

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**Олимпиада школьников по химии и химической
технологии
«Потомки Менделеева»
2024/2025 учебный год**

Решения заданий теоретического тура

11-й класс

Контактные данные

сайт: <https://malun.kpfu.ru/mendeleev>

telegram: <https://t.me/potomkimendeleeva>

email: ammoniy.olimpiada@mail.ru

тел.: +7(843)233-72-12

Задача 11-1

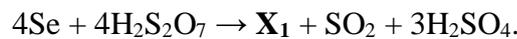
1. Если при двух веществах в уравнении коэффициенты равны p и q , а массы равны $m(P)$ и $m(Q)$, то:

$$\frac{p}{q} = \frac{n(P)}{n(Q)} = \frac{m(P)}{m(Q)} \cdot \frac{M(Q)}{M(P)} \Rightarrow M(Q) = M(P) \cdot \frac{p}{q} \cdot \frac{m(Q)}{m(P)} \quad (1)$$

Выделение газа **B** при реакциях окисления говорит о выделении, вероятнее всего, сернистого газа. В таком предположении $M(B) = 64$ г/моль. Пользуясь данными о первой реакции и формулой (1), находим $M(X) = 78.8$ г/моль – это селен. По-видимому, предположение об SO_2 – верное, и **X** – Se, **B** – SO_2 .

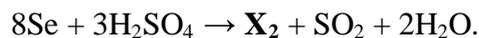
Расчет согласно формуле (1) молярных масс **C** и **D** из второго уравнения реакции даёт: $M(C) = 98$ г/моль, $M(D) = 18$ г/моль. Очевидно, **C** – H_2SO_4 , **D** – H_2O .

Вещество **A** содержит серу, кислород и водород в тех же степенях окисления, что и серная кислота. Предположим наиболее простой вариант – дисерную кислоту. Тогда первая реакция примет вид:



Видно, что это реакция образования поликатионов селена – в данном случае, Se_4^{2+} . На анионы приходится фрагмент $H_2S_4O_{14}$, то есть 2 аниона $HS_2O_7^-$. Предположение подтвердилось: **A** – $H_2S_2O_7$, **X**₁ – $Se_4(HS_2O_7)_2$.

Вторая реакция на данный момент имеет вид:



На **X**₂ приходится фрагмент $Se_8H_2S_2O_8$. **X**₂ – $Se_8(HSO_4)_2$.

В третьей реакции неизвестны **X**₃ и **E**:

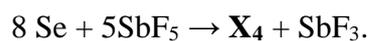


С учетом коэффициента 15 перед **X**₃ и уже имеющимся 56 атомам селена слева, вероятно, всего в реакции 60 атомов селена – по 4 в каждом **X**₃. Тогда **X**₃, по-видимому, представляет собой соль уже встречавшегося катиона Se_4^{2+} – в среде серной кислоты он должен существовать в виде гидросульфата (по аналогии с уже написанной второй реакцией). Тогда на 4 **E** приходится 4 атома селена и, как показывает подсчет атомов кислорода, 8 атомов кислорода. Тогда **E** – SeO_2 , **X**₃ – $Se_4(HSO_4)_2$.

Рассчитаем массу **G** в четвертой реакции:

$$m(G) = 1 + 1.715 - 2.433 = 0.282 \text{ г.}$$

Воспользовавшись формулой (1) для четвертой реакции, можно рассчитать молярные массы: $M(F) = 216.7$, $M(X_4) = 1537$, $M(G) = 178.2$. По реакции видно, что 1 молекула **F** пошла на окисление селена до октаселенового катиона, а 4 молекулы – на образование аниона в составе **X**₄. Превращение **F** в **G** тогда представляет собой восстановление, сопровождающееся потерей части атомов. Разница молярных масс 38.5 г/моль указывает на 2 атома фтора. Если **F** и **G** – фториды, то по молярным массам быстро подбираются SbF_5 и SbF_3 . Уравнение четвертой реакции тогда принимает вид:

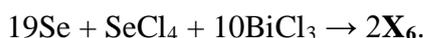


Получается, на X_4 приходится фрагмент $Se_8Sb_4F_{22}$, то есть $X_4 - Se_8(Sb_2F_{11})_2$, $F - SbF_5$, $G - SbF_3$.

Пользуясь формулой (1) для пятой реакции, получаем $M(H) = 198$ г/моль. Видно, что X_5 при этом имеет формулу $Se_4(A)_2$, и тогда на анион А приходится 99 г/моль. Это близко к сульфату. Подбор близких однозарядных анионов дает формулу $X_5 - Se_4(SO_3F)_2$. Тогда $H - S_2O_6F_2$.

Масса **I** в последней реакции: $m(I) = 3.249 - 2.102 - 1 = 0.147$ г.

Аналогично по формуле (1) рассчитываем молярные массы: $M(I) = 220.6$, $M(K) = 315.4$, $M(X_6) = 2437$ г/моль. С учетом того, что $2X_6$ обязательно содержат четное число атомов селена, вероятно, **I** содержит 1 атом селена: на оставшуюся часть молекулы тогда останется 141.6 г/моль, что соответствует 4 атомам хлора, то есть **I** – $SeCl_4$. Тогда **K** – вероятнее всего, другой хлорид, необходимый для формирования аниона. Молярной массой 315.4 обладает $BiCl_3$. Тогда последняя реакция имеет вид:

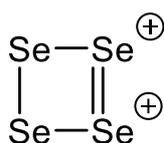


Тогда $X_6 - Se_8Bi_5Cl_{17}$, **K** – $BiCl_3$.

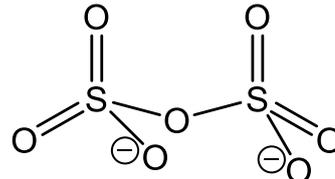
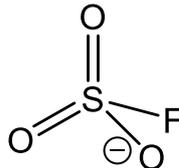
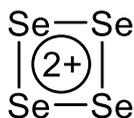
2. Уравнения реакций:



3. Структуры катионов:



или



Система оценивания

№	Содержание	Балл
1	Формулы X, А – К, Формулы X ₁ – X ₆	По 0.5 балла По 1 баллу Итого 11.5 баллов
2	Реакция селена со щелочью Реакция X ₁ со щелочью	0.5 балла 1 балл Итого 1.5 балла
3	Структуры анионов – по 0.5 балла Структура катиона	По 0.5 балла 1 балл Итого 2 балла

Итого 15 баллов

Решение задачи 11-2 (Курамшин Б.К.)

