

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В.ЛОМОНОСОВА

ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ

ПО ХИМИИ

Методические материалы
для проведения заключительного этапа
Всероссийской олимпиады школьников
по химии

КАЗАНЬ

2014

Методические материалы для проведения заключительного этапа
Всероссийской олимпиады школьников по химии

О. В. Архангельская, А. В. Бачева, А. А. Дроздов С. И. Каргов,
О. К. Лебедева, В. И. Теренин, И. В. Трушков, И. А. Тюльков.

Под редакцией председателя Методической комиссии Всероссийской
химической олимпиады школьников,
академика РАН, профессора,
декана Химического факультета МГУ
имени М. В. Ломоносова
Лунина В. В.

Оглавление

Девятый класс.....	1
Задача 9-1	6
Задача 9-2.....	6
Задача 9-3	7
Задача 9-4	8
Задача 9-5	8
Десятый класс.....	11
Задача 10-1	11
Задача 10-2.....	12
Задача 10-3	13
Задача 10-4.....	14
Задача 10-5	15
Одиннадцатый класс.....	18
Задача 11-1	18
Задача 11-2.....	19
Задача 11-3.....	20
Задача 11-4.....	20
Задача 11-4.....	20
Задача 11-5.....	23
Девятый класс.....	24
Решение 9-1 (А. А. Дроздов, М. Н. Андреев).....	24
Система оценивания:	25
Решение 9-2 (А. А. Дроздов, М. Н. Андреев).....	25
Система оценивания:	26
Решение 9-3 (А. В. Задесенец, В. А. Емельянов).....	26
Система оценивания:	27
Решение 9-4 (А. И. Жиров)	28
Система оценивания:	29
Решение 9-5 (С. И. Каргов)	29
Система оценивания:	30
Десятый класс.....	31
Решение 10-1 (А. И. Жиров).	31
Система оценивания:	32

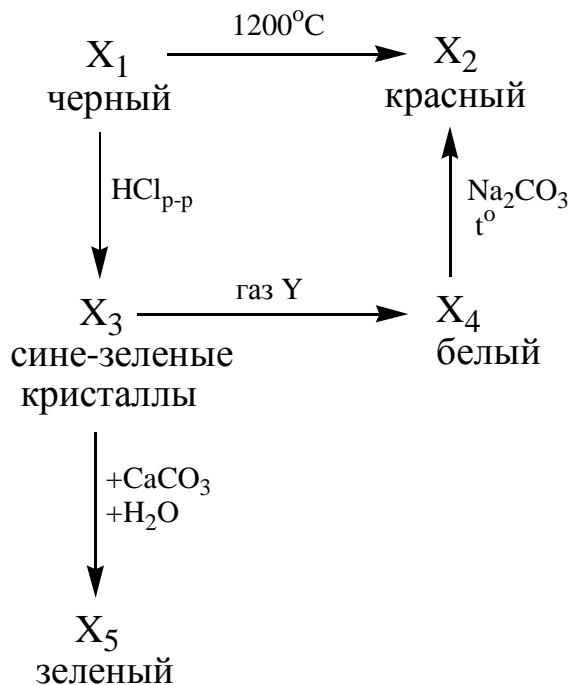
Решение 10-2 (С. А. Серяков)	32
Система оценивания:	34
Решение 10-3 (К. А. Коваленко)	35
Система оценивания:	37
Решение 10-4 (С. Г. Бахтин).....	37
Система оценивания	38
Решение 10-5 (С. И. Каргов)	38
Система оценивания:	40
Одиннадцатый класс	41
Решение 11-1 (В. А. Емельянов).....	41
Система оценивания:	42
Решение 11-2 (А. А. Дроздов, М. Н. Андреев).....	42
Система оценивания:	43
Решение 11-3 (С. С. Чуранов).....	44
Система оценивания:	45
Решение 11-4 (А. В. Бачева).....	45
Система оценивания:	48
Решение 11-5 (В. В. Ерёмин)	49
Система оценивания:	51
Неорганическая химия.....	51
Задача 1	51
Задача 2	52
Задача 3	54
Задача 4	56
Задача 5	56
Физическая химия	59
Задача 1	59
Задача 2	60
Задача 3	62
Задача 4	63
Органическая химия	65
Задача 1	65
Задача 2	66
Задача 3	66

Химия и жизнь.....	68
Задача 1	68
Задача 2	70
Задача 3	72
Неорганическая химия.....	76
Задача 1 (А. Д. Коваленко).....	76
Задача 2 (С. А. Серяков).....	78
Задача 3 (В. В. Апяри)	81
Задача 4 (Р. В. Панин).....	84
Задача 5 (Ю. А. Белоусов).....	86
Физическая химия.....	89
Задача 1 (И. А. Леенсон).....	89
Задача 2 (В. В. Ерёмин, вопрос 4 – И. В. Трушков).....	90
Задача 3 (И. А. Седов).....	93
Задача 4 (В. В. Ерёмин)	95
Органическая химия	98
Задача 1 (Д. В. Кандаскалов)	98
Задача 2 (М. Д. Решетова)	100
Задача 3 (И. В. Трушков).....	103
Химия и жизнь.....	107
Задача 1 (Ю. Ю. Дихтяр, А. В. Бачева).....	107
Задача 2 (И. А. Седов).....	111
Задача 3 (А. К. Гладилин, А. В. Бачева)	113
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ ТУР	118
ЗАДАНИЯ.....	118
ДЕВЯТЫЙ КЛАСС.....	118
ДЕСЯТЫЙ КЛАСС.....	122
ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС.....	125
РЕШЕНИЯ.....	126
ДЕВЯТЫЙ КЛАСС (О.Л. Саморукова, В.В. Апяри).....	126
ДЕСЯТЫЙ КЛАСС (В.В. Апяри, О.В. Архангельская).....	129
ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС (В.И. Теренин).....	132

Девятый класс

Задача 9-1

Ниже приведена схема превращений соединений $X_1 - X_5$ элемента X .



1. Определите состав $X_1 - X_5$, газа Y , если известно, что при реакции 1 г X_3 с раствором нитрата серебра, подкисленного азотной кислотой, образуется 1,386 г белого осадка, а из 1 г вещества X_5 – 0,594 г белого осадка. При выдерживании 1 г X_5 в эксикаторе над концентрированной серной кислотой масса кислоты увеличивается на 0,112 г. X_5 при действии HCl переходит в X_3 без выделения газа. Также X_5 не содержит кальция.
2. Напишите уравнения химических реакций, приведенных на схеме.
3. Предложите способы превращения $X_3 \rightarrow X_2$ и $X_2 \rightarrow X_1$

Задача 9-2

Бесцветный газ X с плотностью при н.у. равной 1,5 г/л был пропущен через два практически бесцветных раствора 1 и 2. Оба раствора после пропускания газа стали желто-коричневыми, причем в растворе 1 образовался темно-коричневый осадок, используемый в качестве катализатора разложения бертолетовой соли. Объем газа после прохождения через растворы не изменился, однако его плотность уменьшилась. Растворы 1 и 2 при сливании дают белый осадок, не растворимый в кислотах, а фильтрат, полученный после отделения осадка, при медленном испарении воды образует розовые кристаллы, которые при хранении в эксикаторе над

фосфорным ангидридом превращаются в белый порошок. При прокаливании осадка в токе водорода его масса уменьшается в 1,38 раз.

- 1) Что представляют собой растворы 1 и 2?
- 2) Почему окраска розовых кристаллов при хранении в эксикаторе исчезает?
- 3) Что представляет собой газ **X**? Напишите уравнения реакций его взаимодействия с растворами 1 и 2
- 4) До какого крайнего значения может уменьшиться плотность газа **X** при его пропускании через растворы 1 и 2?
- 5) Как изменится окраска сульфида свинца при пропускании над ним газа **X**? Напишите уравнение реакции.

Задача 9-3

«Опыты с газовой смесью».

Для проведения химических опытов с сернистым газом использовали одну из смесей сернистого газа и азота. Эту смесь последовательно пропустили над тремя оксидами разных металлов. При пропускании смеси над 23,9 г диоксида свинца образовалось 30,3 г соли **A**. Затем смесь пропустили через взвесь 8,7 г диоксида марганца в 86 мл ледяной воды, а затем нагрели до кипения, в результате чего получили только 20% водный бледно розовый раствор соли **B**. Остаток газовой смеси медленно пропустили через большой избыток Na_2O , в результате чего привес массы в твердой фазе составил 26,2 г. Объем не поглотившегося газа на выходе составил 96,1 л при н. у. Считаем, что каждая из солей **A** и **B** является единственным продуктом реакции соответствующего оксида со смесью газов.

Задания

1. Предложите два способа получения сернистого газа в лаборатории.
2. Вычислите массу газа, поглотившегося в реакции смеси с водной взвесью диоксида марганца, и массу образовавшейся соли **B**.
3. Рассчитайте мольную и массовую доли сернистого газа смеси.
4. Установите формулы солей **A** и **B**, назовите вещества и изобразите их графические формулы.
5. Напишите уравнения всех упомянутых реакций (3 уравнения).
6. При пропускании смеси сернистого газа и азота через взвесь цинковой пыли в воде, образуется соль **B** с очень близкими массовыми долями цинка, серы и кислорода. Установите ее молекулярную формулу, назовите ее и изобразите структурную формулу.

Задача 9-4

При взаимодействии концентрированного раствора сульфата меди с насыщенным раствором цианида калия образуется бесцветный газ А (реакция 1) с резким запахом

($t_{\text{пл.}} = -27,8^{\circ} \text{C}$, $t_{\text{кип.}} = -21,2^{\circ} \text{C}$). При взрыве смеси газа А с избытком кислорода (реакция 2) объем не изменяется. В одном литре воды при 30°C растворяется 350 мл газа, а в одном литре спирта при 20°C – 2600 мл. Водный раствор газа А неустойчив и разлагается при хранении (реакция 3), образуя преимущественно продукт, который дает белый осадок с солями кальция (стронция, бария) (реакция 3а) и резко пахнущий газ при добавлении щелочи (реакция 3б). Помимо этого в водном растворе образуется формиат аммония (HCOONH_4), цианистый водород, мочевины ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$) и т. д.

1. Определите, состав газа А, получающегося в результате реакции 1. Напишите уравнение реакции 1. Каково геометрическое строение (структурная формула) целевого продукта реакции (рисунок)? Напишите уравнение реакции горения А (реакция 2).

2. При получении таким путем продукта А, он содержит в своем составе до 20% углекислого газа. Укажите химические поэтапные превращения, в результате которых образуется данная примесь. (Напишите уравнения реакций 4, 5).

3. Для повышения выхода целевого продукта А по окончании выделения газа А сливают жидкость с выпавшего осадка и к влажному осадку прибавляют 30%-ный раствор хлорида железа (III) из расчета 1,9 вес. ч. раствора на 2 вес. ч. взятого раствора сульфата меди (30%) (II) (реакция 6). Выделяющийся при этом газ содержит значительно меньшее количество двуокси углерода. Напишите уравнение реакции 6

4. Другим способом получения данного газа является термическое разложение солей. Какие соли могут быть использованы для этих процессов. Приведите один пример. Напишите уравнения реакций получения этих солей (уравнение 7) и их термического разложения (уравнение 8).

5. Напишите уравнение гидролиза (преобладающий процесс) водного раствора газа А (реакция 3) и реакции 3а и 3б.

Задача 9-5

Химическое оружие жука-бомбардира

Жуки-бомбардиры из подсемейства жужелиц *Brachininae* получили название благодаря своеобразному защитному механизму. Они способны прицельно выстреливать

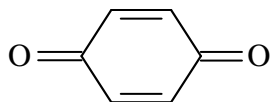
из отверстий в задней части брюшка горячую жидкую смесь химических веществ. Температура смеси в момент выстрела достигает 100 °С, а её выброс сопровождается громким звуком.

Эти жуки обладают железами внутренней секреции, вырабатывающими смесь гидрохинонов и пероксида водорода. В момент выстрела эти реагенты поступают в реакционную камеру, где смешиваются с раствором природных катализаторов – ферментов. Под действием ферментов происходят химические реакции, в результате которых реакционная смесь разогревается до кипения и выбрасывается наружу через отверстия на кончике брюшка. Этот кончик у *Brachininae* подвижен и позволяет направлять струю жидкости на врага.

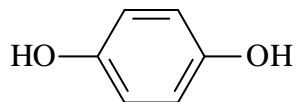
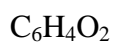


Вопросы

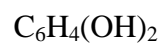
1. Запишите уравнение реакции окисления гидрохинона до хинона пероксидом водорода.
2. Рассчитайте тепловой эффект этой реакции.
3. Полагая, что единственным источником теплоты является реакция окисления гидрохинона до хинона, рассчитайте минимальную массовую долю гидрохинона в водном растворе, необходимую для разогрева раствора от 25 °С до 100 °С. Примите, что тепловой эффект реакции не зависит от температуры и что теплоёмкость раствора равна теплоёмкости воды.
4. Какая реакция, кроме реакции окисления гидрохинона до хинона, может служить дополнительным источником теплоты? Ответ подтвердите расчётом теплового эффекта этой реакции.
5. Укажите две причины, по которым смесь выстреливается из брюшка жука.

