

Решения и разбалловка

Редакторы: Хасаншина Л.И., Курамшин Б.К.

Задача 1. Изoeлектронность не порок

(автор: Фасхутдинов Р.М.)

1. Судя по всему **A** – это оксид элемента **X**, а **B** – частично дегидратированная кислота. Рассчитаем отношение количества отщепленных молекул воды на 1 молекулу **A** во 2 и 3 реакциях: $n = \frac{0.2911}{0.2056(1-0.2911)} = 2$. Из этого можно предположить, что **B** – кислота с формулой H_3XO_3 , тогда **B** – HXO_2 , отсюда следует, что



Соль кислоты **B**, содержащая тетраэдрический однозарядный анион **B₁** – $Na[B(OH)_4]$. При подкислении раствора тетрагидроксобората образуется множество анионов, содержащих атомы бора с КЧ 3 и 4, оксо- и гидроксомостики.

Г₁ содержит в своем составе шестичленный цикл, скорее всего из фрагмента B_3O_3 , тогда он имеет строение $[B_3O_3(OH)_n]^{3-n}$, тогда можно составить уравнение:

$$m/z = \frac{10.811 \cdot 3 + 15.999 \cdot 3 + (15.999 + 1.008)n}{3-n}$$

Отсюда $n = 5$, значит **Г₁** – $[B_3O_3(OH)_5]^{2-}$

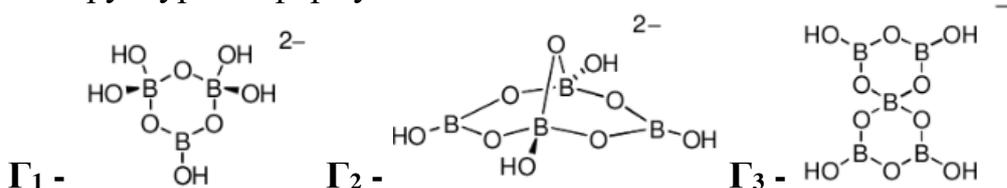
Попробуем подобрать формулу **Г₂** и **Г₃**. Для **Г₂** получается формула $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$, значит **Г₂** – тетраборат-анион. m/z для аниона **Г₃** очень большая, значит можно предположить, что это моноанион. Тогда его формулу можно представить как $H_aB_bO_{(a+3b+1)/2}$. После недолгого перебора получается формула $[H_4B_5O_{10}]^-$. При электролизе растворов солей кислородсодержащих кислот часто происходит анодное окисление с образованием пероксосоединений. Зная это можно получить формулу $NaBO_3 \cdot H_2O$.

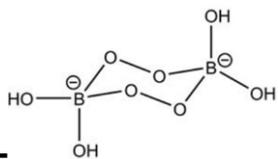
Тогда **X** – **B**, **A** – B_2O_3 , **B** – H_3BO_3 , **B₁** – $Na[B(OH)_4]$, **B** – HBO_2 , **Г₁** – $[B_3O_3(OH)_5]^{2-}$, **Г₂** – $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$, **Г₃** – $[H_4B_5O_{10}]^-$

Уравнения реакций:



2. Структурные формулы анионов:



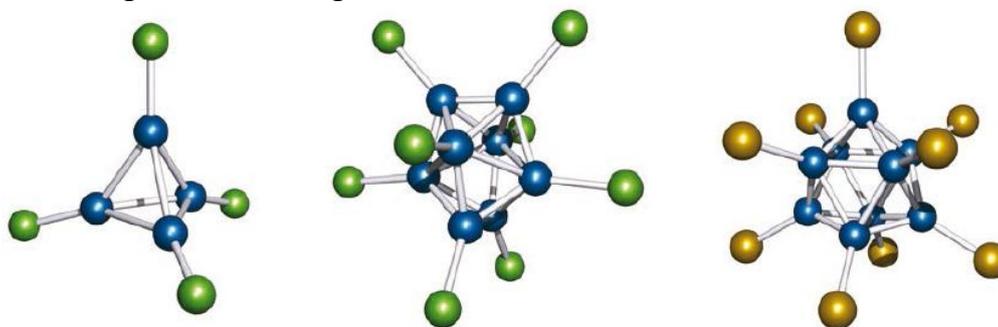


Анион Д -

3. Можно предположить, что **Ж** – галогенид бора со степенью окисления меньше трех. При несложном переборе получается формула BCl_2 , значит **Ж** – B_2Cl_4 , **Е** - BCl_3 . **З₁** **З₂** и **З₃** – кластерные хлориды бора с формулами $[\text{BCl}]_n$. Количество скелетных электронов равно разнице общего количества валентных электронов бора и числа электронов бора, участвующих в образовании B-Cl . Следовательно, число скелетных электронов равно $2n$.