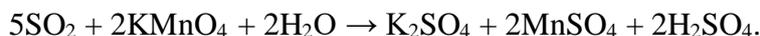
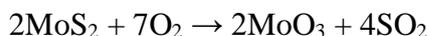
1. Газ, образующийся при обжиге и обесцвечивающий раствор перманганата калия – вероятнее всего, сернистый газ, SO_2 . Тогда **Б** – сульфид. Запишем его формулу как M_2S_n . Из соотношения масс металла и неметалла выразим молярную массу металла:

$$\frac{2M(\text{M})}{32.066n} = 1.496 \Rightarrow M(\text{M}) = 23.99n.$$

Для $n = 4$ получаем $M(\text{M}) = 95.94$, что соответствует молибдену. **Б – MoS₂**.

Количество MoS₂ в 1.000 г равно $1/160.07 = 0.006247$ моль, тогда образовавшегося оксида MoO_x – такое же количество и его молярная масса равна $0.8993/0.006247 = 143.95$ г/моль, что соответствует **MoO₃ – веществу А**.

Уравнения реакций:



2. MoS₂ – слоистая структура, состоящая из слоев треугольных призм атомов серы, внутри которых располагаются атомы молибдена. В такой структуре **КЧ(Mo) = 6**. Поскольку атомов серы в 2 раза меньше, то **КЧ(S) = 3**.

3. На рисунке видно, что анион содержит 18 октаэдров (то есть 18 атомов молибдена), 2 внутренних тетраэдра и 1 дополнительную позицию (то есть всего 3 атома мышьяка). 18 изолированных октаэдров содержали бы $18 \cdot 6 = 108$ вершин (атомов кислорода). Каждая вершина, общая для 3 атомов молибдена, уменьшает число атомов кислорода в структуре по сравнению суказанным на 2, а каждая вершина, общая для 2 октаэдров – на 1. То есть в анионе соединения Г $108 - 2 \cdot 2 - 42 = 62$ атома кислорода. Тогда формула аниона – As₃Mo₁₈O₆₂^{x-}. Катионом в соединении выступают ионы Cu(C₂H₃N₃)₂⁺. С учетом указанного числа молекул воды, общая формула Г записывается как [Cu(C₂H₃N₃)₂]_x[As₃Mo₁₈O₆₂]_x · 1.5H₂O. Из массовой доли меди найдём x :

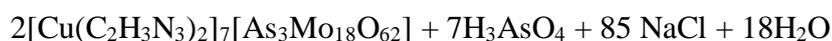
$$0.1015 = \frac{63.546x}{x(63.546 + 12.011 \cdot 4 + 1.008 \cdot 6 + 14.007 \cdot 6) + 74.922 \cdot 3 + 95.95 \cdot 18 + 62 \cdot 15.999 + 1.5 \cdot 18.015}$$

Отсюда $x = 7$.



4. Исходя из степени окисления кислорода –2 и заряда катионов +1, на 3 атома мышьяка и 18 атомов молибдена приходится общий заряд +117. На рисунке видно, что 2 атома мышьяка находятся в тетраэдрическом окружении – это атомы мышьяка +5. Один атом в дополнительной позиции, судя по рисунку, имеет геометрию, соответствующую наличию 1 НЭП – это атом мышьяка +3. Тогда на 18 атомов молибдена приходится оставшийся заряд +104. Это на 4 меньше, чем $18 \cdot 6$, то есть 4 атома молибдена имеют степень окисления +5, остальные 14 – +6. Итого: (As⁺⁵)₂(As⁺³)(Mo⁺⁵)₄(Mo⁺⁶)₁₄.

5. Уравнение реакции:



или другие варианты с записью гидратов продукта и Na₂MoO₄, записью триазола в виде хлорида.

$$n([\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3)_2]_7[\text{As}_3\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}) = 0.1/4382.59 = 2.282 \cdot 10^{-5} \text{ моль}$$

$$n(\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 2.282 \cdot 10^{-5} \cdot 18 = 4.107 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

$$n(\text{CuCl}_2) = 2.282 \cdot 10^{-5} \cdot 7 = 1.597 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

$$n(\text{NaAsO}_2) = 2.282 \cdot 10^{-5} \cdot 13/2 = 1.483 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

$$n(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3) = 2.282 \cdot 10^{-5} \cdot 14 = 3.195 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

$$m(\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 4.107 \cdot 10^{-4} \cdot 241.96 = \mathbf{0.0994 \text{ г}}$$

$$m(\text{CuCl}_2) = 1.597 \cdot 10^{-4} \cdot 134.45 = \mathbf{0.0215 \text{ г}}$$

$$m(\text{NaAsO}_2) = 1.483 \cdot 10^{-4} \cdot 129.92 = \mathbf{0.0193 \text{ г}}$$

$$m(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3) = 3.195 \cdot 10^{-4} \cdot 69.07 = \mathbf{0.0221 \text{ г.}}$$

6. Каждый *purora* имеет 8 донорных атомов азота, а каждое железо имеет КЧ 6. Значит, на 3 *purora* приходится 4 иона железа. При этом, если атомы железа находятся в вершинах каждой кубической полости, на каждую полость приходится 1 атом железа. Значит, фрагмент $\text{Fe}_4(\text{purora})_3$ соответствует 4 полостям: в 2 из них находятся 38 молекул воды и 2 аниона $\text{Mo}_x\text{O}_y^{n-}$. Формулу Д тогда можно записать как $\text{Fe}_4(\text{purora})_3(\text{Mo}_x\text{O}_y)_2 \cdot 38\text{H}_2\text{O}$. С учетом того, что брутто-формула каждого *purora* – $\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{N}_8$, в каждой формульной единице комплекса 120 атомов углерода, и молярная масса Д равна $120 \cdot 12.011/0.3191 = 4516.8 \text{ г/моль}$. На 2 полимолибдат-аниона приходится $4516.8 - 38 \cdot 18.015 - 55.85 \cdot 4 - 616.69 \cdot 3 = 1758.8 \text{ г/моль}$. Значит, каждый молибдат-ион имеет массу 879.4 г/моль. Каждый анион, с учетом записанной нами формулы, не может иметь слишком большого отрицательного заряда, поэтому соотношение молибден:кислород не сильно превышает 1:3, поэтому для оценки числа атомов молибдена поделим молярную массу аниона на массу MoO_3 : $879.4/143.95 = 6.1$, то есть, вероятнее всего, в анионе 6 атомов молибдена. На кислород тогда приходится $879.4 - 95.95 \cdot 6 = 303.7$, атомов кислорода – $303.7/16 = 19$.