Справочная информация

хинон



гидрохинон



Теплоты образования воды и пероксида водорода равны 285.8 и 187.8 кДж·моль⁻¹, а теплоты сгорания хинона и гидрохинона до углекислого газа и воды равны 2746 и 2855 кДж·моль⁻¹ соответственно. Теплоёмкость жидкой воды равна 4.18 Дж·г⁻¹·К⁻¹.

Десятый класс

Задача 10-1

Тонко измельченную смесь широко распространенного в природе вещества (I) и серого порошка простого вещества (II) поместили в бокс с инертной атмосферой (аргон) и инициировали экзотермическую реакцию. Масса продуктов реакции оказалась равна массе исходных веществ. При хлорировании полученных продуктов отгоняется жидкость ($t_{\text{кип.}} = 57\text{ }^{\circ}\text{C}$), плотность паров которой **почти** в шесть раз превышает плотность воздуха. При добавлении продуктов взаимодействия I и II к соляной кислоте образуются газообразные продукты (количественные характеристики этих процессов приведены в таблице).

m (I), г	10	10	10	10	10	10	10	10
m (II), г	1	2	5	7	8	12	16	20
m жидкости, г	3,5	7,08	17,7	24,8	28,3	28,3	28,3	28,3
объем газов, л (н.у.)	0	0	0	0	0	1,87	3,73	7,47

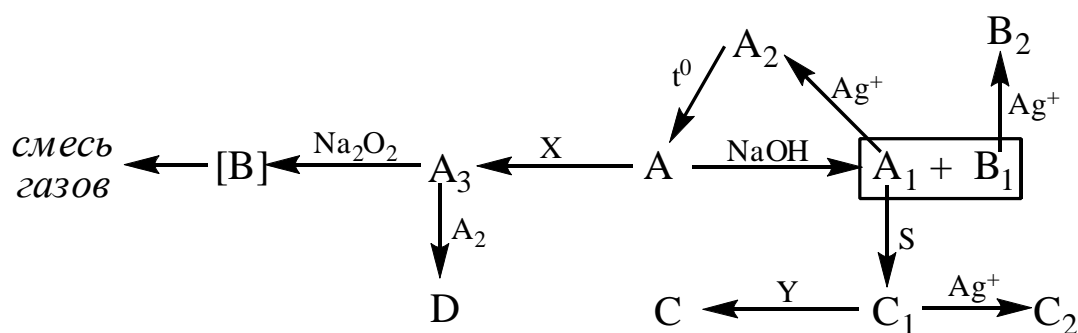
1. Установите состав летучего продукта хлорирования. Ответ подтвердите расчетами.
2. Установите состав веществ I и II (формулы). Ответ подтвердите расчетами (считать все реакции количественными).
3. Какие вещества образуются при взаимодействии I и II (уравнения двух реакций).
4. Напишите уравнения реакций хлорирования
5. Какое строение (рисунок с пояснениями) имеет летучий продукт хлорирования? Как меняются параметры межмолекулярного взаимодействия (температура кипения) в ряду хлоридов, образованных элементами этой группы таблицы Д.И.Менделеева. С каким параметром молекул коррелирует межмолекулярное взаимодействие?
6. Какие газы могут образоваться при взаимодействии продуктов прокаливания с соляной кислотой? (Уравнения реакций).

Задача 10-2

Человеческий разум в силу своей склонности легко предполагает в вещах больше порядка, чем находит. И в то время как многое в природе единично и совершенно не имеет себе подобия, он придумал параллели, соответствия и отношения, которых нет.

Фрэнсис Бэкон

В известном издании Ф. Коттона и Дж. Уилкинсона [Современная неорганическая химия, М.: Мир, 1969], а также в ряде книг по неорганической химии проводятся аналогии между молекулами **A**, **B**, **C**, **D** и группой простых веществ, к которой принадлежат **X** и **Y**. Представленная схема отражает некоторые аспекты химии указанных молекул.



Дополнительная информация:

- Простые вещества **X** и **Y** образованы атомами III и IV периода соответственно; **X** – газ, **Y** – жидкость (при ст.у.).
- **A₂**, **B₂** и **C₂** плохо растворяются в воде; содержание серебра в их составе (в % по массе): 80,6, 72,0 и 65,0, соответственно.
- **[B]** неустойчив и разлагается с образованием смеси двух газов, имеющих плотность 1,25 г/л (н.у.).

Вопросы

1. Определите вещества **X**, **Y**, **A**, **A₂**, **A₃**, **[B]**, **B₂**, **C**, **C₂** и **D**. Напишите уравнения всех реакций, (11 уравнений), упомянутых на схеме (в качестве вещества, содержащего Ag^+ в уравнениях использовать AgNO_3).
2. Составьте уравнения реакций разложения **B₂** и **C₂** при нагревании.
3. Соединения **A** и **D** гидролизуются разбавленным раствором HCl с образованием разных кислот. Напишите эти уравнения гидролиза.

Задача 10-3

Разноцветные соединения металла

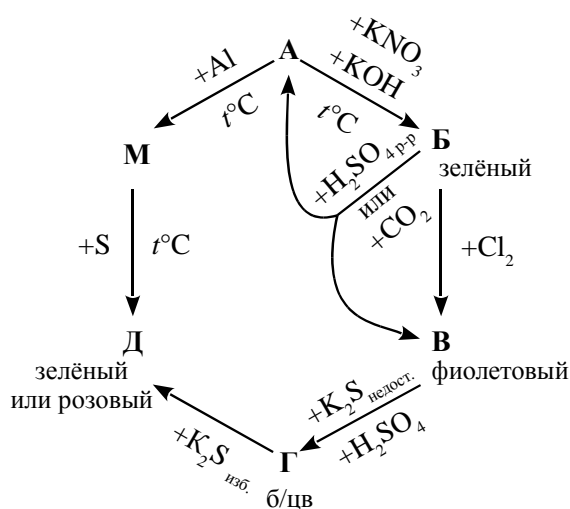
Учитель на занятиях химического кружка выставил перед учениками ряд стаканчиков с растворами и один бюкс с темно-коричневым (почти черным) порошком.

«В этих склянках находятся соединения одного и того же металла **М**, химические свойства которого мы сегодня будем изучать. Все реакции, о которых я расскажу изображены в виде схемы. Начнем с этого черно-коричневого порошка оксида **А**, в котором массовая доля металла составляет 63,2 %. В природе **А** встречается в виде минерала **Х**, являющегося основным источником для производства металла **М** и его соединений. Я нагревал **А** с нитратом и гидроксидом калия и в результате в расплаве идет реакция 1 образования зеленого вещества **Б**. Это не очень устойчивое при хранении вещество, так как склонно к интересной реакции, в которой степень окисления металла одновременно и увеличивается, и уменьшается. Особенно быстро этот процесс происходит, если в раствор продувать, например, углекислый газ (реакция 2) или просто прилить раствор кислоты (реакция 3)» С этими словами, учитель перелил немного раствора **Б** в пробирку и добавил несколько капель разбавленной серной кислоты – цвет раствора изменился на фиолетовый, такой же, как и раствор вещества **В**.

«В веществе **В** степень окисления металла **М** максимальная, поэтому в промышленности его получают обычно, продувая хлор в раствор соединения **Б** (реакция 4). Подобно **Б**, вещество **В** обладает сильными окислительными свойствами (особенно в кислой среде), а химики его прозвали **В** "хамелеон"». Учитель добавил несколько капель раствора серной кислоты и немного раствора сульфида калия к раствору **В**, в результате чего он обесцветился (реакция 5).

«Мы получили раствор соединения **Г**. Если к нему добавить избыток сульфида калия, то образуется осадок **Д** светло-розового цвета (реакция 6). Интересно, что при сплавлении металла **М** с серой тоже образуется **Д**, но зеленого цвета (реакция 7)».

1. Определите металл **М** и вещества **А–Д**



2. Напишите уравнения реакций, обозначенные в тексте номерами 1–7.

3. Как называется минерал **X**, основным компонентом которого является оксид **A**?

4. К какому типу окислительно-восстановительных реакций относятся реакции 2 и 3?

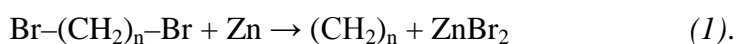
5. Учитель забыл рассказать про реакцию $A \rightarrow M$. Приведите ее уравнение. Как называется такой способ получения чистых металлов?

6. Почему **B** называют «хамелеоном»? Приведите уравнения реакций **B** с сульфитом калия в кислой (H_2SO_4), нейтральной и сильнощелочной (KOH) средах (три уравнения) и опишите наблюдаемые изменения

7. Учитель назвал **B** сильным окислителем. Приведите уравнение реакции **B** с сульфитом калия в серноокислой среде.

Задача 10-4

Для синтеза карбоциклических соединений нередко используется дегалогенирование α, ω -дигалогенидов под действием металла, например:



В этой реакции для одной и той же концентрации дибромида выход циклоалкана зависит от:

a) величины напряжения в образующемся цикле;

b) вероятности сближения реакционных концов дибромида для циклизации.

В отличие от циклогексана, для которого энергия напряжения равна 0, большинство циклоалканов характеризуются той или иной энергией напряжения. Ниже приведены величины энергии напряжения (ккал/моль) на одну CH_2 группу для циклопропана, циклобутана и циклодекана:

1,2; 6,5; 9,2

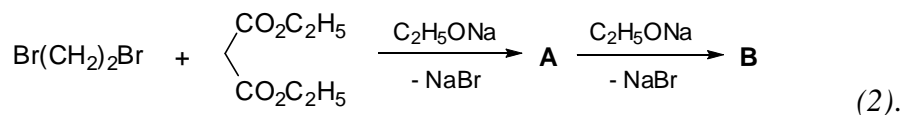
1. Соотнесите величины энергии напряжения с соответствующим циклоалканом.

Выходы циклоалканов по реакции 1 составляют:



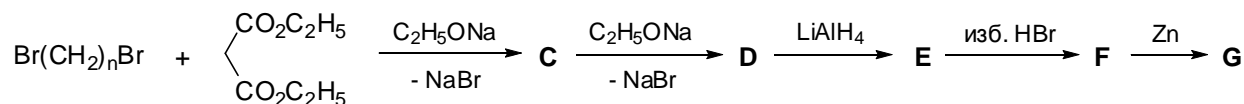
2. Укажите, какой из факторов (*a* или *b*) оказывает решающее влияние на выход продукта для синтеза каждого из следующих углеводородов: циклопропана, циклобутана и циклодекана.

Другой популярный способ получения циклических соединений – синтез с использованием малонового эфира, например:



3. Напишите структурные формулы **A** и **B**.

Реакции 1 и 2 были использованы в синтезе углеводорода **G**.



4. Напишите структурные формулы соединений **C–G** и укажите значение n , учитывая, что соединение **G** содержит три типа атомов водорода в соотношении 1 : 1 : 1.

Задача 10-5

Юные химики Коля и Таня получали диоксид азота. Для этого они растворили кусочки меди в концентрированной азотной кислоте. Собрав выделившийся газ, они решили измерить его плотность. Оказалось, что при температуре 25.0 °C и давлении 1.00 бар плотность газа равна 3.130 г/л.

– Странно, – сказал Коля, задумчиво глядя то на калькулятор, то на колбу с газом.

– Что странно? – не поняла Таня.

– Плотность не сходится, – ответил Коля.

– С чем не сходится? – заинтересовалась Таня.

– С плотностью NO_2 , – ответил Коля.

– А почему? – предсказуемо спросила Таня.

– То-то и оно – почему, – буркнул в ответ Коля.

– А может, мы газ плохо высушили? – предположила Таня.

– Во-первых, газ мы высушили хорошо, – ответил Коля. – А во-вторых, если бы в нём и была вода, это всё равно не помогло бы.

– А может, он с чем-то прореагировал? – не унималась Таня.

– Вот это, пожалуй, уже разумная мысль, – одобрительно посмотрев на Таню, сказал Коля.

– Вот только с чем?

– А давай мы его нагреем, чтобы реакция лучше пошла, – предложила Таня.

– Что значит лучше? – возразил Коля, но газ нагреть согласился.

К удивлению Коли и восторгу Тани, оказалось, что при температуре 35.0 °C и давлении 1.00 бар плотность газа стала равна 2.840 г/л.

– Ну вот, теперь вообще ничего не понятно, – сконфуженно признался Коля.

- А может...? – не сдавалась Таня.
- Не может, – подражая киноактёру, сказал Коля. – И вообще, хватит гадать. Давай просто посоветуемся с классиками, – предложил он, снимая с полки учебник. Через минуту друзья уже читали о свойствах NO_2 .
- Ну вот, теперь всё ясно, – удовлетворённо произнёс Коля. Вот какая реакция протекает в колбе.
- Значит, мы зря плотность мерили? – обиделась Таня. – Ведь мы уже и так знаем, какие вещества содержатся в газе.
- Почему же зря? – возразил Коля. Зато теперь мы можем рассчитать состав газа и даже константу равновесия этой реакции.
- И нагревали тоже не зря? – попробовала съехидничать Таня.
- Конечно, не зря, – веско ответил Коля. С помощью этих данных мы можем рассчитать значения стандартных ΔH° и ΔS° этой реакции. – Вот, смотри и учись. И Коля начал уверенно заполнять лист бумаги формулами и расчётами.
- Коленька, какой же ты умный! – восторженно воскликнула Таня.
- Спасибо. Я это знаю, – скромно ответил Коля.