Тогда **Е** - BCl_3 **Ж** – B_2Cl_4 **З₁** – B_4Cl_4 , **З₂** – B_8Cl_8 , **З₃** – B_9Cl_9 .

4. **З₁** – тетраэдр, **З₂** – тригональный додекаэдр (курносый бисфеноид), **З₃** – одношапочная квадратная антипризма.



5. $M_{\text{II}} = 0.966 \cdot 29 = 28$ г/моль. Следовательно **И** – CO , а вещества **Y₁**–**Y₄** – это различные карбонилы бора. Определим формулы веществ. **Y₁** – $(\text{BCO})_n$, **Y₂** – $[(\text{BCO})_n]^+$, **Y₃** – $\text{B}_3(\text{CO})_4^+$, **Y₄** – $\text{B}_3(\text{CO})_5^+$.

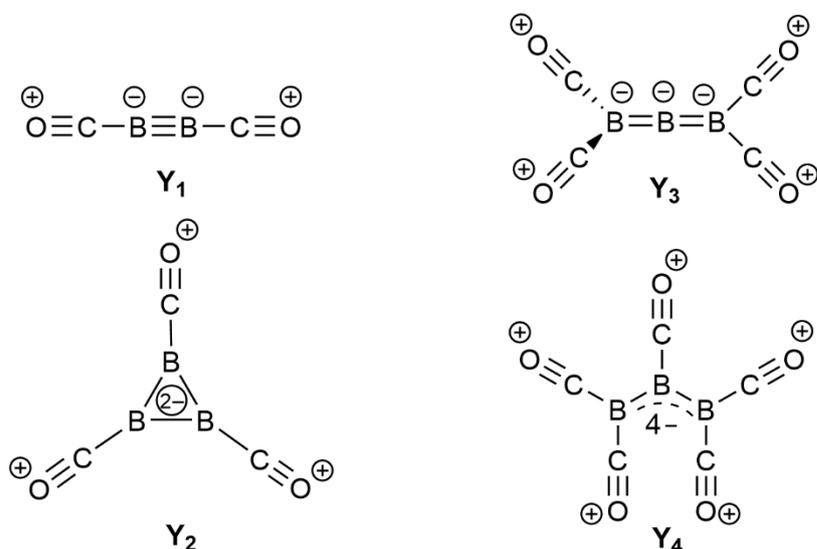
Y₁ имеет бесконечное количество плоскостей симметрии, две оси симметрии и центр инверсии. Из этого можно сделать вывод, что **Y₁** – это симметричная линейная молекула – аналог ацетилена.

Y₂ имеет четыре плоскости симметрии, четыре оси симметрии и не имеет центра инверсии, из чего можно предположить, что **Y₂** – треугольная молекула с формулой $(\text{BCO})_3^+$ – аналог циклопропилен-катиона.

Y₃ имеет 2 плоскости симметрии, 3 оси симметрии и не имеет центра инверсии. Следовательно, **Y₃** имеет форму вытянутого тетраэдра, а строение $\text{B}_3(\text{CO})_4^+$ анаогично строению аллена ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$).

Y₄ имеет 2 плоскости симметрии, одну ось симметрии и не имеет центр инверсии. Следовательно, **Y₄** имеет угловую форму, а строение $\text{B}_3(\text{CO})_5^+$ аналогично строению аллил-аниона (C_3H_5^-)

Структурные формулы:



Система оценивания:

1. Определение элемента **X**, формулы веществ **A**, **B**, **B₁**, **B**, по 0,5 балла, формулы **Г₁**–**Г₃** по 1 баллу, уравнения реакций по 0,5 балла – **7,5 баллов**.
2. Структурные формулы **Г₁**–**Г₃**, аниона **Д** по 1 баллу – **4 балла**.
3. Формулы веществ **E**, **Ж**, **З₁**, **З₂**, **З₃** по 1 баллу – **5 баллов**.
4. Тип полиэдра **З₁**–**З₃** по 0,5 балла – **1,5 балла**.
5. Формулы **Y₁** – **Y₄** по 0,5 баллов, формула **И** 1 балл, структурная формула и органический аналог **Y₁** – **Y₄** по 0,5 баллов – **7 баллов**.

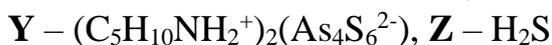
ИТОГО: 25 баллов.