Итак, Д – $\text{Fe}_4(\text{purora})_3(\text{Mo}_6\text{O}_{19})_2 \cdot 38\text{H}_2\text{O}$.

7. На каждую кубическую пустоту приходится 1 атом железа, то есть $\frac{1}{4}$ формульной единицы Д.

$$\rho = \frac{0.25M(\text{Д})}{N_A a^3} = \frac{0.25 \cdot 4516.8}{6.022 \cdot 10^{23} \cdot (9.833 \cdot 10^{-8})^3} = \mathbf{1.97 \text{ г/см}^3}.$$

8. Помеченные красным атомы азота образуют 4 из 6 атомов азота в координационной сфере первого типа атомов железа. Остальные 2 образуют синие атомы. На 4 атома железа в формульной единице приходится 3 *purora*, значит, 3 из 4 атомов железа относятся к этому типу.

Тогда на оставшийся четвертый атом железа остается 6 незанятых донорных атомов азота, отмеченных красным – они и составляют координационное окружение второго типа атомов железа.

Согласно формуле $\text{Fe}_4(\text{purora})_3(\text{Mo}_6\text{O}_{19})_2$, на 4 иона железа приходится заряд +10. Значит, 2 иона железа имеют степень окисления +2, а еще 2 – +3. В сильном поле железо(+2) с конфигурацией d^6 имеет 0 неспаренных электронов, а железо(+3) с конфигурацией d^5 – 1 неспаренный электрон. На формульную единицу приходится **2 неспаренных электрона**.

Система оценивания

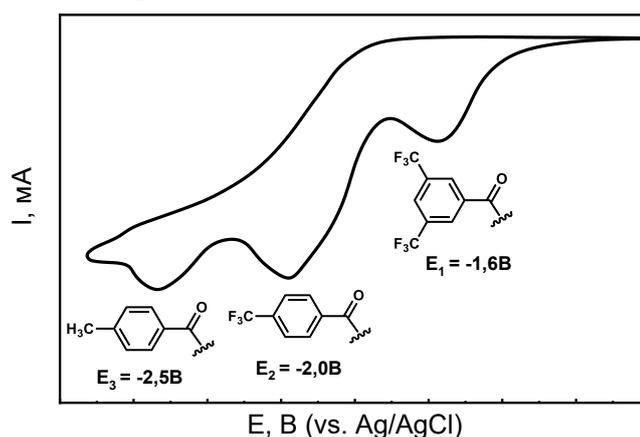
№	Содержание	Балл
1	Формулы А и Б 2 реакции	По 0.5 балла По 0.5 балла Итого 2 балла
2	КЧ металла и неметалла	По 0.5 балла

		Итого 1 балл
3	Формула Г с расчетом	2 балла
4	Степень окисления и количества	По 0.25 балла Итого 1 балл
5	Уравнение реакции Массы реагентов	2 балла По 0.25 балла Итого 3 балла
6	Формула Д с расчетом	2 балла
7	Плотность Д	2 балла
8	2 типа окружения железа и их количество Число неспаренных электронов	По 0.25 балла 1 балл Итого 2 балла

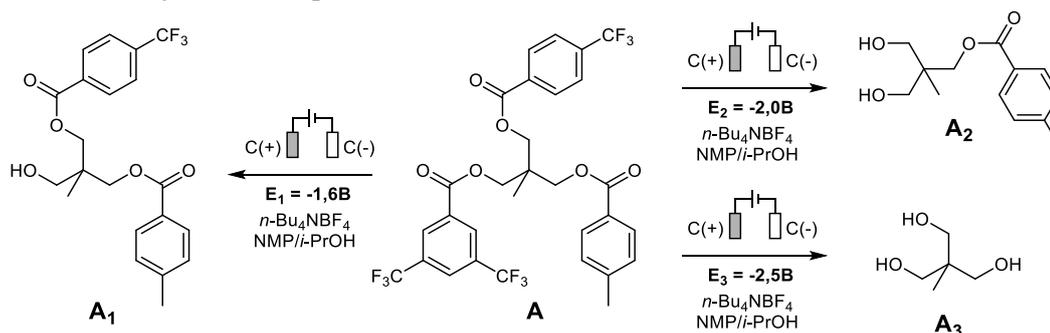
Итого 15 баллов

Решение задачи 11-3 (Иванов А.С.)

1. Увеличение количества электроотрицательных функциональных групп способствует увеличению анодной устойчивости фрагмента, следовательно, для катодных процессов наблюдается обратная зависимость, поэтому на катодной ветви пик E_1 соответствует ArCO-фрагменту с двумя акцепторными трифторметильными функциональными группами, E_2 – ArCO-фрагменту с одной акцепторной трифторметильной функциональной группой, E_3 – ArCO-фрагменту с донорной CH_3 -группой:

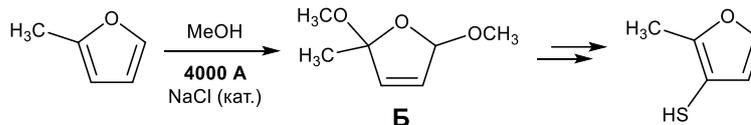


2. Строение продуктов, полученных при электролизе молекулы **A** в потенциостатических условиях при потенциалах E_1 - E_3 :

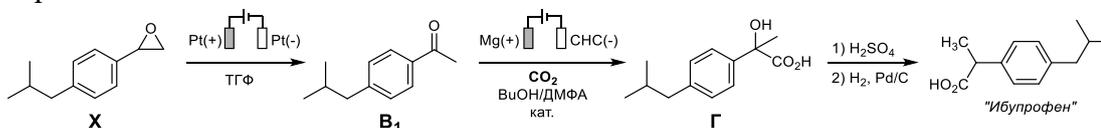


3. При электрохимическом метоксилировании 2-метилфурана образуется продукт, в ^1H ЯМР спектре которого присутствуют 6 пиков с соотношением 1:1:1:3:3:3, исходя из этого

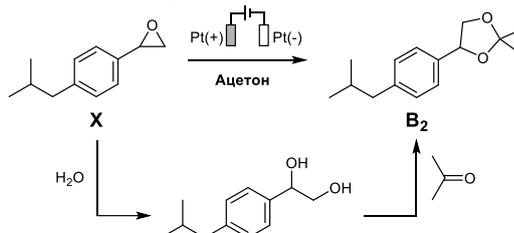
наиболее вероятно, что в молекулу вводится два MeO-фрагмента, а 3 пика с соотношением 1:1:1 и отсутствие поглощения в области 200-250 нм свидетельствуют о 1,4-присоединении. В таком случае образуется 2,5-диметокси-2-метил-2,5-дигидрофуран (**Б**) с массовой долей водорода 8.39% < 9%.