Вопросы

1. Почему Коля сказал, что плотность газа не сходится с плотностью NO_2 ? Какова должна была бы быть плотность NO_2 при указанных условиях?
2. Почему Коля сказал, что если бы в газе была вода, это всё равно не помогло бы? Какова была бы (качественно) плотность NO_2 , если бы в нём содержался водяной пар?
3. Какая реакция протекает в колбе? С чем реагирует NO_2 ?
4. Вслед за Колей и Таней рассчитайте состав газа в колбе (в мольных долях), парциальные давления веществ и константы равновесия протекающей реакции при двух указанных температурах. Коля рекомендует рассчитывать константы равновесия, выраженные через парциальные давления веществ (в барах).
5. Рассчитайте стандартные энергии Гиббса протекающей реакции при двух указанных температурах. Коля рекомендует воспользоваться для этого формулой $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$ и взять значения констант, рассчитанные в предыдущем вопросе.
6. Не проводя расчётов, объясните, какой знак имеют стандартные ΔH° и ΔS° протекающей реакции (то есть укажите $\Delta H^\circ > 0$, $\Delta H^\circ < 0$ или $\Delta H^\circ = 0$, и, соответственно, $\Delta S^\circ > 0$, $\Delta S^\circ < 0$ или $\Delta S^\circ = 0$). Вслед за Колей и Таней рассчитайте значения стандартных

ΔH° и ΔS° протекающей реакции (считайте, что они не зависят от температуры). Коля рекомендует воспользоваться для этого формулой $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$.

Одиннадцатый класс

Задача 11-1

«Минерал-цветок, крокус седого Урала»

"Цвет утренней зари, или Авроры. Желтовато-красный, состоящий из смеси багряно-красного и оранжевого... Этот цвет свойствен красной свинцовой руде из Сибири."

*А.Г. Вернер (1749-1817),
знаменитый немецкий геолог и минералог*

Березовские золотые рудники, находящиеся неподалеку от Екатеринбурга, прославились на весь мир как место первой находки минерала крокоита, образующего красивые красно-оранжевые полупрозрачные кристаллы с сильным алмазным блеском.

Первое научное описание «сибирского красного свинца» (так тогда назывался крокоит) сделал в 1766 г. И. Г. Леман. Для изучения химического состава он обрабатывал минерал азотной [реакция 1], серной [2] и соляной [3] кислотами. При этом наблюдался красно-оранжевый цвет раствора в первом и во втором случаях, и «изящнейший зеленый изумрудный цвет» в третьем. В первом случае минерал растворился полностью, а во втором и третьем остался «чистейший белый осадок».

В 1797 г. французский химик Луи Никола Вокелен установил, что крокоит содержит новый химический элемент. При кипячении растертого в желтый порошок минерала с углекислым калием [4], он получил белый осадок и желтый раствор, содержащий калиевую соль неизвестной тогда кислоты. Этот раствор давал красный осадок при добавлении к нему хлорноокислой ртути [5] и желтый осадок - при добавлении азотнокислого свинца [6]. Он заметил также, что при прибавлении солянокислого раствора хлористого олова желтый раствор становится зеленым [7].

Обработав минерал соляной кислотой [8], он отделил белый осадок, а образовавшийся красно-оранжевый раствор выпарил досуха, получив красные кристаллы. Смешав эти кристаллы с углем, он поместил их в графитовый тигель. После сильного нагревания [9] тигель оказался заполненным сеткой серых сросшихся металлических иголок, весивших приблизительно в 2 раза меньше, чем исходные красные кристаллы. Эти иголки и были новым металлом **М**, приоритет открытия которого принадлежит Вокелену.

С концентрированной серной и азотной кислотами **М** не реагирует, а в разбавленной соляной кислоте растворяется. Если это растворение проводить без доступа воздуха [10], то полученные растворы имеют сине-голубой цвет, а если на воздухе [11], то зеленый. Из зеленого раствора можно получить синий, если добавить к нему цинковой

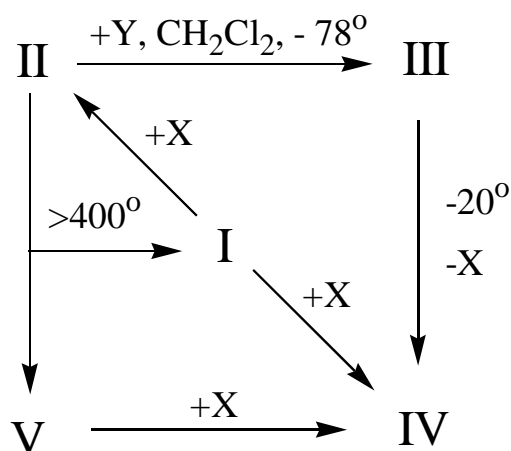
пыли [12]. При добавлении к зеленому раствору избытка щелочи [13] цвет раствора становится более ярким. Полученный ярко-зеленый раствор становится желтым, если добавить в него окислитель (например, бром) [14].

Задания.

1. Назовите металл, открытый Вокеленом. Что Вы знаете о происхождении его названия?
2. Установите состав крокоита ($\omega_{\text{M}} = 16,1\%$; $\omega_{\text{O}} = 19,8\%$) и дайте химическое название этому веществу.
3. Напишите уравнения реакций [1-14].
4. Как Вы думаете, кто из испытателей (Леман или Вокелен) растворял крокоит в значительно более концентрированной соляной кислоте? Поясните свой ответ.

Задача 11-2

Ниже приведена схема превращений веществ I – V, содержащих в своём составе элемент Z.



Сведения о бинарных соединениях II-V

	$\omega_{\text{Z}}(\%)$	$T_{\text{пл.}}^\circ\text{C}$
II	56,36	23,8
III	30,10	-35,разл
IV	43,66	340
V	49,21	180, возг

1. Расшифруйте схему превращений. Определите неизвестные вещества X, Y, Z, I – V (обоснуйте ваш выбор) и напишите уравнения реакций (6 реакций).

2. Что представляет собой вещество I? Изобразите строение молекул из которых построены вещества – I – V.

3. Как обычно создается в лабораторных условиях температура, при которой происходит превращение II в III?

Задача 11-3

При нагревании легколетучего индивидуального соединения **A** в запаянной ампуле с иодистоводородной кислотой образовалась несмешивающаяся с водой жидкость **B**. Ее аккуратно отделили от всех непрореагировавших веществ, осушили и определили, что содержание иода в ней составляет 85.2 % по массе. Жидкость **B** прокипятили с избытком водного раствора гидрокарбоната калия до образования однородного раствора, из которого удалось полностью выделить жидкость **C**, не содержащую неорганических продуктов. При сжигании 773 мг жидкости **C** в избытке кислорода образовалось *только* 1,31 мг углекислого газа и 892 мг воды.

1. Установите молекулярную формулу вещества **A**.
2. Приведите структурную формулу соединения **A**. Каков состав жидкостей **B** и **C**?
Напишите уравнения описанных в условии задания реакций.

3. Изобразите структурные формулы всех изомерных ароматических (но не гетероароматических) соединений состава C_7H_8O . Напишите уравнения реакций, которые могут происходить при взаимодействии этих соединений с иодистоводородной кислотой. Если с каким-либо изомером при этом никаких изменений происходить не будет, отметьте это.

Считайте, что все реакции протекают на 100%, а продукты выделяются количественно.

Задача 11-4

Задача 11-4

В 2013 году исполнилось 240 лет с момента открытия мочевины французским химиком Илером Мареном Руэлем. Позже, через 55 лет, ученику Берцелиуса Фридриху Вёлеру впервые удалось синтезировать мочевину из неорганических веществ, тем самым поколебав виталистическое учение, господствовавшее в химии в первой половине XIX века. Мочевина – стабильное природное соединение. Однако она медленно гидролизуется в водных растворах при комнатной температуре и нейтральном значении pH.

1. Запишите уравнение гидролиза мочевины при нормальных условиях.

В живых организмах гидролиз мочевины катализирует фермент уреазы. В таблице приведены данные о количестве продукта гидролиза в определенный момент времени с начала реакции.

Время, мин	0	$1 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-8}$	20	50	150
С продукта, М (-ферм)	0	$3,38 \cdot 10^{-14}$	$3,37 \cdot 10^{-13}$	$6,75 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
С продукта, М (+ферм)	0	0,197	0,722	0,76	0,76	0,76

(верхняя строчка – без фермента, нижняя строчка – в присутствии уреазы)

2. Исходя из данных по накоплению продукта, приведенных в таблице, определите:

а) константу скорости реакции гидролиза мочевины (исходная концентрация 0,38 М) в отсутствие и присутствии уреазы при комнатной температуре (300 К) и pH 7;

б) время полупревращения (то есть время, в течение которого реакция пройдет на 50%) для ферментативной и самопроизвольной реакции.

в) продукт реакции, данные для которого приведены в таблице.

Мочевина – крупнотоннажный продукт, в основном используется как азотное удобрение. В промышленности мочевины синтезируют из аммиака и углекислого газа. При этом возникает проблема очистки сточных вод от остаточных количеств мочевины. Скорость самопроизвольного гидролиза недостаточна для технологического процесса, и одним из путей увеличения скорости является добавление катализатора, например ZrO_2 или TiO_2 . Реакция идет при нагревании, с промежуточной изомеризацией мочевины и образованием тех же конечных продуктов, что и при самопроизвольном гидролизе.

3. а) Запишите поэтапно уравнения реакций синтеза мочевины, используемого в промышленности.

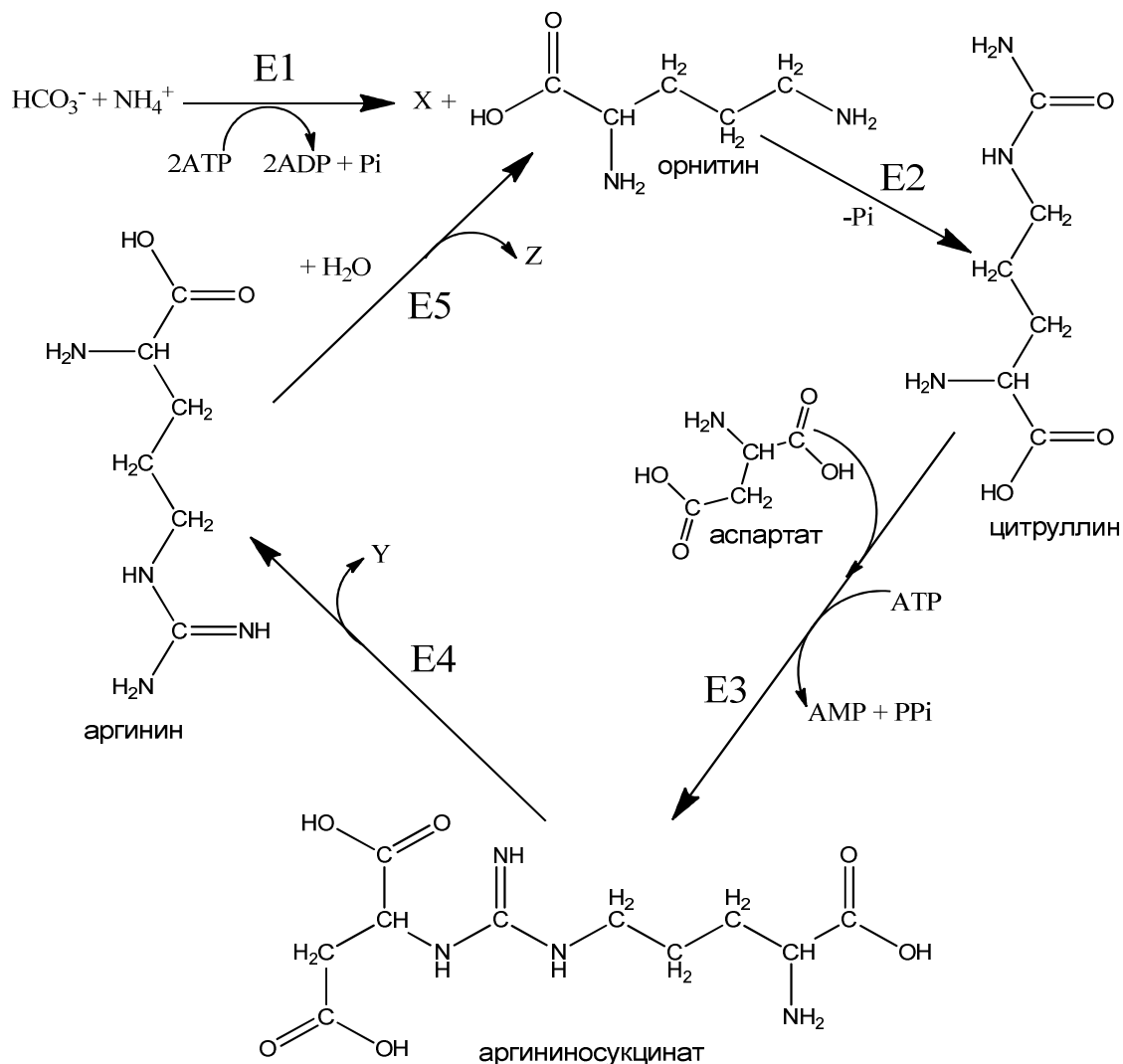
б) Запишите уравнения реакций гидролиза мочевины при нагревании в присутствии катализатора.