Задача 2. Свинка полицейский

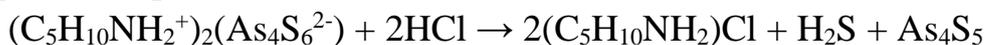
(автор: Перов Н.В.)

1. По качественным признакам понятно, что **A** – соединение серы с мышьяком (характерная окраска, способ получения). Действительно, $M(\text{As}_4\text{S}_5)/M(\text{As}_4\text{S}_4) = 1.075$. Тогда **A** – As_4S_3 , **B** – As_4S_4 , **C** – As_4S_5 , **X** – S.

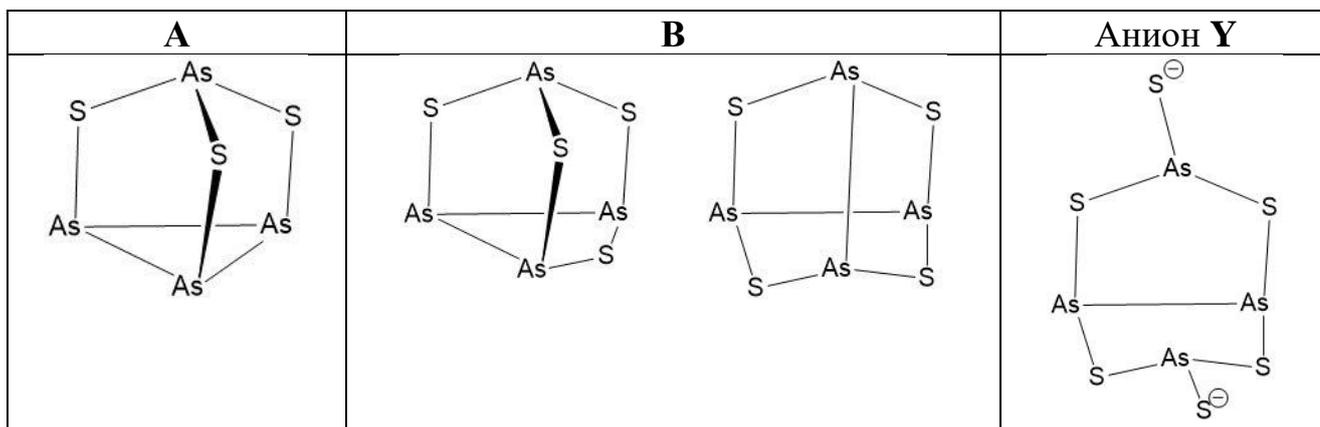
Молярная масса **Y** в расчете на 1 молекулу пиперидина составляет 331.9 г/моль, что явно мало, так как молекула **Y** должна содержать фрагмент, похожий на As_4S_4 . Тогда $M(\text{Y}) = 663.8$ г/моль, за вычетом 2 молекул $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}$ и молекулы As_4S_4 остается 66, что соответствует 2 атомам водорода и серы.



Уравнение реакции:



2. Структуры веществ:



3. Элемент **Y** – мышьяк. Более легкий сосед по группе, способный образовывать похожие структуры с серой **B** – фосфор. Соединения мышьяка (V) менее стабильны, чем у фосфора. Мышьяк труднее окислить, и поэтому в сульфиде он предпочитает остаться трехвалентным. Пример: соли мышьяка (V) – окислители, а фосфаты- нет



4. Структуры:



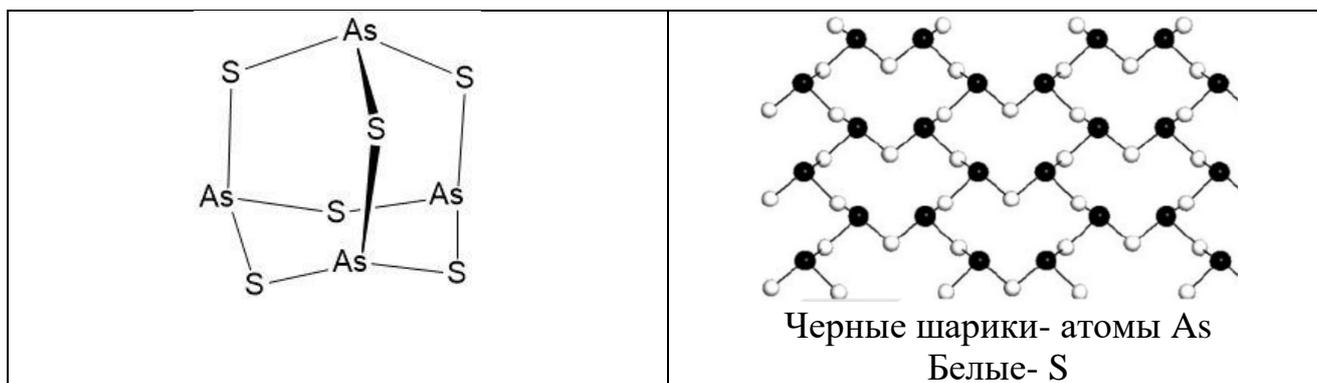
5. Более устойчивое соединение, состоящие из мышьяка и серы – аурипигмент, **D** – As_2S_3 .