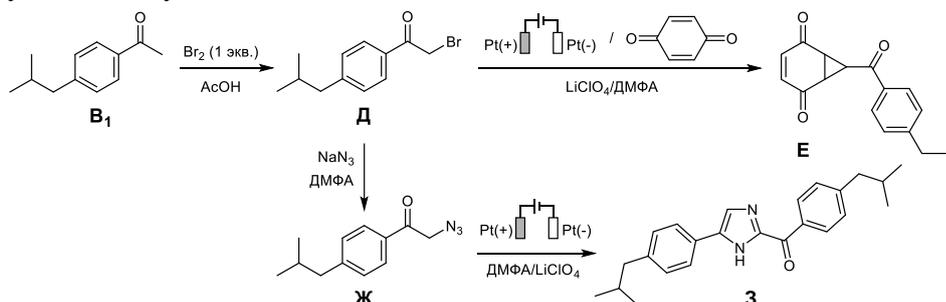
4. Решение следует начать с расшифровки структуры эпоксида **X**, в котором сигналы 7.34 – 7.28 (м, 2H), 7.22 – 7.15 (м, 2H) указывают на ароматическую систему, а сигналы 2.50 (дт, 2H), 1.85 (м, 1H), 0.86 (д, 6H) хорошо соотносятся с протонами изобутильного заместителя, присутствующего в ибупрофене, структура которого приведена на схеме. $M(X) = 16/0.0908 = 176 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$, что соответствует 2-(4-изобутилфенил)оксирану. **V₁** вступает в галоформную реакцию, следовательно, реакция **X** в **V₁** сопровождается раскрытием эпоксидного кольца с образованием метилкетона. Электролиз кетонов с использованием Mg-анода в присутствии CO₂ является типичной реакцией фиксации углекислого газа с образованием гидроксикарбоновых кислот или органических карбонатов. Исходя из условий, в результате которых образуется ибупрофен, логично предположить, что **Г** – гидроксикарбоновая кислота.



Гидролиз **X** приводит к образованию 1-(4-изобутилфенил)этан-1,2-диола, который при взаимодействии с ацетоном приводит к образованию **V₂**.



Бромирование **V₁** приводит к образованию **Д**, при взаимодействии которого с азидом натрия в ДМФА образуется **Ж**. Реакция **Д** в **Е** может быть рассмотрена как карбеновый синтез, логично предположить, что идет реакция пара-бензохинона с карбеном – AgC(O)CH: , продуктом которого является **Е**, что согласуется с m/z 283 для $[M+H]^+$. **З** содержит имидазольный цикл, а интенсивный пик в ИК спектре при $\sim 1700 \text{ см}^{-1}$ свидетельствует о наличии карбонильного фрагмента. $C_{24}H_{28}N_2O - AgCO - Ag = C_3H_2N_2$, что соответствует дизамещенному имидазолу.



5. Многие органические соединения не проводят электрический ток, поэтому для проведения электрохимических реакций используют фоновые электролиты, которые

способны к электролитической диссоциации в используемых растворителях в качестве переносчика электрического тока.

Список литературы:

1. Leech M. C. et al. *Organic electrosynthesis: from academia to industry* // *Reaction Chemistry & Engineering*. – 2020. – V. 5. – №. 6. – P. 977-990.
2. Cembellín S., Batanero B. *Organic electrosynthesis towards sustainability: fundamentals and greener methodologies* // *The Chemical Record*. – 2021. – V. 21. – №. 9. – P. 2453-2471.
3. Phillips A. M. F., Pombeiro A. J. L. *Electrochemical asymmetric synthesis of biologically active substances* // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2020. – V. 18. – №. 36. – P. 7026-7055.

Система оценивания

№	Содержание	Балл
1	Соотнесение AgCO-фрагментов с пиками E_1-E_3 Объяснение	По 0.5 балла 0.5 балла Итого 2 балла за пункт
2	Структура A_1-A_3	По 1 баллу Итого 3 балла
3	Структура Б	1 балл
4	Структура X, $B_1, B_2, \Gamma-3$	По 1 баллу Итого 8 баллов за пункт
5	Функция фонового электролита <i>Создание ионной силы – 0 баллов, т.к. добавление фоновых электролитов для повышения ионной силы необходимо только при изучении электродных потенциалов и ионных равновесий.</i>	1 балл

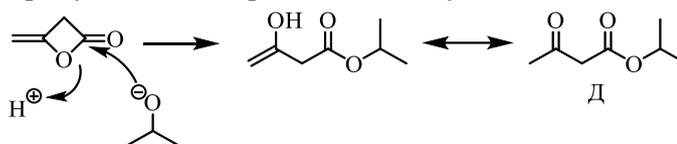
Итого 15 баллов

Решение задачи 11-4 (Гамиров Р.Р.)