в) Рассчитайте, как изменяется энергия активации каталитической реакции по сравнению с некаталитической, если константа скорости меняется на 6 порядков, а

предэкспоненциальные множители одинаковые. Уравнение Аррениуса $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$
 $T = 300\text{K}$.

Мочевина в организме большинства млекопитающих, включая человека, получается в результате работы ферментов орнитинового цикла (цикл Кребса-Хензелейта). Данный цикл представляет собой последовательность ферментативных реакций, в результате которых происходит ассимиляция NH_3 (в виде NH_4^+) и синтез

мочевины, которая выводится из организма. Орнитиновый цикл включает пять реакций, каждая из которых катализируется отдельным ферментом (E1-E5). Ниже приведена схема превращений, происходящих в орнитиновом цикле. Pi – остаток фосфорной кислоты.



4. а) Изобразите структуры веществ **X**, **Y**, **Z**.

б) Из какой из исходных молекул берется углерод, который входит в состав мочевины?

5. Для определения мочевины в физиологических жидкостях длительное время использовался диацетилмонооксим, который в кислом водном растворе с мочевиной образует окрашенное соединение, содержащее гетероцикл. Процесс протекает в две стадии. Запишите уравнения происходящих реакций.

Задача 11-5

Борьба с вирусом

В лаборатории исследовали кинетику двух сложных реакций:

1) последовательных: $A \rightarrow B \rightarrow D$;

2) параллельных: $A \rightarrow B, A \rightarrow D$.

Известно, что каждая стадия имеет первый порядок, константы скорости могут различаться.

В компьютер, хранящий результаты экспериментов, попал вирус и уничтожил часть данных. Неизвестно даже, к какому опыту какая таблица относится. Восстановите кинетические данные, заполнив все пустые места в сохранившихся таблицах. Укажите, какому механизму соответствует каждая таблица. Определите период полураспада вещества А в каждом случае.

Напомним, что в элементарной реакции первого порядка $A \rightarrow P$ зависимость концентрации реагента от времени имеет вид: $\ln c_A(t) = \ln c_A(0) - kt$. Такая же зависимость выполняется и в том случае, если А вступает в параллельные реакции первого порядка.

Разумеется, **решение надо аргументировать, хотя бы кратко – с помощью расчётов и/или качественных соображений**. Если не сможете заполнить все таблицы, постарайтесь восстановить хотя бы часть данных.

Механизм:						
t , мин	0	10	20	30	∞	
$c(A)$, М	1		0,25			
$c(B)$, М	0	0,3			0,6	
$c(D)$, М	0		0,3			

Механизм:						
t , мин	0	10	20	30	∞	
$c(A)$, М	1	0,25				
$c(B)$, М	0		0,375			
$c(D)$, М	0	0,25		0,766		

Девятый класс

Решение 9-1 (А. А. Дроздов, М. Н. Андреев)

1. Вещество X_3 – хлорид, так как образуется под действием соляной кислоты. Возможно кристаллогидрат, возможно меди – $\text{CuCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Белый осадок, образующийся при действии нитрата серебра на X_3 и X_5 определенно хлорид серебра.

$$n(\text{AgCl}) = 1,386/143,5 = 0,00966 \text{ моль}$$

$$M(X_3) = 1/0,00966/2 = 207, n = 4, \quad X_3 - \text{тетрагидрат хлорида меди(II)}$$

В X_5 присутствуют хлорид анионы и кристаллизационная вода.

$$n(\text{AgCl}) = 0,594/143,5 = 0,00414 \text{ моль}$$

$$m(\text{Cl}) = 0,00414 \cdot 35,5 = 0,147 \text{ г}$$

$$\omega(\text{Cl}) = 0,147/1 = 0,147$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 0,112 \text{ г}$$

$$\omega(\text{H}_2\text{O}) = 0,112/1 = 0,112$$

Пусть X_5 основная соль- $\text{CuCl}_2 \cdot x\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, тогда

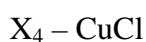
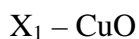
$\omega(\text{Cl}) = n\text{Ar}(\text{Cl})/M(X_5)$ и $\omega(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{H}_2\text{O})M(\text{H}_2\text{O})/M(X_5)$, где $M(X_5)$ – молярная масса X_5 . Приравняем значения $M(X_5)$ в этих двух выражениях. Тогда:

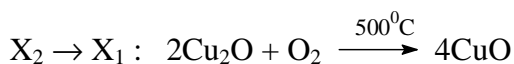
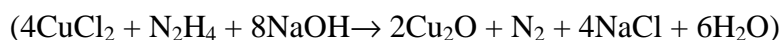
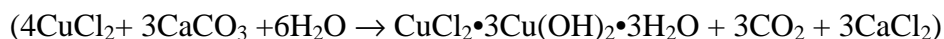
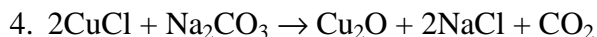
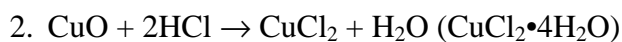
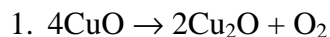
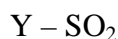
$$35,5 \cdot 2/0,147 = 18y/0,112; \quad \text{Отсюда } y=3$$

$$135 + 98x + 18 \cdot 3 = 35,5 \cdot 2/0,147$$

$$x=3$$

$M(X_5) = 135 + 98 \cdot 3 + 18 \cdot 3 = 483 \text{ г/моль}$. X_5 - $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ оксихлорид меди, также получающийся при гидролизе хлорида меди в слабощелочной среде. Черный X_1 из которого под действием соляной кислоты выделяется хлорид меди (II) – это окись меди CuO . При термическом разложении оксида меди образуется закись меди Cu_2O красного цвета (X_2), который также можно получить нагреванием хлорида меди (I) (X_4) с карбонатом натрия. Восстановить хлорид меди(II) до хлорида меди (I) можно сернистым газом (Y) или сульфитом.



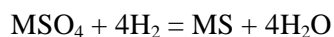


Система оценивания:

1. Определение состава X_3 и X_5	3·2 = 6 баллов
2. Определение X_1 , X_2 , X_4 , Y	1,5·4 = 6 баллов
3. Уравнения пяти реакций	1·5 = 5 баллов
4. Превращения $X_3 \rightarrow X_2$ и $X_2 \rightarrow X_1$	2·1,5 = 3 балла
	ИТОГО 20 баллов.

Решение 9-2 (А. А. Дроздов, М. Н. Андреев)

1) Раствор 1 при пропускании смеси газов дает осадок диоксида марганца (катализатор разложения бертолетовой соли). Отсюда следует, что исходный раствор – это соль марганца(II), а газовая смесь содержит окислитель. Осадок, полученный при сливании растворов 1 и 2, не содержит марганца, так как из фильтрата при выпаривании выделяются розовые кристаллы – гидратированная соль марганца. Нерастворимые в кислотах осадки, масса которых уменьшается при прокаливании в токе водорода – это сульфаты щелочноземельных металлов и галогениды серебра. Предполагая, что это сульфат щелочноземельного металла, получаем



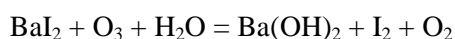
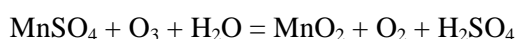
Обозначив атомную массу металла x , получаем $(96 + x)/(32 + x) = 1,38$

$x = 137$, что соответствует барию.

Итак, раствор 1 представляет собой сульфат марганца(II). Раствор 2 – это соль бария, которая растворима в воде и раствор которой при пропускании окислителя становится желто-коричневым. Это иодид бария.

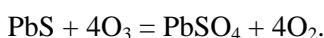
2) Розовые кристаллы при хранении в эксикаторе теряют кристаллизационную воду. Окраска солей марганца обусловлена именно гидратированными ионами.

3) Из плотности газа при н.у. следует, что его молярная масса равна $1,5 \cdot 22,4 = 33,6$ г/моль. Такого индивидуального вещества нет, поэтому газ X – это смесь двух или более газов. Объем смеси при пропускании через растворы 1 и 2 не меняется. Это означает, что окислитель превращается в газ, причем количество газов в смеси при этом не меняется. Знание свойств газов-окислителей позволяет предположить, что газ-окислитель – это озон. Именно он окисляет иодид-ион до иода, а при этом образует кислород. Таким образом, можно предположить, что газ X – смесь озона и кислорода.



4) В результате реакции выделяется кислород. Причем из n моль озона получается n кислорода. Отсюда – объем смеси газовой смеси не меняется, а плотность газа X при его пропускании через растворы 1 и 2 уменьшается. Если весь озон прореагирует, то плотность газа понизится до значения плотности кислорода, т.е. до $32/22,4 = 1,43$ г/л

5) Черный сульфид свинца при пропускании над ним газа X становится белым:

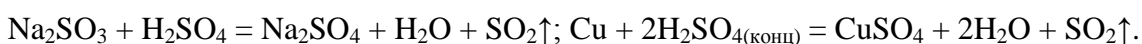


Система оценивания:

5. Определение растворов 1 и 2	4·2 = 8 баллов
6. Причина обесцвечивания кристаллов	2 балла
7. Определение газа X	2 балла
Два уравнения реакций	2·2 = 4 балла
8. Определение минимальной плотности газа X	2 балла
9. Реакция PbS с O ₃	1 балл
Изменение цвета	1 балл
Итого	20 баллов.

Решение 9-3 (А. В. Задесенец, В. А. Емельянов)

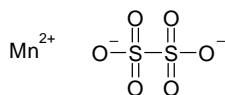
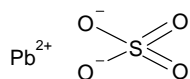
1. В лаборатории сернистый газ получают взаимодействием сульфитов натрия или калия с сильными кислотами или действием концентрированной серной кислоты на малоактивные металлы при нагревании:



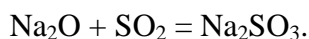
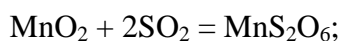
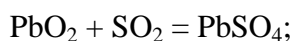
2. Если мы обозначим за x г массу поглотившегося в реакции газа, то масса соли **Б** составит $8,7+x$ г, а масса полученного раствора $8,7+86+x$ г. Составим уравнение: $(8,7+x)/(8,7+86+x) = 0,2$, решив которое, получаем $x = 12,8$ г. Масса полученной соли **Б** составила $8,7+12,8 = 21,5$ г.

3. Образование солей и изменение массы оксидов происходит за счет взаимодействия с SO_2 , поскольку азот так просто в реакции не вступает. Поскольку каждая из солей **А** и **Б** является единственным продуктом реакции соответствующего оксида со смесью, то увеличение массы в каждом случае происходит за счет присоединения SO_2 . В реакции с PbO_2 поглотилось $30,3-23,9 = 6,4$ г, с $\text{MnO}_2 - 12,8$ г, а с $\text{Na}_2\text{O} - 26,2$ г SO_2 . Всего смесь содержала $6,4+12,8+26,2 = 45,4$ г или $45,4/64 = 0,71$ моль SO_2 . Газ, не поглощенный избытком Na_2O , - азот. Количество азота в смеси $96,1/22,4 = 4,29$ моля или $4,29 \cdot 28 = 120,1$ г. Мольная доля сернистого газа в смеси составляет $0,71/(0,71+4,29) = 0,142$ или 14,2%, массовая доля $45,4/(45,4+120,1) = 0,274$ или 27,4%.

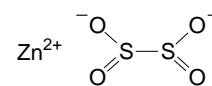
4. В реакции с 23,9 г или $23,9/239 = 0,1$ моль PbO_2 поглотилось 6,4 г или $6,4/64 = 0,1$ моль SO_2 . Таким образом, состав соли **А** PbSO_4 – это сульфат свинца(II). Взвесь 8,7 г или $8,7/87 = 0,1$ моль MnO_2 присоединила 12,8 г или $12,8/64 = 0,2$ моль SO_2 . Состав соли **Б** MnS_2O_6 – это дитионат марганца(II). Графические формулы:



5. Уравнения реакций:



6. Очень близкие содержания цинка, серы и кислорода – это примерно поровну по массе каждого из трех элементов. Поскольку атом цинка весит 65,4 а.е.м., это как раз примерно два атома серы или 4 атома кислорода. К тому же выводу можно прийти, просто взяв по 33,3% на каждый элемент. Итак, состав соли **В** ZnS_2O_4 , она несколько похожа на соль **Б**, но кислорода в ней на 2 поменьше. Называется она дитионит цинка, а каждый атом серы в ее структуре образует по четыре связи.



Система оценивания:

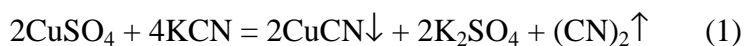
1. Способы получения по 1 б 16.×2 = 2 балла

2. Масса газа 2 б.....2 балла

3. Мольная и массовая доли по 2 б	2б.×2 = 4 балла
4. Составы по 1 б, названия по 1 б, структ. формулы по 1 б.....	1б.×6=6 баллов
5. Уравнения реакций по 1 б	1б.×3 = 3балла
6. Состав 1 б, название 1 б, структ. формула 1 б.....	1б.×3 = 3 балла
Итого	20 баллов

Решение 9-4 (А. И. Жиров)

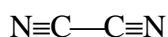
1. Исходя из реагентов, не так много газообразных веществ может быть получено. Всем условиям (плохая растворимость в воде, неизменность объема в реакции с кислородом, гидролиз, возможность загрязнения целевого продукта углекислым газом и др.) удовлетворяет газ **А -дициан – (CN)₂**.