Уравнения реакций:



6. Структуры:





7. Запишем выражение для плотности U :

$$\rho \left[\frac{\text{г}}{\text{м}^3} \right] = \frac{Z \times M \left[\frac{\text{г}}{\text{моль}} \right]}{V_{\text{ячейки}} [\text{м}^3] \times N_A}$$

При этом $V_{\text{ячейки}} = abc \times \sin(\beta)$.

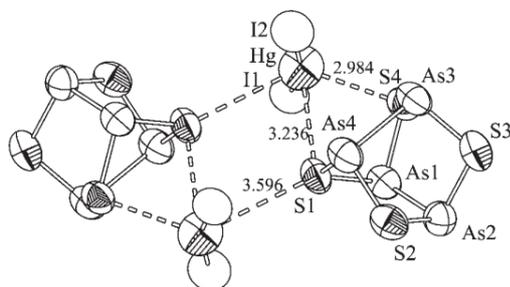
Отсюда молярная масса аддукта составляет

$$\frac{(4.509 \times 10^6 \times 9.433 \times 14.986 \times 11.624 \times \sin(127.72^\circ) \times 10^{-30} \times 6.022 \times 10^{23})}{2} = 1764.67 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

масса соли равна $\frac{1764.67}{2} - 4 \times (74.92 + 32.07) = 454.38 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$. Молярная масса очень велика, поэтому можно предположить, что соль- иодид. Подходит HgI_2 .

$U - (\text{HgI}_2 \cdot \text{As}_4\text{S}_4)_2$, $F - \text{HgI}_2$

8. Ртуть- мягкий металл и имеет большое сродство к сере, именно с ней и образуются связи.



Система оценивания:

1. Формулы веществ **A–C**, **X–Z** по 1 баллу, уравнение реакции 1 балл – **7 баллов**
2. Структуры веществ по 1 баллу – **3 балла**
3. Указание на меньшую стабильность мышьяка (**V**) и уравнение реакции по 1 баллу – **2 балла**
4. Структуры **C** и **Q** по 1 баллу – **2 балла**
5. формула вещества **D** 1 балл, уравнения реакций по 1 баллу – **4 балла**
6. Структуры по 1 баллу – **2 балла**
7. Формула веществ **U** и **F** по 1,5 балла – **3 балла**
8. Структура **U** – **2 балла**

ИТОГО: 25 баллов.

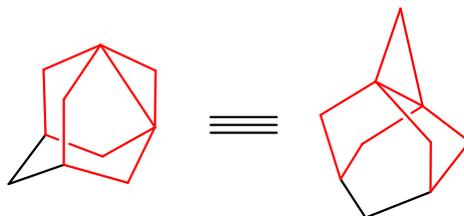
Задача 3. Напряженная химия

(автор: Курамшин Б.К.)

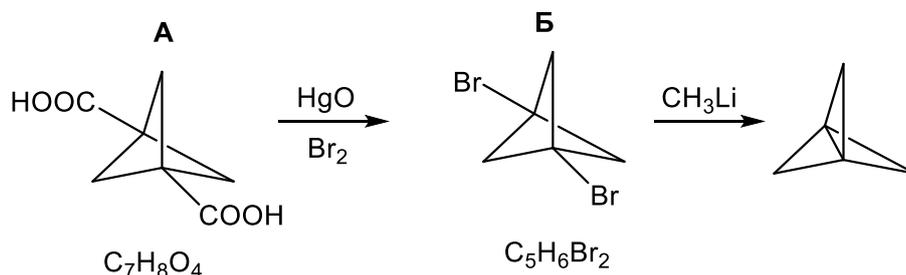
1. Пропеллан, в котором 4 связи также расположены по одну сторону от плоскости – [1.1.2]-пропеллан (и другие, содержащие 1 или 2 метиленовые группы в каждом мосте: [1.2.2] и [2.2.2]).

Пропеллан, в котором это не так – [3.3.3]-пропеллан (и другие, содержащие 2 метиленовые группы и хотя бы одну более длинную, чем 2 метиленовые группы, моста).