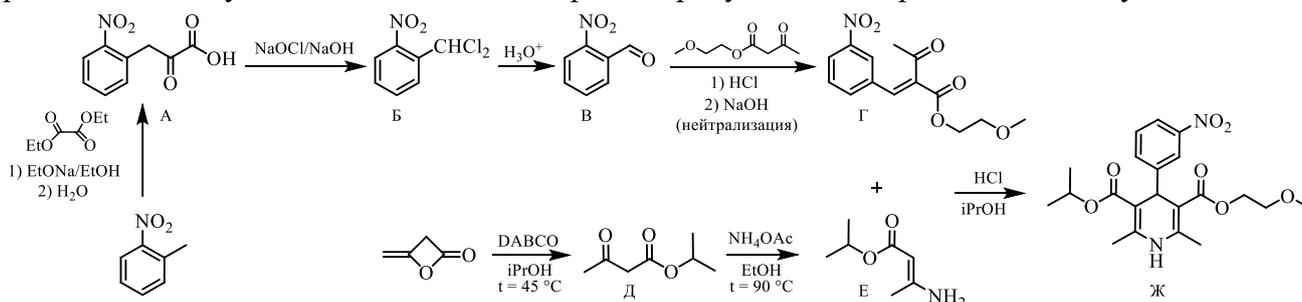
1. При воздействии сильного основания происходит депротонирование метила у *o*-нитротолуола, после чего происходит нуклеофильное присоединение, образованной CN кислоты к электрофильному центру диэтилоксалата. В результате последующего гидролиза образуется продукт А – 3-(2-нитрофенил)-2-оксопропановая кислота. Следующая стадия не является столь очевидной. Однако условия данной реакции напоминают условия галоформной реакции. Так, если учесть тот факт, что нитрофенильный фрагмент также является сильным акцептором и подсказку о том, что в продукте Б 3 гетероатома, то в результате галоформной реакции будут образовываться продукт Б – дихлорметил *o*-нитробензоли и шавелевая кислота. После гидролиза соединения Б образуется *o*-нитробензальдегид В. Далее по реакции Кнёвенагеля между ароматическим альдегидом В и активной метиленовой группой 2-метоксиэтил 3-оксобутаноата образуется продукт Г.

Перейдем ко второй цепочке. Под воздействием основания DABCO происходит раскрытие 4-метилен-оксетан-2-он. В качестве нуклеофила здесь выступает растворитель – изопропиловый спирт. На это также указывает и то, что в спектрах ЯМР 1H соединения Д присутствует септет. Данный сигнал характерен для протона CN изопропилового фрагмента. Дополнительно на атаку нуклеофила именно по карбонильному атому углерода указывает то, что в спектрах ЯМР 1H соединения Д присутствуют только 4 сигнала протонов. При ином раскрытии цикла в спектрах ЯМР 1H образовавшегося продукта мы бы наблюдали 6

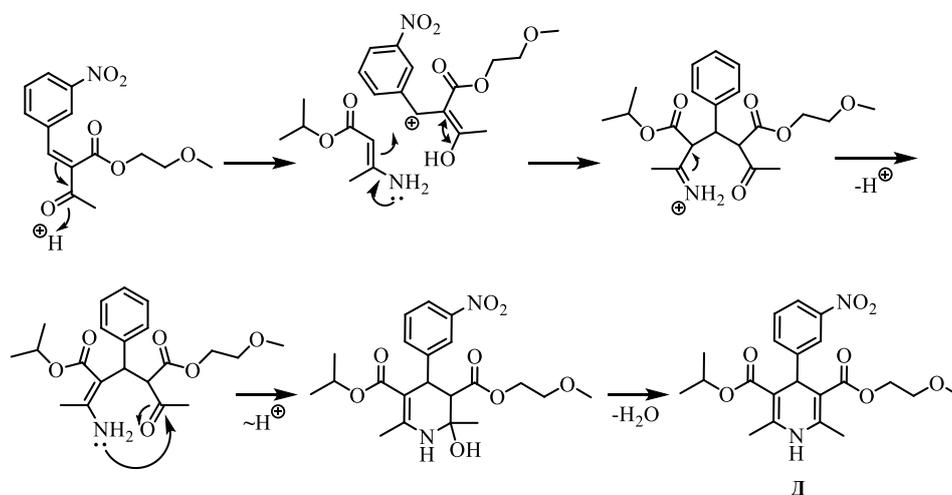
различных сигналов. В результате после раскрытия цикла и последующий keto-енольной таутомерии был получен продукт **Д** – изопропил 3-оксобутаноат.



После чего вещество **Д** вступает в реакцию с ацетатом аммония при нагревании. При нагревании ацетат аммония разлагается на исходные аммиак и уксусную кислоту, это позволяет получать необходимый аммиак *in situ* при высоких температурах, что зачастую оказывается удобнее чем пропускание газообразного аммиака через раствор, а также позволяет отказаться от использования водного раствора аммиака. В результате конденсации карбонильной группы с аммиаком на первый взгляд должен был образоваться имин, однако наличие сопряжения с карбонильной группой приводит к образованию именно енамина. Если предположить образование имида, то это не будет являться ошибкой, однако может усложнить решение последующих стадий. Таким образом продукт **Е** – изопропил 3-аминобут-2-еноат.

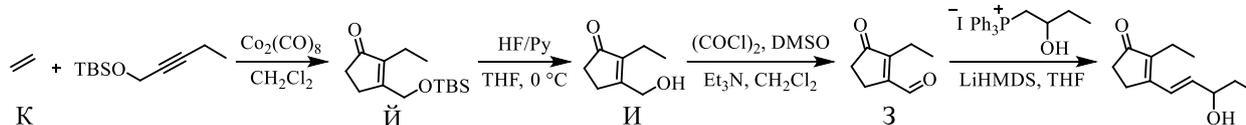


Как было указано в условии однозначный механизм реакции Ганча не был установлен. Однако наличие кислой среды позволяет предположить, катализируемое кислотами, присоединение по Михаэлю и последующую конденсацию аминогруппы и кетона. Стоит обратить внимание, что двойные связи дигидропиридиниевого фрагмента должны быть в сопряжении с карбонильными группами. Иное их указание для продукта **Ж** – будет являться ошибкой.