Реакция горения:



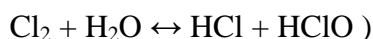
Строение молекулы дициана – линейное:



2. Процессы, приводящие к образованию примеси углекислого газа:



(Дициан – псевдогалоген, для сравнения приведем реакцию с воды с хлором

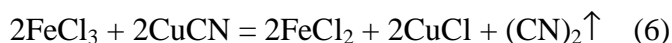


С последующим гидролизом HOCN



3. Количество осадка цианида меди (I), получающегося в реакции 1, можно оценить в условных единицах моль на весовую часть раствора (в.ч.): $2 \times 0,3 : 160 = 0,00375$ (моль/в.ч.);

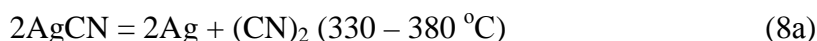
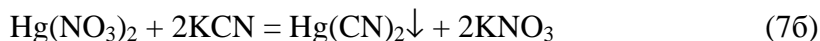
количество хлорида железа (III): $1,9 \times 0,3 : 162,5 = 0,0035$ (моль/в.ч.), таким образом соотношение реагентов $\approx 1:1$. Тогда уравнение реакции будет



Хлорид меди (I) плохо растворим в воде. Гидролиз дициана, образующегося в реакции 6 затруднен, т.к. среда раствора нейтральная.

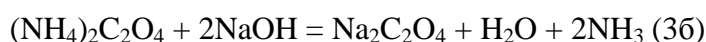
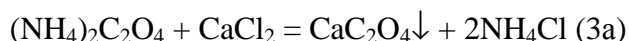
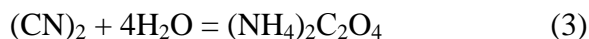
4. Термически нестойкие цианиды (серебра, ртути):





Предпочтительнее использование цианида серебра, так как цианид ртути в заметной степени сублимирует без разложения.

5. Превалирующий процесс гидролиза дициана – расщепление кратной связи углерод- азот с образованием оксалата аммония (дициан – нитрил щавелевой кислоты):

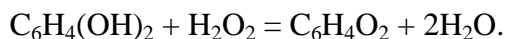


Система оценивания:

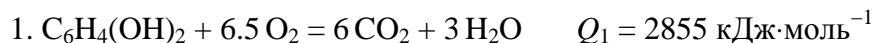
1. Установление газа А	2 балла
Уравнение реакции 1 и 2 по 2 балла	4 балла
Строение газа А	1 балл
2. Уравнения реакций 4 и 5 по 2 балла	4 балла
3. Уравнение реакции 6 с обоснованием расчетом	3 балла
4. Уравнение реакций 7 и 8 по 1.5 балла	3 балла
5. Уравнения реакций 3, 3а и 3б по 1 баллу	3 балла
Итого	20 баллов

Решение 9-5 (С. И. Каргов)

1. Уравнение реакции:



2. Для расчёта теплового эффекта реакции запишем уравнения реакций, тепловые эффекты которых известны:



Уравнение искомой реакции является комбинацией этих четырёх уравнений, а именно:

(1) – (2) + (3) – (4). Соответственно, тепловой эффект искомой реакции равен

$$Q = Q_1 - Q_2 + Q_3 - Q_4 = 207 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

3. Выделяющаяся при окислении 1 моль гидрохинона теплота расходуется на нагревание m граммов раствора с теплоёмкостью C от температуры T_1 до температуры T_2 :

$$Q = m \cdot C \cdot (T_2 - T_1),$$

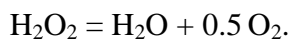
или

$$207000 = m \cdot 4.18 \cdot (100 - 25),$$

откуда $m = 660$ г. Тогда массовая доля гидрохинона в растворе равна:

$$\omega = \frac{110}{660} = 0.167, \text{ или } 16.7 \%.$$

4. Кроме реакции окисления гидрохинона до хинона, дополнительным источником теплоты служит экзотермическая реакция разложения пероксида водорода:



Тепловой эффект этой реакции равен

$$Q = Q_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}) - Q_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}_2) = 285.8 - 187.8 = 98 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

6. Реакция разложения пероксида водорода протекает с образованием газообразного кислорода. Кроме того, разогрев реакционной смеси вызывает резкое возрастание давления кислорода и водяного пара над раствором. Резкий рост давления в реакционной камере приводит к выбросу смеси.

Система оценивания:

1. За уравнение реакции **2 балла**

2. За расчёт теплового эффекта реакции **6 баллов**

За неполное решение – неполный балл.

3. За расчёт массовой доли – **6 баллов**

За неполное решение – неполный балл. Если проводится правильный расчет с неправильным тепловым эффектом из предыдущего пункта – полный балл.

4. За уравнение реакции – 2 балла, за расчёт теплового эффекта – 2 балла, всего **4 балла**

5. За указание двух причин **2 балла**

Итого **20 баллов**

Десятый класс

Решение 10-1 (А. И. Жиров).

1. Летучий хлорид имеет состав (в общем виде) ЭCl_x , где x имеет целочисленные значения от 1 до 4. При $x = 1$ $M(\text{Э})$ соответствует значениям близкими к $29 \times 6 - 35,5 = 138,5$ г/моль, но CsCl – ионное соединение и при обычной температуре твердое.

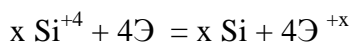
$x = 2$. $M(\text{Э}) \approx 103$ г/моль подходящего условию элемента нет.

$x = 3$. $M(\text{Э}) = 174 - 106,5 = 67,5$ г/моль. Среди элементов $\text{Zn} - \text{Ga}$ жидких трихлоридов нет. AsCl_3 не подходит, т.к. соединения мышьяка не так широко распространены в природе

При $x = 4$ $M(\text{Э}) = 174 - 142 = 32$ г/моль. Это значение не так уж далеко от атомной массы кремния (погрешность 2.3%), который образует жидкий тетрахлорид кремния. 2.

Тогда **I** – оксид кремния SiO_2 , широко распространенное в природе соединение. Второй компонент – восстановитель. При увеличении в интервале 1-8 г массы вещества **II** масса жидкости возрастает. В интервале 8-20 г масса жидкости остается постоянной, но появляются газообразные продукты реакции. Значит, при использовании 8 г вещества **II** стехиометрически восстанавливает 10 г оксида кремния до простого вещества.

В общем виде уравнение восстановления может быть записано



Тогда атомная масса восстановителя (Э)

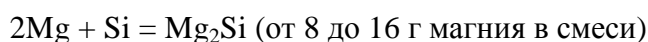
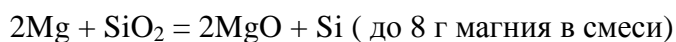
$$M(\text{Э}) = \frac{M(\text{SiO}_2) \cdot 8 \cdot x}{10 \cdot 4} = \frac{60 \cdot 8 \cdot x}{10 \cdot 4} = 12x$$

где x – число электронов, передаваемых Э в окислительно-восстановительном процессе, 4 - число электронов, принимаемых кремнием.

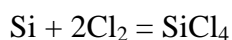
Тогда при $x = 1$ $A(\text{II}) = 12$ г/моль

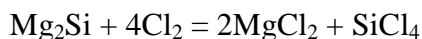
$x = 2$ $A(\text{II}) = 24$ г/моль, что вполне соответствует магнию. Т.е. **II** – **Mg**.

3. Уравнения происходящих реакций:

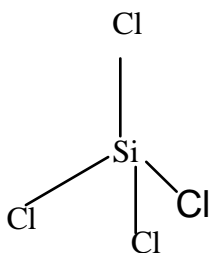


4. Реакции хлорирования:



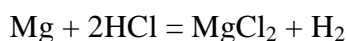
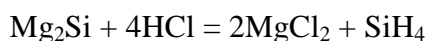


5. Тетрахлорид кремния имеет тетраэдрическое строение молекул.



Полярность ковалентных связей Si-Cl взаимокompенсирует друг друга. Суммарный дипольный момент молекулы в целом равен 0 Д. Основной путь межмолекулярного взаимодействия – наведенный диполь, который в свою очередь зависит от длины (поляризуемости) связи. Длина связи является суммой ковалентных радиусов составляющих связь элементов. Значит, $T_{\text{кип}}$ возрастает в ряду Si, Ge, Sn...

6. Реакции продукта прокаливания с соляной кислотой:



Система оценивания:

1. Установление состава летучего продукта хлорирования	5 баллов
2. Установление состава вещества I	3 балла
Установление состава вещества II	3 балла
3. Уравнения реакций по 1 баллу	2 балла
4. Уравнения реакций хлорирования по 1 баллу	2 балла
5. Строение продукта хлорирования	1 балл
Изменение температуры кипения и обоснование	2 балла
6. Уравнения реакций с соляной кислотой по 1 баллу	2 балла
Итого	20 баллов

Решение 10-2 (С. А. Серяков)

1. Многие нерастворимые соли серебра имеют состав Ag^+Q^- , где Q^- – однозарядный анион. Предположим, что кислотные остатки в составе осажденных солей серебра A_2 , B_2 и C_2 однозарядные, определим их молярные массы $M_A - M_C$:

$$\frac{100\% - w(\text{Ag})}{M} = \frac{w(\text{Ag})}{M(\text{Ag})} \quad \text{откуда} \quad M = 108 \cdot \frac{100\% - w(\text{Ag})}{w(\text{Ag})}$$

где M – соответствующая молярная масса кислотного остатка.

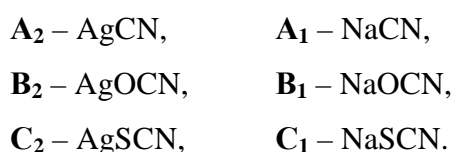
$$M_{A_2} = 108 \cdot \frac{100\% - 80,6\%}{80,6\%} = 26 \text{ г/моль},$$

$$M_{B_2} = 108 \cdot \frac{100\% - 72\%}{72\%} = 42 \text{ г/моль},$$

$$M_{C_2} = 108 \cdot \frac{100\% - 65\%}{65\%} = 58 \text{ г/моль}.$$

Заметим, что молярные массы кислотных остатков серебряных солей A_2 и C_2 отличаются на 32 г/моль, а остатков A_2 и B_2 – на 16 г/моль. Соли A_2 , B_2 и C_2 получены из соответствующих, вероятно, натриевых солей A_1 , B_1 и C_1 . Поскольку соль C_1 образуется при взаимодействии A_1 с серой (32 г/моль), можно предположить, что составы кислотных остатков A_2 и C_2 различаются атомом серы (т.е. $C_2 = S(A_2)$). Рассуждая аналогичным образом о составе кислотных остатков A_2 и B_2 , приходим к выводу, что они отличаются одним атомом кислорода (т.е. $B_2 = O(A_2)$). Попробуем выяснить, что собой представляет кислотный остаток, входящий в состав соли A_2 .

В условии сказано, что неустойчивый $[B]$ разлагается с образованием смеси двух газов, имеющих плотность 1,25 г/л (н.у.), т.е. имеющих молярные массы $1,25 \cdot 22,4 = 28$ г/моль. Газов с такой молярной массой не так уж много – N_2 , C_2H_4 , C_2D_2 , CO . Вряд ли в данном случае речь идет об образовании углеводородов (C_2H_4 , C_2D_2), остается смесь N_2 и CO . Следовательно, вещества **A-D** обязательно должны содержать в своем составе углерод и азот. Сумма относительных атомных масс C и N составляет 26 а.е.м., что численно совпадает с найденной нами ранее молярной массой кислотного остатка в составе соли A_2 . Таким образом:



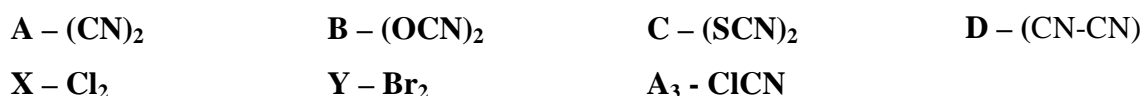
Разложение солей серебра, как правило, сопровождается выделением металла, поэтому вещество **A** – это цианоген (дициан) $(CN)_2$ (другие C,N – содержащие продукты разложения молекулярного строения вряд ли приведут к цианиду и цианату под действием $NaOH$). Группу веществ, к которой принадлежит цианоген в руководствах по неорганической химии принято называть псевдогалогенами; псевдогалогены проявляют склонность к участию во многих химических реакциях характерных группе галогенов, к которой принадлежат **X** и **Y**. В частности цианоген диспропорционирует в щелочной

среде (NaOH), подобно хлору или бромю с образованием цианида (NaCN) и цианата (NaOCN).

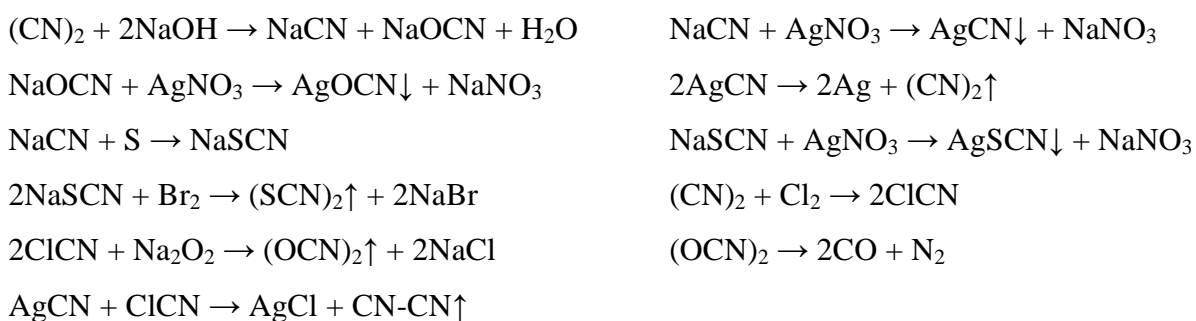
Галоген **Y** – Br₂ (элемент находится в IV периоде). Окисление тиоцианата приводит к дитиоциану **C** – (SCN)₂.

