссообразовании (отсюда она не должна участвовать в сопряжении с ароматическим кольцом), а также достаточное удаление двух групп мостикового лиганда друг от друга, чтобы соседние биядерные фрагменты, связанные мостиком, не испытывали сильное стерическое отталкивание. Примеры возможных структур:



Система оценивания:

1. Ответ на первый вопрос – **8 баллов** (по **2 балла** за формулы комплексов K_1 - K_4 , подтвержденные расчетами, если нет расчета – по **1 баллу** за правильную формулу).

2. Ответ на второй вопрос – **6 баллов** (по **0,5 балла** за электронную конфигурацию для двух ионов комплексообразователя каждого комплекса, кратность связи и число неспаренных электронов).

3. Ответ на третий вопрос – **3 балла** (по **0,5 балла** за правильную правильное указание наличия связи, **1 балл** за общее пояснение. *Примечание: ввиду того, что в комплекте заданий, выданных участникам, были перепутаны заголовки столбцов таблицы (металл и комплекс), ответ засчитывается в соответствии с цифрами в выданном комплекте заданий; либо, если участник хорошо знает химию и догадался о перепутанности столбцов, то балл выставляется в соответствии с авторским решением).*

4. Ответ на четвертый вопрос – **4 балла** (по **1 баллу** за правильные структуры дикарбоксилата и органического растворителя, **1 балл** за качественное описание пустот (оценивается любое разумное описание формы пустот), **1 балл** за указание неорганических молекул; в случае дикарбоксилата мета-изомер оценивается в **0,5 балла**, а орто – в **0 баллов**).

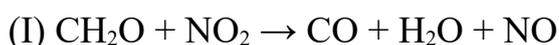
5. Ответ на пятый вопрос – **2 балла** (по **1 баллу** за структуры дикарбоксилата и лиганда L; структура дикарбоксилата оценивается только одна).

6. Ответ на пятый вопрос – **2 балла** (по **1 баллу** за структуру, оценивается не более двух подходящих под условие задачи структур).

ИТОГО: 25 баллов.

Задача 4. Как дела? СносNO

1. По описанному перечню продуктов можно записать следующие две реакции:



2. Выразим отношение скоростей в первой и второй строчках таблицы экспериментальных данных:

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{k[\text{NO}_2]_1^a [\text{CH}_2\text{O}]_1^b}{k[\text{NO}_2]_2^a [\text{CH}_2\text{O}]_2^b} = \frac{(3,74 \cdot 10^{-3})^a (4,67 \cdot 10^{-3})^b}{(3,74 \cdot 10^{-3})^a (1,31 \cdot 10^{-3})^b} = \left(\frac{4,67}{1,31}\right)^b = \frac{5,56 \cdot 10^{-5}}{1,56 \cdot 10^{-5}}$$

$$3,56^b = 3,56$$

Очевидно, **b = 1**.

Аналогично поступим с отношением скоростей в 1 и 3 наборе данных:

$$\frac{r_1}{r_3} = \frac{k[\text{NO}_2]_1^a [\text{CH}_2\text{O}]_1^b}{k[\text{NO}_2]_3^a [\text{CH}_2\text{O}]_3^b} = \frac{(3,74 \cdot 10^{-3})^a (4,67 \cdot 10^{-3})^b}{(9,38 \cdot 10^{-3})^a (6,33 \cdot 10^{-3})^b} = \left(\frac{3,74}{9,38}\right)^a \cdot \frac{4,67}{6,33} = \frac{5,56 \cdot 10^{-5}}{1,89 \cdot 10^{-4}}$$

$$(0,399)^a \cdot 0,738 = 0,294$$

Очевидно, **a = 1**.

Рассчитаем константы скорости при двух температурах исходя из определенных порядков.

$$k_{177} = \frac{r_1}{[\text{NO}_2]_1 [\text{CH}_2\text{O}]_1} = \frac{5,56 \cdot 10^{-5}}{3,74 \cdot 10^{-3} \cdot 4,67 \cdot 10^{-3}} = \mathbf{3,18 \text{ л/(моль}\cdot\text{с)}}$$

$$k_{157} = \frac{r_4}{[\text{NO}_2]_4 [\text{CH}_2\text{O}]_4} = \frac{1,37 \cdot 10^{-5}}{8,88 \cdot 10^{-3} \cdot 1,12 \cdot 10^{-3}} = \mathbf{1,38 \text{ л/(моль}\cdot\text{с)}}$$