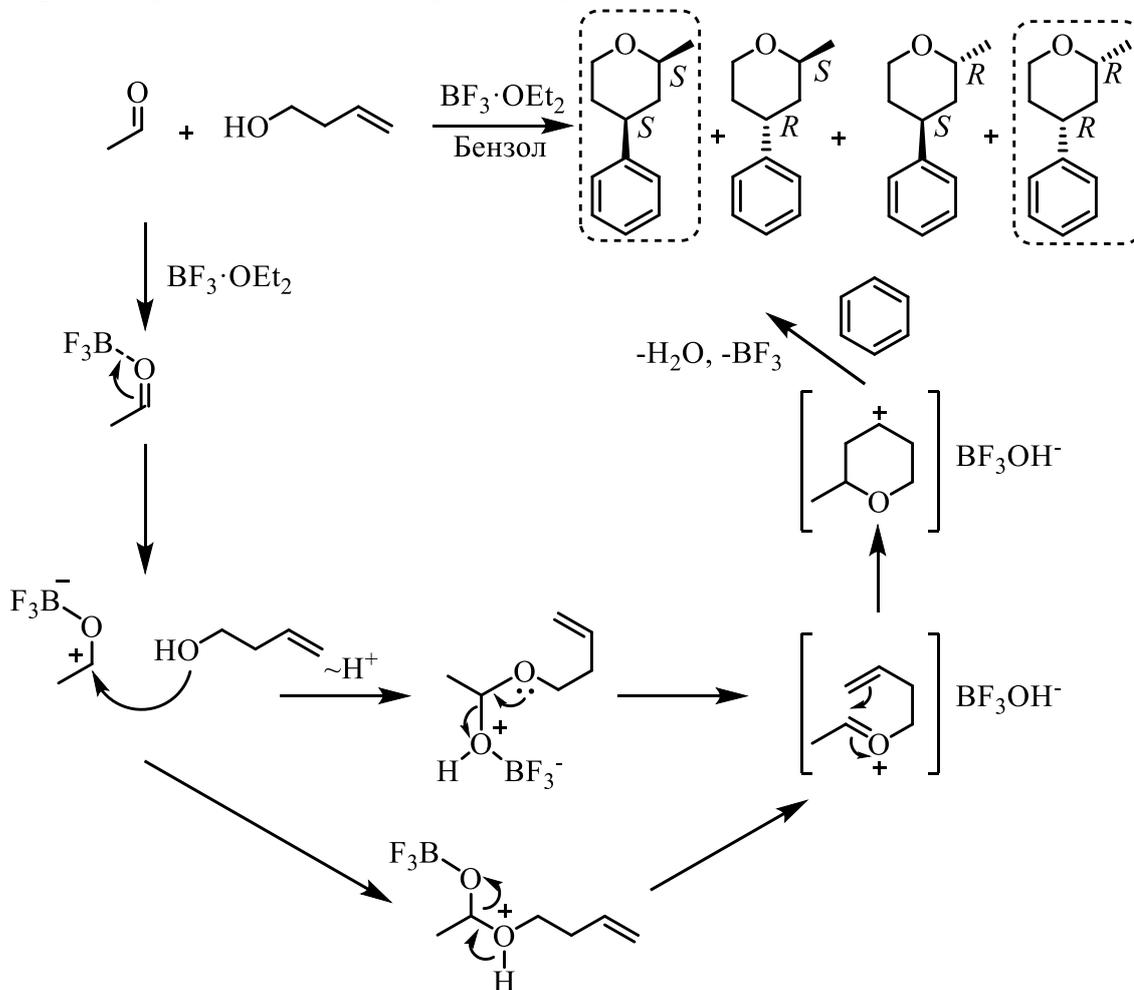


Вторая цепочка начинается с конечного продукта. Видим, что продукт **З** вступает в реакцию с трифенилфосфинфосфониевой солью, которые под воздействием сильных оснований превращаются в илиды фосфора – прекурсоры реакции Виттига. Следовательно продукт **З** содержит несопряженную карбонильную группу. На наличие кетонной группы также указывает реакция **И** – **З**. Это мягкое окисление спиртов по Сверну. Следовательно

продукт **И** – содержит гидроксильную группу. Для определения продукта **Й**, стоит взглянуть на исходные реагенты. Можно заметить атом кислорода, защищенный *трет*-бутилдиметилсилильной группой, которая, обычно, удаляется в кислой среде. Действительно, стадия ведущая к продукту **И** это удаление защитной группы у вещества **Й** плавиковой кислотой. Наконец для определения продукта **К** стоит обратить внимание на весьма необычный для органического синтеза реагент – карбонил кобальта. Это донор монооксида углерода. Далее, если предположить, что карбонильная группа, сопряженная с двойной связью – это исходный **СО**, то продуктом **К** должен быть этилен.



2. В присутствии кислоты Льюиса сперва происходит нуклеофильное присоединение спирта к электрофильному центру альдегида с образованием полуацетала. После чего происходит внутримолекулярное электрофильное присоединение двойной связи к электрофильному центру полуацетала, по аналогии с классической реакцией Принса. Образующийся карбокатион вступает в реакцию Фриделя-Крафтса с бензолом, который заодно является растворителем в данной реакции. Так как атака карбокатиона может проходить с обеих сторон – образуется смесь 4 стереоизомеров.



Либо без миграции протона

Механизм указывать не требуется.

Более устойчивыми термодинамически являются обведенные изомеры, содержащие в кресле заместители в положениях 1 и 3 в *син*-конфигурации.

3. МКР для зачета:

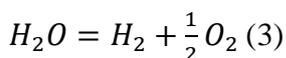
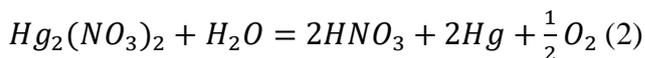
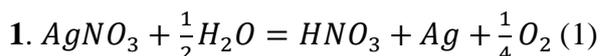
Реакция Уги; Реакция Пассерини; Реакция Манниха; Реакция; Реакция Биджинелли; Кнёвенагеля/гетеро-реакция Дильса-Альдера; реакция Морита-Бейлиса-Хиллмана; Реакция Гевальда; реакция Хосоми-Сакураи, азид-алкиновое [3+2] циклоприсоединение; Реакция Петасиса

Система оценивания

№	Содержание	Балл
1	Структуры А-К	По 1 баллу Итого 11 баллов
2	4 структуры 2 более устойчивых стереоизомера	По 0.5 балла По 1 баллу Итого 3 балла
3	Название МКР:	1 балл

Итого 15 баллов

Задача 11-5 (Росляков С.Н.)