Среди галогенов газообразными (н.у.) являются фтор и хлор. Поскольку газообразный фтор является чрезвычайно сильным окислителем, он не будет удовлетворять описанным в схеме превращениям дициана. **X** – Cl₂. Продукт реакции хлора с цианогеном – это газообразный хлорциан (**A**₃ – ClCN).

Нуклеофильное замещение хлора в хлорциане приводит к веществам **[B]** и **D**. Если в качестве нуклеофила используют пероксид-ион, то образуется крайне нестойкий **[B]** – (OCN)₂, содержащий пероксидный мостик и разлагающийся на смесь CO и N₂. Если в качестве нуклеофила используют цианид-ион из AgCN, можно было бы ожидать образования цианогена, однако нуклеофильная атака по атому углерода в хлорциане будет осуществляться атомом азота, а не атомом углерода. Следовательно, продуктом реакции будет изоцианоген **D** – (CN-CN), не содержащий связи C-C. Отметим что, молекула изоцианогена, в отличие от цианогена, имеет нелинейное (зигзагообразное) строение.



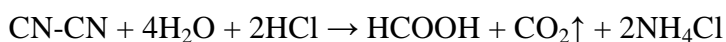
Уравнения представленных на схеме реакций:



2. Уравнения реакций разложения **B**₂ и **C**₂ при нагревании:



3. Уравнения реакций гидролиза **D** и **A**:



Система оценивания:

1. Вещества **X**, **Y**, **A**, **A**₂, **A**₃, **[B]**, **B**₂, **C**, **C**₂ и **D** 0,5 б. × 10 = 5 баллов

Уравнения реакций, приведенных на схеме	1 б. × 11 = 11 баллов
2. Уравнения реакций разложения B_2 и C_2 при нагревании.....	1 б. × 2 = 2 балла
3. Уравнения реакций кислотного гидролиза	1 б. × 2 = 2 балла
Всего	20 баллов

Решение 10-3 (К. А. Коваленко)

1. Сначала определим металл исходя из массового содержания металла в оксиде, формулу которого можно записать в виде M_2O_x :

$$\omega(O) = 1 - 0,632 = 0,368 = \frac{16x}{2A_r + 16x}, \text{ где } A_r \text{ — атомная масса металла } M.$$

$$\text{Тогда } A_r = \frac{1}{2} \left(\frac{16x}{0,368} - 16x \right) = 13,74x.$$

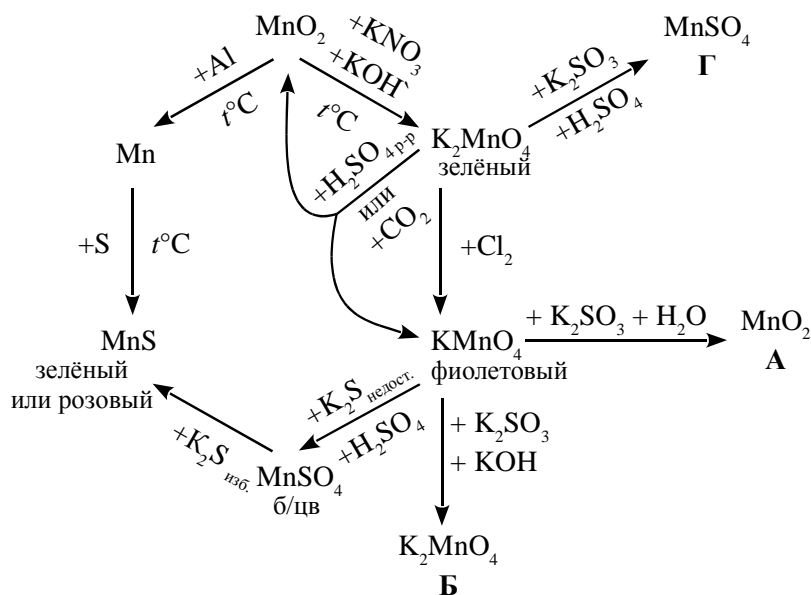
Перебираем различные валентности металла:

M Ar	Формула оксида	металл M
13,74	M_2O	—
27,48	$M_2O_2 \equiv MO$	Al?
41,22	M_2O_3	—
54,96	$M_2O_4 \equiv MO_2$	Mn
68,695	M_2O_5	—
82,43	$M_2O_6 \equiv MO_3$	—

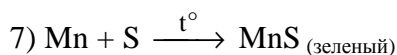
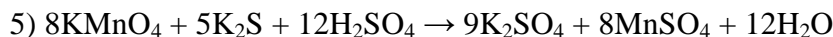
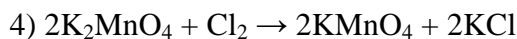
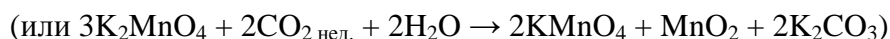
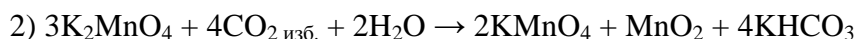
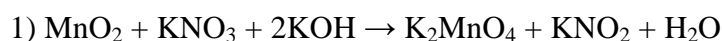
Алюминий не очень хорошо подходит по атомной массе и не дает такого количества окрашенных соединений, как марганец.

Перебирая различные целочисленные значения x , получаем единственный разумный вариант при $x = 4$, $A_r(M) = 55,0$ а.е.м., что очень близко к атомной массе марганца. Тогда:





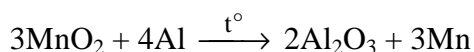
2. Уравнения реакций 1-7:



3. Наиболее распространенный минерал марганца – пиролюзит (MnO_2).

4. Окислительно-восстановительные реакции, в которых одна частица, содержащая элемент, находящийся в промежуточной степени окисления, одновременно выступает и в качестве окислителя, и в качестве восстановителя, называют реакциями *диспропорционирования*.

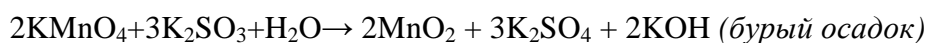
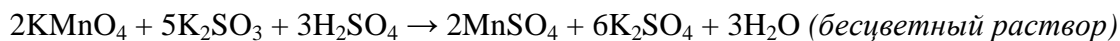
5. Способ получения чистых металлов путем восстановления алюминием — *алюмотермия*.



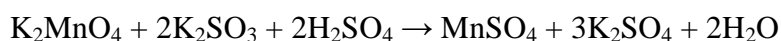
6. «Хамелеон», потому что KMnO_4 по-разному изменяет окраску в разных средах в реакции с восстановителями. В *кислой* – *обесцвечивается*, за счет образования бесцветного раствора соли Mn^{+2} ; в *нейтральной (или слабощелочной)* – образуется *бурокоричневый* коллоидный раствор MnO_2 , из которого постепенно осаждается оксид; в

сильно щелочной – происходит образование *зеленого* раствора манганата(VI) калия.

Уравнения реакций:



7. Манганат калия – сильный окислитель. Уравнение реакции:



Система оценивания:

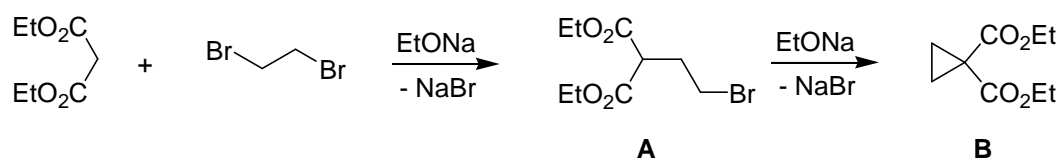
1. Металл <i>М</i> , соединения <i>А–Д</i>	1 б. × 6 = 6 баллов
2. Уравнения реакций 1-7	1 б. × 7 = 7 баллов
3. Название минерала <i>Х</i>	0,5 балла
4. Тип <i>О-В</i> реакции.....	0,5 балла
5. Название метода (алюмотермия).....	0,5 балла
Уравнение реакции.....	1 балл
6. Объяснение названия «хамелеон».....	0,5 балла
Уравнения реакций.....	1 б. × 3 = 3 балла
7. Уравнение реакции с участием K_2MnO_4	1 балл
Всего	20 баллов

Решение 10-4 (С. Г. Бахтин)

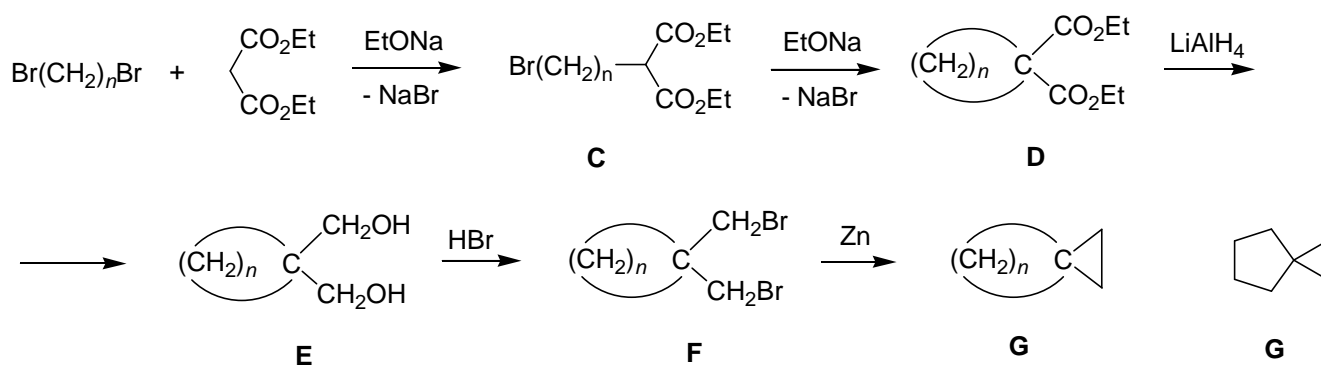
1. Отсутствием напряжения характеризуется, как сказано в условии, наиболее устойчивый циклогексан. Величина напряжения циклодекана незначительна (1.2 ккал/моль) благодаря тому, что цикл имеет большой размер, и углеродный скелет может принять выгодную конформацию, близкую к конформациям обычных *n*-алканов. Наиболее напряженные циклоалканы – циклобутан (6.5) и циклопропан (9.2) вследствие значительного отклонения углов связей от тетраэдрических (для циклопропана отклонение больше).

2. Вероятность сближения реакционных концов дибромида для циклизации зависит от расстояния между реагирующими атомами: чем больше *n*, тем ниже вероятность. С учетом этого, а также ответа на п.1, сравнивая выходы циклоалканов с выходом циклогексана, для которого напряжение отсутствует, устанавливаем, что решающее влияние на эти выходы оказывает фактор: $(\text{CH}_2)_3 - \text{b}$, $(\text{CH}_2)_4 - \text{a}$, $(\text{CH}_2)_{10} - \text{b}$.

3.



4. Получение веществ **C** и **D** основано, очевидно, на реакции 2. Диэфир **D** действием алюмогидрида лития восстанавливается в диол **E**, который действием HBr превращают в дибромид **F**, а последний циклизуют по реакции 1. В продукте **G** две CH_2 группы одинаковы. Тогда чтобы в молекуле было три типа атомов водорода в соотношении 1:1:1 значение n должно быть равно 4.



Система оценивания

- | | |
|--|------------------|
| 1. 3 Вещества – по 1 баллу за правильное отнесение энергий. | Всего 3 балла. |
| 2. 3 Вещества – по 1 баллу за правильный выбор фактора. | Всего 3 балла. |
| 3. Структурные формулы A и B – по 2 балла за каждую. | Всего 4 балла. |
| 4. Структурные формулы C-G – по 2 балла за каждую. | Всего 10 баллов. |
| ИТОГО | 20 баллов |

Решение 10-5 (С. И. Каргов)

1. Согласно уравнению Клапейрона–Менделеева,

$$pV = \frac{m}{M}RT, \text{ откуда } \rho = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT}.$$

Соответственно, при указанных условиях (1 бар = 100 кПа) плотность NO_2 была бы равна

$$\rho = \frac{pM}{RT} = \frac{100 \cdot 46}{8.314 \cdot 298.15} = 1.856 \text{ г/л,}$$

то есть была бы существенно ниже, чем наблюдаемая плотность.

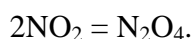
2. Если бы в NO_2 содержался водяной пар, то в колбе могла бы протекать реакция $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$.

Равновесие этой реакции при указанных условиях сильно сдвинуто влево. Однако даже если бы эта реакция протекала в существенной степени, средняя молярная масса продуктов реакции была бы ниже, чем реально наблюдаемая Колей и Таней:

$$M = \frac{mRT}{Vp} = \frac{\rho RT}{p} = \frac{3.130 \cdot 8.314 \cdot 298.15}{100} = 77.59 \text{ г/моль.}$$

Соответственно, плотность смеси в этом случае всё равно была бы ниже наблюдаемой.