3. Выразим отношение констант скорости при двух температурах, а затем из него – энергию активации. При расчетах температуры переведем в кельвины:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{Ae^{\frac{-E_A}{RT_2}}}{Ae^{\frac{-E_A}{RT_1}}} = e^{\frac{E_A}{RT_1} - \frac{E_A}{RT_2}} = e^{\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

$$\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \ln \frac{k_2}{k_1}$$

$$E_A = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{8,314 \cdot 430 \cdot 450}{450 - 430} \ln \frac{3,18}{1,38} = 67149 \text{ Дж/моль} =$$

$$= \mathbf{67,1 \text{ кДж/моль}}.$$

4. В параллельных реакциях такого типа отношение числа образующихся в двух путях молекул продуктов равно отношению констант скорости, то есть:

$$\frac{k_2}{k_3} = \frac{[\text{CO}]}{[\text{CO}_2]} = 2 \Rightarrow k_2 = 2k_3$$

$$k_2 + k_3 = 3k_3 = 2,57 \cdot 10^{10} \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$$

$$k_3 = \mathbf{8,57 \cdot 10^9 \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}}$$

$$k_2 = 2k_3 = \mathbf{1,71 \cdot 10^{10} \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}}.$$

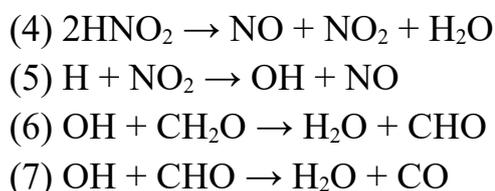
Согласно условию, константы скоростей этих реакций не зависят от температуры. Это значит, что энергии активации этих реакций равны нулю ($E_{A2} = E_{A3} = 0$), что видно и из уравнения Аррениуса, и из уравнения для $d(\ln k)/dT$, приведенного в условии.

5. Радикалы СНО образуются по реакции (1) со скоростью $r_1 = k_1[\text{CH}_2\text{O}][\text{NO}_2]$ и тратятся в реакциях (2) и (3) с суммарной скоростью $r_2 + r_3 = (k_2 + k_3)[\text{СНО}][\text{NO}_2]$. Для постоянства концентрации [СНО] необходимо, чтобы скорость образования была равна скорости траты:

$$k_1[\text{CH}_2\text{O}][\text{NO}_2] = (k_2 + k_3)[\text{СНО}][\text{NO}_2]$$

$$[\text{СНО}] = \frac{k_1[\text{CH}_2\text{O}]}{k_2 + k_3} = \frac{1,5 \cdot 10^{-3}}{2,57 \cdot 10^{10}} = \mathbf{5,8 \cdot 10^{-14} \text{ моль/л}}.$$

6. Реакция распада азотистой кислоты на устойчивые продукты аналогична её разложению в растворе. Остальные стадии конструируются по описанию в условии:



7. Выразим логарифм константы скорости, затем, пользуясь уравнением из условия, продифференцируем его по температуре и выразим энергию активации.

$$\ln k = \ln(3 \cdot 10^9) + \ln(T^{1,27}) + \ln\left(e^{-\frac{1330}{T}}\right) = 21,82 + 1,27 \ln T - \frac{1330}{T}$$

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1,27}{T} + \frac{1330}{T^2}$$

$$E_A = RT^2 \left(\frac{1,27}{T} + \frac{1330}{T^2} \right) = 1,27 RT + 1330 R$$

При 298 К:

$$E_A = 1,27 \cdot 8,314 \cdot 298 + 1330 \cdot 8,314 = 14204 \text{ Дж/моль} = \mathbf{14,2 \text{ кДж/моль}}.$$

Система оценивания:

1. Уравнения 2 реакций – по **1 баллу**. Всего – **2 балла**.
2. Порядки a и b , k при двух температурах – по **1 баллу**. Всего – **4 балла**.
3. Значение энергии активации – **3 балла**. Ответ без приведенного решения и расчета – **0 баллов**; верное решение и расчет, полученное исходя из неверных значений из п.2 – **полный балл**.
4. Значения 2 констант скорости и 2 энергий активации – по **1 баллу**. Всего – **4 балла**. Ответ без решения или обоснования – **0 баллов**.
5. Значение концентрации – **3 балла**. Ответ без приведенного решения и расчета – **0 баллов**.
6. Уравнения реакций (4)–(7) – по **1 баллу**. Всего – **4 балла**.
7. Выражение для энергии активации через температуру – **3 балла**. Значение энергии активации при 298 К – **2 балла**. Всего – **5 баллов**.

ИТОГО: 25 баллов.