2. Так как конечный рН растворов совпал, то с учетом уравнений реакций из п.1:

$$C_{AgNO_3}^0 = 2C_{Hg_2(NO_3)_2}^0$$

$$pH = 0.523$$

$$[H^+] = 10^{-0.523} = 0.3M$$

Таким образом, прошло 0.3M реакции (1) и 0.15M реакции (2). Количество кислорода, которое выделилось по этим реакциям равно:

$$n_{O_2}^{(1)} = n_{O_2}^{(2)} = 0.15 \cdot \frac{1}{2} \cdot 2 \cdot 10^{-3} = 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

$$V_{O_2}^{(2)} = 3.36 \text{ мл} \neq 6.72 \text{ мл}$$

Так как объем выделившегося газа больше, чем могло выделиться по реакции (2), значит прошла дополнительно реакция (3). Таким образом, когда $[Ag^+]$ и $[Hg_2^{2+}]$ стали пренебрежимо малы, пошел электролиз воды, значит можно считать, что электролиз солей прошел до конца (остались лишь следовые количества). Таким образом:

$$C_{AgNO_3}^0 = 0.3M$$

$$C_{Hg_2(NO_3)_2}^0 = 0.15M$$

3. Объем и состав газов, выделяющихся при электролизе раствора $AgNO_3$ **равен** объему, который выделяется при электролизе $Hg_2(NO_3)_2$ в силу одинакового анодного процесса и количества электронов, необходимого на полное восстановление иона металла. Дальнейший электролиз воды для растворов идентичен. Тогда, реакция 3 прошла в количестве:

$$V_{газа}^{(3)} = \sum V_{газа} - V_{O_2}^{(2)} = 6.72 - 3.36 = 3.36 \text{ мл}$$

$$n^{(3)} = \frac{3.36}{1.5 \cdot 22.4 \cdot 1000} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

$$\sum V_{O_2} = V_{O_2}^{(2)} + V_{O_2}^{(3)} = 3.36 + 1 \cdot 10^{-4} \cdot 22.4 \cdot 1000 \cdot 0.5 = 4.48 \text{ мл}$$

$$\sum V_{H_2} = V_{H_2}^{(3)} = 1 \cdot 10^{-4} \cdot 22.4 \cdot 1000 = 2.24 \text{ мл}$$

$$\varphi_{O_2} = \frac{4.48}{4.48 + 2.24} = 67\%$$

$$\varphi_{H_2} = \frac{2.24}{4.48 + 2.24} = 33\%$$

4. Будем считать по раствору $AgNO_3$. Количество электронов, которое пошло на электролиз:

$$n_e = n_e^{AgNO_3} + n_e^{H_2O} = \Delta n_{AgNO_3} + 2\Delta n_{H_2O} = 0.3 \cdot 2 \cdot 10^{-3} + 2 \cdot 10^{-4} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

Количество электронов, протекшее по проводнику, считаем по току:

$$n_e^{\text{ток}} = \frac{q}{F} = \frac{I \cdot t}{F} = \frac{644 \cdot 10^{-3} \cdot 3 \cdot 60}{96485} = 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

Таким образом, выход по току составляет: $\eta_{\text{ток}} = \frac{8 \cdot 10^{-4}}{1.2 \cdot 10^{-3}} = 67\%$

5. После окончания электролиза концентрация $[H^+]$ составляет 0.3M, тогда по уравнению Нернста:

$$E_{\frac{2H^+}{H_2}} = E_{\frac{2H^+}{H_2}}^0 + \frac{0.059}{2} \lg \left(\frac{[H^+]^2}{p_{H_2}} \right) = 0 + \frac{0.059}{2} \lg \left(\frac{0.3^2}{1} \right) = -0.031V$$

Таким образом, если из раствора более не выделяются серебро и ртуть, их равновесный потенциал восстановления должен быть меньше этого значения:

$$E_{\frac{Ag^+}{Ag}} \leq -0.031V$$

$$E_{\frac{Ag^+}{Ag}}^0 + 0.059 \cdot \lg ([Ag^+]) \leq -0.031V$$

$$0.799 + 0.059 \cdot \lg ([Ag^+]) \leq -0.031V$$

$$[Ag^+] \leq 8.6 \cdot 10^{-15} M$$

6. После смешения растворов **A** и **B**, концентрации солей в этих растворах составляют:

$$C_{AgNO_3}^0 = 0.15M; C_{Hg_2(NO_3)_2}^0 = 0.075M$$

Рассчитаем равновесные потенциалы восстановления для момента начала электролиза (концентрации солей считаем равными начальным):

$$\frac{E_{Ag^+}}{Ag} = E_{Ag^+}^0 + 0.059 \cdot \lg([Ag^+]) = 0.799 + 0.059 \cdot \lg(0.15) = 0.750B$$

$$\frac{E_{Hg_2^{2+}}}{Hg} = E_{Hg_2^{2+}}^0 + \frac{0.059}{2} \cdot \lg([Hg_2^{2+}]) = 0.798 + \frac{0.059}{2} \cdot \lg(0.075) = 0.765B$$

Так как равновесный потенциал $\frac{E_{Hg_2^{2+}}}{Hg} > \frac{E_{Ag^+}}{Ag}$, то первой будет восстанавливаться ртуть.

7. В растворе изначально находятся $AgNO_3$ и $Hg_2(NO_3)_2$ в количествах:

$$n_{AgNO_3} = 0.15 \cdot 4 \cdot 10^{-3} = 6 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

$$n_{Hg_2(NO_3)_2} = 0.075 \cdot 4 \cdot 10^{-3} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

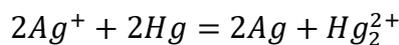
Количество электронов, которое пошло на электролиз с учетом выхода по току:

$$n_e = \frac{q}{F} \cdot \eta_{\text{ток}} = \frac{I \cdot t}{F} \cdot \eta_{\text{ток}} = \frac{644 \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot 60}{96485} \cdot 0.67 = 5.37 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

Из рассчитанных количеств видно, что реакции (1) и (2) не могли пройти до конца, поэтому все электроны пошли только на выделение серебра и ртути (на катоде). Так как на 1 электрон, пошедший на реакции (1) и (2) выделяется 1 H^+ , то:

$$pH = -\lg\left(\frac{5.37 \cdot 10^{-4}}{4 \cdot 10^{-3}}\right) = 0.87$$

8. Из рассчитанных в п.7 количеств видно, что после окончания электролиза в растворе в значительных количествах присутствуют ионы Ag^+ , Hg_2^{2+} , а так же металлические серебро и ртуть. Они вступают в равновесие:



Обратная запись так же верна.