3. В колбе протекает реакция димеризации NO_2 , то есть молекулы NO_2 реагируют между собой:



4. Средняя молярная масса газа при 25.0°C и давлении 1.00 бар равна 77.59 г/моль.

Пусть мольная доля NO_2 равна a , а мольная доля N_2O_4 равна $(1 - a)$. Тогда

$$46a + 92(1 - a) = 77.59,$$

откуда $a = 0.313$. Следовательно, мольные доли газов равны

$$x(\text{NO}_2) = 0.313, x(\text{N}_2\text{O}_4) = 0.687,$$

а их парциальные давления равны 0.313 бар и 0.687 бар соответственно.

Тогда константа равновесия реакции равна

$$K_p(298) = \frac{p(\text{N}_2\text{O}_4)}{p(\text{NO}_2)^2} = \frac{0.687}{0.313^2} = 7.00 \text{ бар}^{-1}.$$

Средняя молярная масса газа при 35.0°C и давлении 1.00 бар равна

$$M = \frac{mRT}{Vp} = \frac{\rho RT}{p} = \frac{2.840 \cdot 8.314 \cdot 308.15}{100} = 72.76 \text{ г/моль.}$$

Мольные доли газов равны

$$x(\text{NO}_2) = 0.418, x(\text{N}_2\text{O}_4) = 0.582,$$

а их парциальные давления – 0.418 бар и 0.582 бар соответственно.

Тогда константа равновесия реакции равна

$$K_p(308) = \frac{p(\text{N}_2\text{O}_4)}{p(\text{NO}_2)^2} = \frac{0.582}{0.418^2} = 3.33 \text{ бар}^{-1}.$$

5. Стандартные энергии Гиббса реакции при указанных температурах равны:

$$\Delta G_{298}^{\circ} = -RT \ln K_p(298) = -8.314 \cdot 298.15 \cdot \ln 7.00 = -4820 \text{ Дж/моль.}$$

$$\Delta G_{308}^{\circ} = -RT \ln K_p(308) = -8.314 \cdot 308.15 \cdot \ln 3.33 = -3080 \text{ Дж/моль.}$$

6. Определить знак ΔH° и ΔS° реакции можно следующим образом.

С увеличением температуры константа равновесия уменьшается, то есть равновесие реакции смещается влево. Из принципа Ле Шателье следует, что реакция экзотермическая, то есть $\Delta H^{\circ} < 0$.

Другое возможное объяснение: связь N–N образуется, а никаких связей не разрывается, поэтому теплота выделяется, то есть $\Delta H^{\circ} < 0$.

При протекании реакции димеризации количество молекул в газовой фазе уменьшается, следовательно, $\Delta S^{\circ} < 0$.

Для расчёта ΔH° и ΔS° реакции запишем систему из двух уравнений:

$$\Delta G_{298}^{\circ} = \Delta H^{\circ} - 298.15 \cdot \Delta S^{\circ},$$

$$\Delta G_{308}^{\circ} = \Delta H^{\circ} - 308.15 \cdot \Delta S^{\circ},$$

или

$$-4820 = \Delta H^{\circ} - 298.15 \cdot \Delta S^{\circ},$$

$$-3080 = \Delta H^{\circ} - 308.15 \cdot \Delta S^{\circ},$$

откуда после решения системы получаем

$$\Delta H^{\circ} = -56700 \text{ Дж/моль, } \Delta S^{\circ} = -174 \text{ Дж/моль/К.}$$

Система оценивания:

- | | |
|--|------------------|
| 1. За расчёт плотности газа | 1 балл |
| 2. За оценку величины плотности газа с объяснением | 1 балл |
| 3. За уравнение реакции | 2 балла |
| 4. За расчёт состава газа при двух температурах 2 + 2 балла, за расчёт парциальных давлений веществ при двух температурах 1 + 1 балл, за расчёт константы равновесия при двух температурах 2 + 2 балла | 10 баллов |
| 5. За расчёт стандартной энергии Гиббса при двух температурах 1 + 1 балл | 2 балла |

6. За правильное определение знака ΔH° и ΔS° 1 + 1 балл, за расчёт ΔH° и ΔS° 1 + 1 балл, балла.	4
Итого	20 баллов

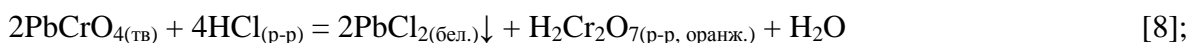
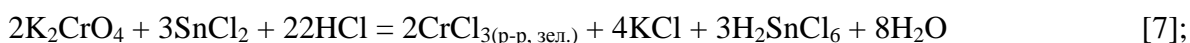
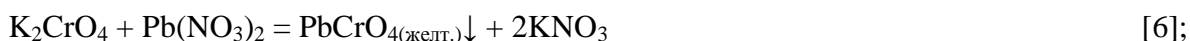
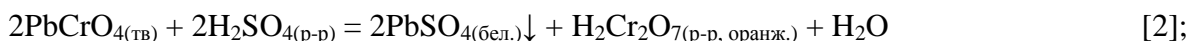
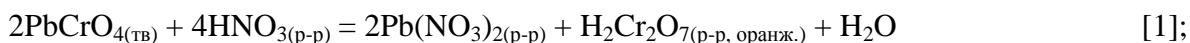
Одиннадцатый класс

Решение 11-1 (В. А. Емельянов)

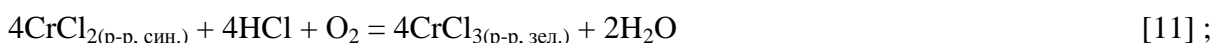
1. Установить металл **М**, открытый Вокеленом, нам поможет анализ химических свойств металла. Свое название этот металл получил от греческого слова «хрома» - цвет, краска, именно за разнообразие окрасок образуемых им соединений.

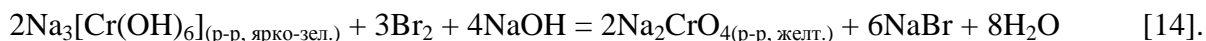
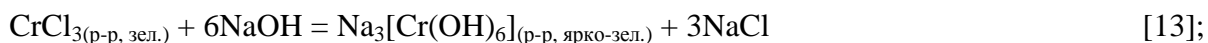
2. По условию, в состав крокоита входят хром (16,1 %) и кислород (19,8 %), в сумме составляя 35,9 %. Поскольку минерал назывался «сибирский красный свинец» и давал белые осадки с серной и соляной кислотами, можно полагать, что этот минерал содержит свинец. Предположив, что его доля составляет $100 - 35,9 = 64,1$ %, попробуем вычислить состав крокоита: $Pb : Cr : O = 64,1/207,2 : 16,1/52 : 19,8/16 = 0,31 : 0,31 : 1,24 = 1 : 1 : 4$. Таким образом, состав минерала $PbCrO_4$, а его химическое название – хромат свинца.

3. Уравнения реакций:



Красные кристаллы, остающиеся после отделения хлористого свинца и испарения раствора, являются хромовым ангидридом, масса которого приблизительно вдвое превышает массу содержащегося в нем хрома (100:52).





5. У Лемана раствор крокоита в соляной кислоте получился зеленым, а у Вокелена – оранжевым. Следовательно, в эксперименте Лемана степень окисления хрома уменьшилась от +6 до +3, а в эксперименте Вокелена не изменилась (см. уравнения [3] и [8]). Окислительный потенциал пары $\text{Cr}^{+6}/\text{Cr}^{+3}$ ($\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$) растет с ростом концентрации H^+ , а пары $\text{Cl}^0/\text{Cl}^{-1}$ ($\text{Cl}_2 + 2\text{e} = 2\text{Cl}^-$) падает с ростом концентрации Cl^- . Иначе говоря, глубина протекания реакции [3] с ростом концентрации HCl возрастает, откуда следует, что Леман растворял крокоит в более концентрированной соляной кислоте.

Система оценивания:

1. Хром 1 б, происхождение названия 1 б 1б.+1б = 2 балла
 2. Состав крокоита 1 б, название 1 б 1б.+1б = 2 балла
 3. Уравнения реакций [1-14] по 1 б (H_2CrO_4 в 1, 2, 8 по 0,5 б) 1б.×14 = 14 баллов
 4. Верный ответ 1 б, пояснение 1 б 1б.+1б = 2 балла
Всего **20 баллов**

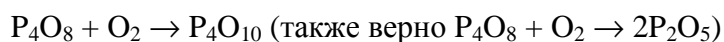
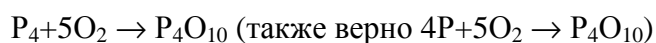
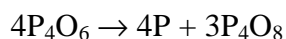
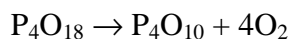
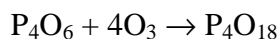
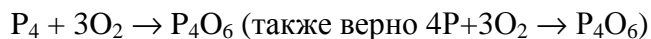
Решение 11-2 (А. А. Дроздов, М. Н. Андреев)

1. Из анализа схемы можно утверждать, что X и Y простые вещества одного элемента. (Вещества II – V по условию являются бинарными. Превращение I – IV может быть осуществлено непосредственно взаимодействием с X или через последовательное присоединение X, Y и отщепления X (см. схему). Отсюда следует, что X и Y простые вещества одного и того же элемента. Также при -78° в дихлорметане проводится озонлиз, следовательно вещество Y- O_3 и X- O_2 . Найдём соотношения массовых долей кислорода и элемента Z. Приведем их к целочисленному виду $(\text{O})=3*(\omega_{\text{O}}/\omega_{\text{Z}})/(\omega_{\text{O}}/\omega_{\text{Z}})_{\text{min}}$. Получим простейшие формулы каждого из оксидов ZO_3 ZO_9 ZO_5 ZO_4 . Из чего находим $M(\text{Z})=62$ г/моль, что соответствует двум атомам фосфора P_2 . Таким образом, Z – это фосфор, и II-V различные его кислородные соединения.

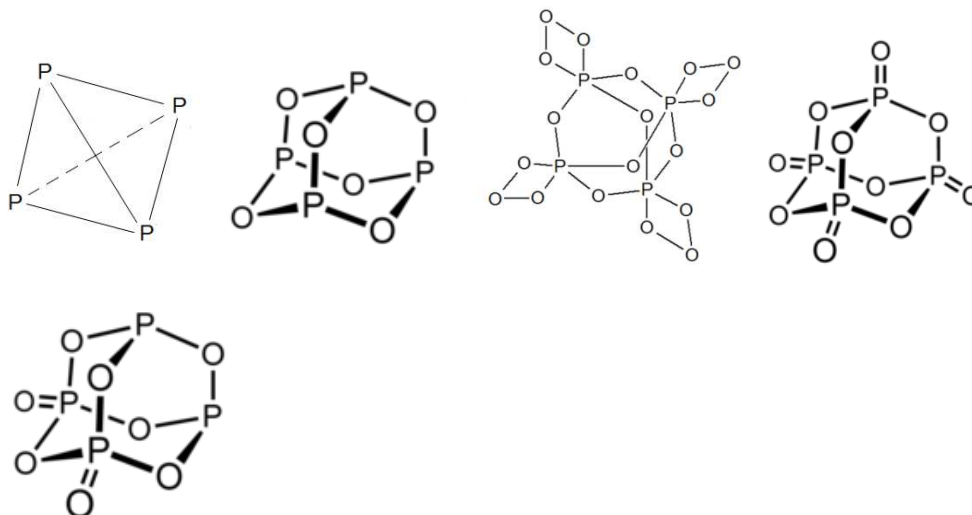
	$\omega_{\text{Z}}(\%)$	$\omega_{\text{O}}(\%)$	$\omega_{\text{O}}/\omega_{\text{Z}}$	(O)
II	56,36	43,64	0,774	3
III	30,10	69,90	2,322	9

IV	43,66	56,34	1,291	5
V	49,21	50,79	1,032	4

Уравнения реакций:



2. Структуры веществ I-V приведены ниже.



Вещество I – фосфор. Подходит как белый (тетраэдры P_4), так и красный (цепочки из атомов фосфора).

	$\omega_Z(\%)$	$T_{пл.} \text{ } ^\circ\text{C}$	Формула
II	56,36	23,8	P_4O_6
III	30,10	-35,разл	P_4O_{18}
IV	43,66	360, возг	P_4O_{10}
V	49,21	180, возг	P_4O_8

I – фосфор P, X- кислород O_2 , Y – озон O_3 .

3. Реакционный сосуд погружают в растворитель с сухим льдом. Температура плавления растворителя должна быть ниже -78° , температуры сублимации сухого льда.

Система оценивания:

1. Обоснование X, Y.