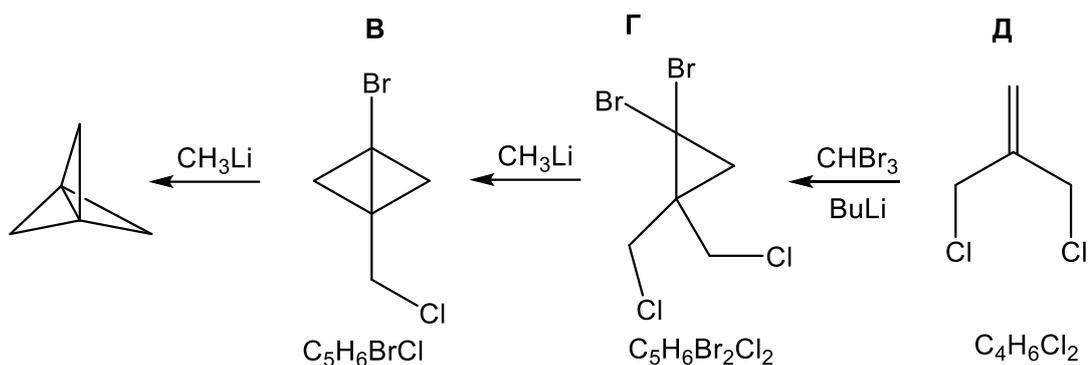
2. В структуре дегидроадамантана можно обнаружить фрагмент [3.3.1]-пропеллана:



3. Первая стадия – реакция Бородина-Хундиккера. Видно, что **А** – дикарбоновая кислота. Поскольку брутто-формула пропеллана – C_5H_6 , то метиллитий осуществляет дебромирование дибромпроизводного (**Б**), полученного по реакции Бородина-Хундиккера из дикарбоновой кислоты **А**, структура которой становится ясной из брутто-формулы: $C_7H_8O_4 = C_5H_6(COOH)_2$. Это позволяет расшифровать первый способ получения пропеллана.



Стадии $\Gamma \rightarrow \mathbf{B} \rightarrow$ пропеллан – также дегалогенирования метиллитием. Каждая такая стадия «собирает» одну новую связь С–С. При этом $\mathbf{D} \rightarrow \Gamma$ – циклопропанирование, присоединение $[CBr_2]$ к двойной связи. Это однозначно задаёт вещества **В** – **Д**:



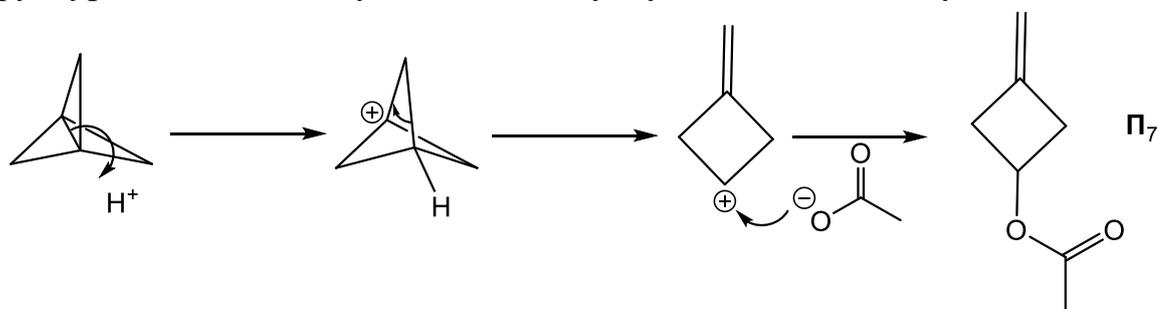
4. **X**, по-видимому, содержит как минимум 1 атом фосфора. В расчет на 1 фосфор молярная масса **X** составляет $30.97/0.1664 = 186.12$ г/моль. За вычетом фрагмента РН остается 154.14 г/моль. Предположив, что две оставшиеся связи фосфор образует с одинаковыми группами, можно получить молярную массу заместителя 77.07 г/моль, что соответствует фенильному радикалу, C_6H_5 . Значит, **X** – $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PH}$.

Y присоединяется связью Se–Se. Представим его структуру как RSe–SeR , тогда состав $\text{П}_3 - \text{C}_5\text{H}_6(\text{SeR})_2$. Молярная масса П_3 составляет $2 \cdot 78.97/0.4176 = 378.21$ г/моль. На 1 фрагмент **R** приходится тогда 77.08 г/моль, что вновь соответствует фенильному радикалу. **Y** – $\text{C}_6\text{H}_5\text{SeSeC}_6\text{H}_5$.