Рассчитаем константу записанного равновесия, используя стандартные электродные потенциалы:

$$E_r = E_{Ag^+}^0 - E_{Hg_2^{2+}}^0 = 0.799 - 0.798 = 0.001B$$

$$K = e^{\frac{nFE}{RT}} = e^{\frac{2 \cdot 96485 \cdot 0.001}{8.314 \cdot 298}} = 1.081$$

9. Уравнения реакций (1) и (2) показывают, что на каждый электрон на катоде приходится один атом серебра или ртути. Изменение количества серебра и ртути в следствие установления равновесия не меняет суммарного количества восстановленного металла. Таким образом, имеем первое уравнение:

$$n_e = n_{Hg}^{\text{жид}} + n_{Ag}^{\text{ТВ}} = 5.37 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

Еще два уравнения можно получить из материальных балансов по металлам:

$$\sum n_{Hg} = n_{Hg}^{жид} + n_{Hg}^{раствор} = 2C_{Hg_2(NO_3)_2}^0 \cdot V = 2 \cdot 0.075 \cdot 4 \cdot 10^{-3} = 6 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

$$\sum n_{Ag} = n_{Ag}^{ТВ} + n_{Ag}^{раствор} = C_{AgNO_3}^0 \cdot V = 0.15 \cdot 4 \cdot 10^{-3} = 6 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

Четвертое уравнение – константа равновесия (активности твердых компонентов считаем равными единице):

$$K = 1.081 = \frac{[Hg_2^{2+}]}{[Ag^+]^2} = \frac{\left(\frac{n_{Hg}^{раствор}}{2 \cdot V}\right)}{\left(\frac{n_{Ag}^{раствор}}{V}\right)^2}$$

$$\frac{n_{Hg}^{раствор}}{n_{Ag}^{раствор^2}} = \frac{1.081 \cdot 2}{V} = \frac{1.081 \cdot 2}{4 \cdot 10^{-3}} = 540.5$$

$$\begin{cases} n_{Hg}^{жид} + n_{Ag}^{ТВ} = 5.37 \cdot 10^{-4} \\ n_{Hg}^{жид} + n_{Hg}^{раствор} = 6 \cdot 10^{-4} \\ n_{Ag}^{ТВ} + n_{Ag}^{раствор} = 6 \cdot 10^{-4} \\ n_{Hg}^{раствор} - 540.5 \cdot n_{Ag}^{раствор^2} = 0 \end{cases} \begin{cases} n_{Hg}^{жид} = 4.55 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \\ n_{Ag}^{ТВ} = 8.20 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \\ n_{Hg}^{раствор} = 1.45 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \\ n_{Ag}^{раствор} = 5.18 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \end{cases}$$

Таким образом получим, что после установления равновесия в растворе содержатся $AgNO_3$ и $Hg_2(NO_3)_2$ с концентрациями:

$$C_{AgNO_3} = \frac{5.18 \cdot 10^{-4}}{4 \cdot 10^{-3}} = 0.13M$$

$$C_{Hg_2(NO_3)_2} = \frac{1.45 \cdot 10^{-4}}{2 \cdot 4 \cdot 10^{-3}} = 0.018M$$

Массовый состав осадка:

$$\omega_{Ag} = \frac{8.20 \cdot 10^{-5} \cdot 108}{8.20 \cdot 10^{-5} \cdot 108 + 4.55 \cdot 10^{-4} \cdot 200.5} = 8.8\%$$

$$\omega_{Hg} = 91.2\%$$

10. Для учета образования сплава следует принять во внимание то, что активности твердых компонентов входят в константу равновесия и равны мольным долям металлов в сплаве:

$$1.081 = \frac{[Hg_2^{2+}] \cdot \chi_{Ag}^{сплав^2}}{[Ag^+]^2 \cdot \chi_{Hg}^{сплав^2}} = \frac{\left(\frac{n_{Hg}^{раствор}}{2 \cdot V}\right)}{\left(\frac{n_{Ag}^{раствор}}{V}\right)^2} \cdot \left(\frac{\chi_{Ag}^{сплав}}{\chi_{Hg}^{сплав}}\right)^2$$

$$\chi_{Ag}^{сплав} = \frac{n_{Ag}^{сплав}}{n_{Ag}^{сплав} + n_{Hg}^{сплав}}$$

$$\chi_{Hg}^{сплав} = \frac{n_{Hg}^{сплав}}{n_{Ag}^{сплав} + n_{Hg}^{сплав}}$$

Заметим, что $\frac{\chi_{Ag}^{сплав}}{\chi_{Hg}^{сплав}} = \frac{n_{Ag}^{сплав}}{n_{Hg}^{сплав}}$, тогда система уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} n_{Hg}^{сплав} + n_{Ag}^{сплав} = 5.37 \cdot 10^{-4} \\ n_{Hg}^{сплав} + n_{Hg}^{раствор} = 6 \cdot 10^{-4} \\ n_{Ag}^{сплав} + n_{Ag}^{раствор} = 6 \cdot 10^{-4} \\ n_{Hg}^{раствор} - 540.5 \cdot \frac{n_{Ag}^{раствор}^2 \cdot n_{Hg}^{сплав}^2}{n_{Ag}^{сплав}^2} = 0 \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} n_{Hg}^{сплав} = 3.39 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \\ n_{Ag}^{сплав} = 1.97 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \\ n_{Hg}^{раствор} = 2.61 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \\ n_{Ag}^{раствор} = 4.03 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \end{array} \right.$$

$$C_{AgNO_3} = \frac{4.03 \cdot 10^{-4}}{4 \cdot 10^{-3}} = 0.101M$$

$$C_{Hg_2(NO_3)_2} = \frac{2.61 \cdot 10^{-4}}{2 \cdot 4 \cdot 10^{-3}} = 0.033M$$

Массовый состав осадка:

$$\omega_{Ag} = \frac{1.97 \cdot 10^{-4} \cdot 108}{1.97 \cdot 10^{-4} \cdot 108 + 3.39 \cdot 10^{-4} \cdot 200.5} = 23.8\%$$

$$\omega_{Hg} = 71.2\%$$

Система оценивания

№	Содержание	Балл
1	уравнения реакций	По 0.25 балла Итого 0.75 балла
2	концентрации солей в исходных растворах с аргументацией	по 0.5 балла Итого 1 балл
3	равный объем газа состав газа	0.5 балла 0.5 балла Итого 1 балл
4	Выход по току	1 балл
5	Концентрация Ag^+	1.25 балла
6	Ртуть с аргументацией и расчетом равновесных потенциалов	1 балл
7	Значение pH	1 балл
8	Верное равновесие Константа	0.5 балла 0.5 балла Итого 1 балл
9	Концентрации солей в растворе Массовый состав осадка	по 0.75 балла по 0.75 балла Итого 3 балла
10	Концентрации солей в растворе Массовый состав осадка	По 1 баллу По 1 баллу Итого 4 балла

Итого 15 баллов