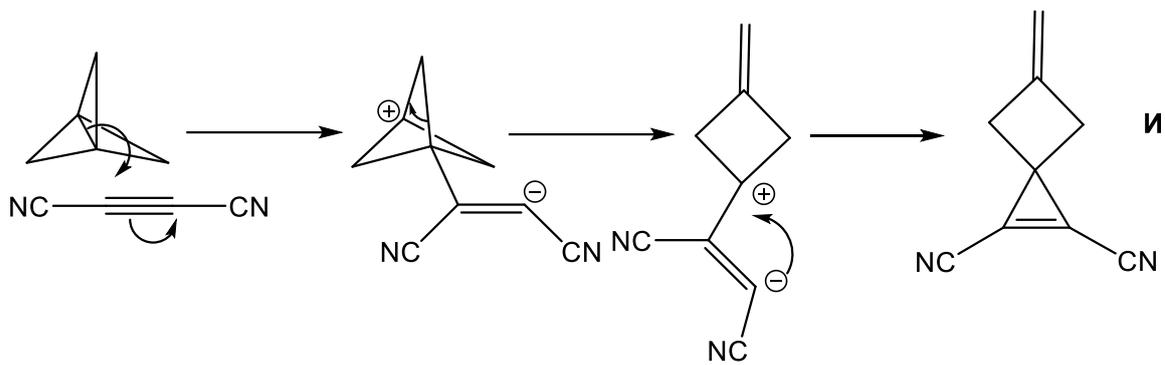
Структуры $\text{П}_1 - \text{П}_4, \text{П}_6$, согласно описанию, являются простыми продуктами присоединения в центральной связи в пропелланине. На основании этого их легко изобразить, выбрав наиболее легко рвущуюся связь в присоединяемом реагенте (в случае образования полимера – происходит полимеризация аналогично полимеризации алкинов, в случае присоединения NO_2 – присоединение двух молекул, в силу того что сам диоксид азота – уже радикал).

Молярная масса П_5 составляет 238 г/моль. За вычетом 1 молярной массы BrCN (105.92) остается 132 г/моль, что соответствует 2 молярным массам C_5H_6 . Значит, при образовании П_5 радикал после присоединения брома сначала присоединяется к второй молекуле пропелланина, а затем образует связь с CN -радикалом.

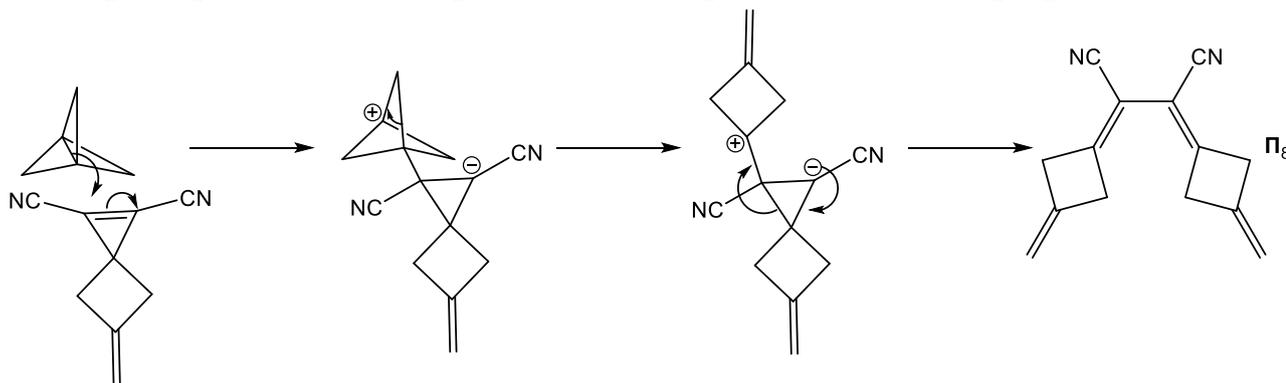
Структура П_7 соответствует описанному в условии механизму:



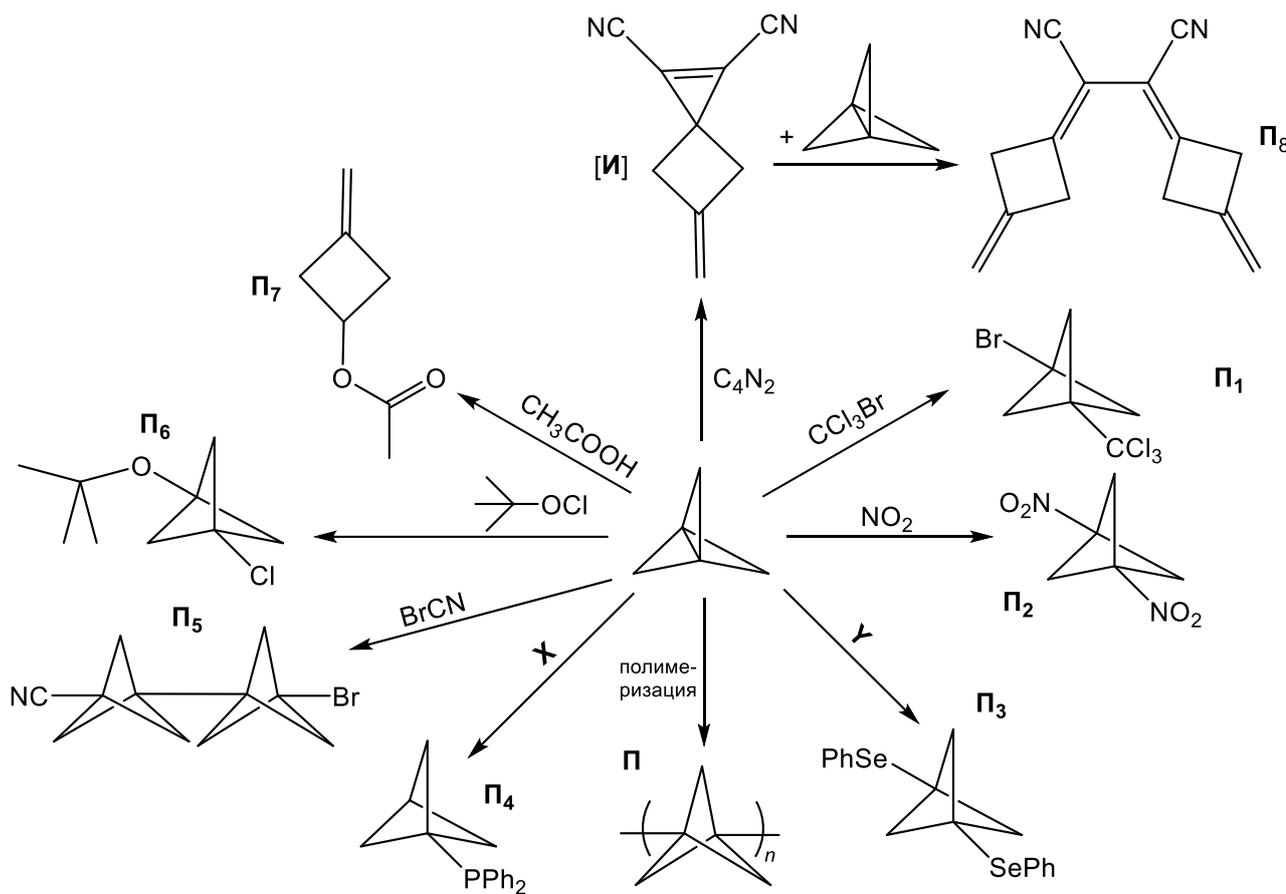
Реакция с динитрилом ацетилендикарбоновой кислоты идет аналогично при образовании **И**:



При образовании Π_8 образовавшийся трёхчленный цикл разрывается.



Итого:



Система оценивания:

1. 2 названия по 1 баллу – всего 2 балла.

2. 2 балла.

3. А, Б – по 1 баллу, В, Г, Д – по 1.5 балла. **Всего 6.5 баллов.**

4. П₁ – П₆, П, С₄N₂, X, Y – по 1 баллу, П₇, П₈, И, – по 1.5 балла. **Всего 14.5 баллов.**

ИТОГО: 25 баллов.

Задача 4.

(авторы: Хасаншина Л.И., Хисамиев М.Б.)

1. Отношение $I_0/I = 10^{\epsilon l c}$, тогда при логарифмировании получаем $A = \epsilon l C$.

Заметим, что пропускание – отношение прошедшего излучения к первоначальному, поэтому $A = -\lg T$ или $A = 2 - \lg T$, если T выражено в процентах.

2. $T = I/I_0 = (100\% - 30\%)/100\% = 0.7$

$A = -\lg T = -\lg 0.7 = 0.155$

3. Измерения проводить оптимально при длине волны, соответствующей максимуму оптической плотности. При этом угловой коэффициент зависимости оптической плотности от концентрации максимален, следовательно, погрешность определения оптической плотности минимально сказывается на значениях концентрации. $\lambda = 510$ нм.

Концентрация железа в первом растворе $C(\text{Fe}) = 0.5/55.845/1 = 8.953 \cdot 10^{-3}$ М. Далее раствор разбавляют в $100/0.5 = 200$ раз, конечная концентрация железа $C(\text{Fe}) = 8.953 \cdot 10^{-3}/200 = 4.477 \cdot 10^{-5}$ М.

$\epsilon = A/lC = 0.47/4.477 \cdot 10^{-5} = 1.05 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹.

4. Оптическая плотность $A = 2 - \lg T = 2 - \lg 19.7 = 0.706$

$C(\text{Fe}) = A/l\epsilon = 0.706/(2 \cdot 1.05 \cdot 10^4) = 3.362 \cdot 10^{-5}$ М.

Изначальный раствор разбавили в $50/3$ раз, концентрация до разбавления:

$C(\text{Fe}) = 3.362 \cdot 10^{-5} \cdot 50/3 = 5.603 \cdot 10^{-4}$ М.

$\omega(\text{Fe}) = CVM(\text{Fe}) \cdot 100\%/m = 5.603 \cdot 10^{-4} \cdot 0.1 \cdot 55.845 \cdot 100\%/0.445 = 0.703\%$

5. Первый раствор поглощает в зеленой и красной областях и пропускает в фиолетовой, что означает синий или фиолетовый цвет раствора. Аналогично рассуждая, второй и третий растворы имеют зеленый и красный цвета соответственно. Таким образом:

$\text{Ni} = 1 \text{ Cu} = 2 \text{ Co} = 3$

6. Пусть x , y и z – концентрации комплексов никеля, меди и кобальта соответственно. Тогда, из аддитивности оптической плотности следует:

$$\begin{cases} A_{380} = \varepsilon_{380}^{Ni}lx + \varepsilon_{380}^{Cu}ly + \varepsilon_{380}^{Ni}lz \\ A_{550} = \varepsilon_{550}^{Ni}lx + \varepsilon_{550}^{Cu}ly + \varepsilon_{550}^{Ni}lz \\ A_{700} = \varepsilon_{700}^{Ni}lx + \varepsilon_{700}^{Cu}ly + \varepsilon_{700}^{Ni}lz \end{cases}$$

$$\begin{cases} 0.830 = 1240x + 15110y + 9800z \\ 0.570 = 15350x + 2120y + 15560z \\ 0.410 = 25120x + 8540y + 1480z \end{cases}$$

Решением системы является набор

$$x = 2.46 \cdot 10^{-6}; y = 3.57 \cdot 10^{-5}; z = 2.93 \cdot 10^{-5}$$

7. Константа диссоциации:

$$K_{HR} = \frac{[H^+][R^-]}{[HR]}$$

Пусть C – суммарная концентрация всех форм красителя, x – концентрация диссоциированной формы. Тогда

$$A(R^-) = \varepsilon_{R^-}lC$$

$$A(HR) = \varepsilon_{HR}lC$$

$$A = \varepsilon_{R^-}lx + \varepsilon_{HR}l(C - x)$$

Рассмотрим следующие выражения:

$$A(R^-) = \varepsilon_{R^-}lC$$

$$A - A(HR) = \varepsilon_{R^-}lx + \varepsilon_{HR}l(C - x) - \varepsilon_{HR}lC = lx(\varepsilon_{R^-} - \varepsilon_{HR})$$

$$A(R^-) - A = \varepsilon_{R^-}lC - \varepsilon_{R^-}lx - \varepsilon_{HR}l(C - x) = l(\varepsilon_{R^-} - \varepsilon_{HR})(C - x)$$

Тогда нетрудно заметить, что

$$K_{HR} = \frac{A - A(HR)}{A(R^-) - A} [H^+] = \frac{A - A(HR)}{A(R^-) - A} \cdot 10^{-pH} = \frac{0.744 - 0.110}{0.820 - 0.744} \cdot 10^{-8} = 8.34 \cdot 10^{-8}$$

Система оценивания:

- 1.** Выражения для оптической плотности по 0.5 балла – **1 балл.**
 - 2.** Расчет оптической плотности – **1 балл.**
 - 3.** Значение длины волны и расчет коэффициента экстинкции по 1 баллу – **2 балла.**
 - 4.** Расчет массовой доли железа – **2.5 балла.**
 - 5.** Соотнесение металл–вещество по 1,5 балла – **4,5 балла.**
 - 6.** Расчет концентрации комплекса по 2 балла – **6 баллов.**
 - 7.** Расчет константы диссоциации – **8 баллов.**
- ИТОГО: 25 баллов.**