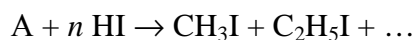
2 балла

2.	Обоснование Z, его описание.	2 балла
3.	Формулы неизвестных соединений - по 1 баллу за формулу (достаточно PO ₂ , P ₂ O ₅ , P ₂ O ₉ , P ₂ O ₃)	4 балла
4.	Уравнения реакций - по 1 баллу за каждое.	6 баллов
5.	Структурные формулы - по 1 баллу за каждую	5 баллов
6.	Ответ на третий вопрос	1 балл
	Итого	20 баллов

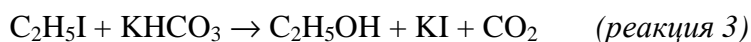
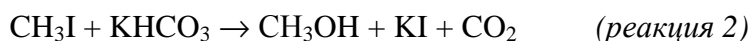
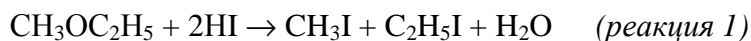
Решение 11-3 (С. С. Чуранов)

1-2. **A** является органическим веществом, **B** – иодопроизводным. Если **B** содержит 1 атом иода, то молярная масса иодопроизводного C_xH_yI равна $M = 127/0,852 = 149$. Тогда $(12x + y) = 22$. В целых числах x и y уравнение химически осмысленного решения не имеет (дает формулу CH₁₀I). Для диодопроизводного уравнение $12x + y + 254 = 298$ дает выражение $12x + y = 44$ ($x = 3, y = 8$) и формулу C₃H₈I₂. Такого вещества существовать не может. Тем не менее, результат объясним, если **B** представляет собой смесь CH₃I и C₂H₅I. Эти данные согласуются с составом жидкости **C**, для которой $C : H = (1310/44) : (892/9) = 3 : 10$. При этом жидкость **C** содержит кислород, т.к. сумма масс углерода и водорода в продуктах сгорания меньше массы взятой навески, а помимо углерода и водорода в состав продуктов сгорания входит только кислород. С учетом разности масс, приходящейся на кислород, соотношение атомов $C : H : O = 3 : 10 : 2$ удовлетворяет эквимолярной смеси CH₃OH + C₂H₅OH.

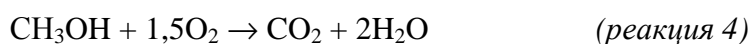
Материальный баланс первой реакции



позволяет предположить для **A** формулу C₃H₈O и строение метилэтилового эфира, который при нагревании с HI дал смесь алкилгалогенидов, а при их щелочном гидролизе – смесь спиртов.



Уравнения реакций сгорания в кислороде жидкости **C** (смеси метанола и этанола):



3. Изомерами ароматических соединений состава C_7H_8O являются бензиловый спирт, метиловый эфир фенола (анизол) и изомерные (*o*-, *m*-, *p*-) крезолы (метилфенолы). При нагревании с иодистоводородной кислотой они подвергаются следующим превращениям:

a) бензиловый спирт



(возможно также алкилирование с образованием бензилбензиловых спиртов $(C_6H_5CH_2)_n C_6H_{5-n}CH_2OH$ и соответствующих иодопроизводных);

б) анизол



(замена группы OH в феноле, в отличие от спиртов, не происходит, реакция используется как количественный метод определения групп CH_3O в ароматических производных).

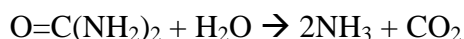
в) метилфенолы могут вступать только в обмен атомами водорода OH-групп (который может быть обнаружен при использовании кислоты, меченой дейтерием (DI)), но с обычной кислотой никаких изменений наблюдаться не будет.

Система оценивания:

1. Установление молекулярной формулы A	1 балл
2. Структурная формула A	1.5 балла
Состав жидкостей B и C	2 б. \times 2 = 4 балла
Уравнения реакций 1-5	1 б. \times 5 = 5 баллов
3. Структурные формулы изомеров C_7H_8O	1 б. \times 5 = 5 баллов
Уравнения реакций 6 и 7	1 б. \times 2 = 2 балла
Отсутствие реакции для метилфенолов	1.5 балла
Итого	20 баллов

Решение 11-4 (А. В. Бачева)

1. Уравнение гидролиза мочевины



2. Для вычисления константы скорости нужно определить порядок реакции.

Поскольку гидролиз мочевины протекает в водном растворе, где вода является не только реагентом, но еще и средой протекания реакция, следовательно, ее количество (и

концентрация) многократно превышает необходимую для реакции. По правилу избытка Оствальда порядок реакции по воде $n(\text{H}_2\text{O}) = 0$. Таким образом, скорость гидролиза будет определяться концентрацией карбамида, поэтому эта реакция первого порядка. Значит

$$-dC/dt = k \cdot C$$

Отсюда $C = C_0 \cdot e^{-kt}$ или $\ln C = \ln C_0 - kt$.

Поскольку данные приведены для продукта реакции, то

$$\ln ([P]_{\infty} - [P]) = \ln [P]_{\infty} - kt$$

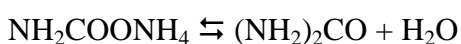
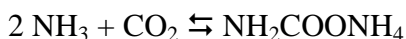
$$\text{или } k = 1/t \cdot \ln([P]_{\infty}/([P]_{\infty} - [P])).$$

Из таблицы видно, что $[P]_{\infty} = 0,76 \text{ М}$, из чего можно сделать вывод, что приведена концентрация аммиака.

Отсюда получаем для неферментативной реакции, например, при $t = 10^{-8}$ мин константа скорости $k = 4,4387 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$, а при $t = 20$ мин $k = 4,44 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$ (или $7,4 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$), а для ферментативной реакции при $t = 10^{-9}$ мин $k = 3 \cdot 10^8 \text{ мин}^{-1}$, а при $t = 10^{-8}$ мин $k = 3 \cdot 10^8 \text{ мин}^{-1}$ (или $5 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$).

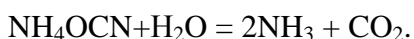
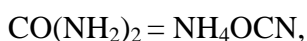
Время полупревращения $t_{1/2} = \ln 2/k$. Для неферментативной реакции $t_{1/2} = 1,56 \cdot 10^4$ мин или примерно 260 часов. Для ферментативной реакции $t_{1/2} = 2,31 \cdot 10^{-9}$ мин или примерно 14 микросекунд.

3. а) В промышленности мочевины получают по реакции Базарова:



На первой стадии взаимодействие аммиака и углекислого газа приводит к образованию карбамата аммония. На второй стадии карбамат аммония превращается в мочевины с отщеплением молекулы воды. Синтез проводят при повышенных температуре ($180\text{--}230^\circ\text{C}$) и давлении ($120\text{--}250 \text{ атм}$).

б) При нагревании в водном растворе происходит самопроизвольная изомеризация мочевины в цианат аммония с одновременным гидролизом до аммиака и углекислого газа:

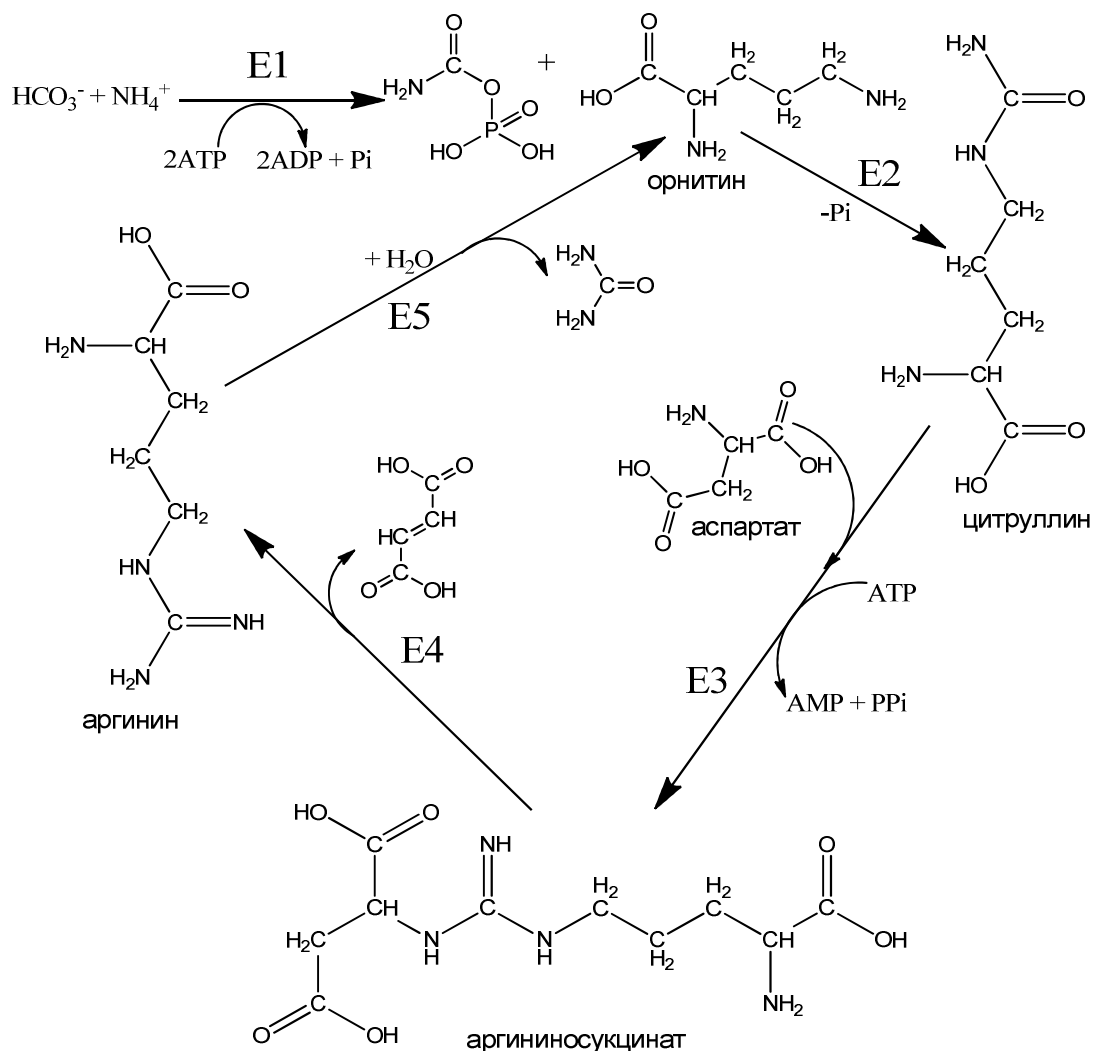


в) Исходя из уравнения Аррениуса $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ отношение констант скоростей

$$\frac{k_{cat}}{k} = \frac{A_{cat}}{A} \exp\left(\frac{E_A - E_{A,cat}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta E_A}{RT}\right) \quad \text{или} \quad \Delta E_A = RT \cdot \ln\left(\frac{k_{cat}}{k}\right),$$

откуда получаем разницу в энергии активации 34442 Дж/моль или примерно 34 кДж/моль. В литературе приводятся следующие цифры: энергия активации некаталитического процесса 103 кДж/моль, при катализе ZrO_2 энергия активации составляет 70 кДж/моль.

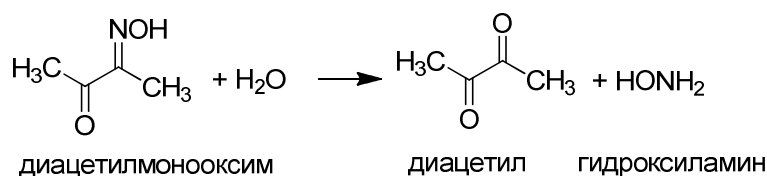
4. Полностью орнитиновый цикл приведен на схеме:



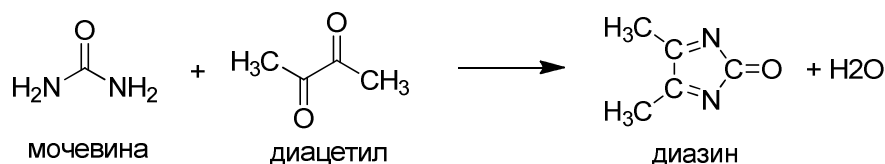
При внимательном рассмотрении можно заметить, что в первой реакции расходуются 2 молекулы АТФ, а выделяется только один фосфат, который уходит только на следующей стадии, значит из HCO_3^- и NH_4^+ получается не карбамат, а происходит образование карбамоилфосфата (соединение X). Карбамоилфосфат конденсируется с орнитином с выделением фосфата, образуя цитруллин. Орнитин и цитруллин представляют собой α -аминокислоты, не включающиеся в состав клеточных белков в процессе биосинтеза на рибосомах. В ходе второй АТФ-зависимой реакции цитруллин конденсируется с аспартатом (вторым донором атома азота) с образованием аргининосукцината, который затем расщепляется на аргинин и фумарат (соединение Y).

Ключевой и уникальной стадией цикла мочевины является гидролиз аргинина ферментом аргиназой. Это не только стадия образования собственно мочевины (соединение **Z**), но и стадия образования орнитина, замыкающая цикл. Организмы, не способные синтезировать мочевину, не имеют этого фермента. Проследив за атомом углерода HCO_3^- можно увидеть, что именно он в результате и включается в молекулу мочевины.

5. Уильям Фирон в середине 1930-х годов обнаружил, что диацетилмонооксим реагирует с некоторыми первичными и вторичными аминами, общей формулы $\text{R}^1\text{NH}-\text{CO}-\text{NHR}^2$, где R^1 является или водородом, или алифатической группировкой, а R^2 не содержат ацильную ($-\text{C}=\text{O}$) группу. Диацетилмонооксим не реагирует с мочевиной непосредственно, вначале он гидролизуется до диацетила и гидроксиламина.



Диацетил в кислой среде вступает в реакцию конденсации с мочевиной с образованием окрашенного комплекса. Комплекс детектируют либо регистрируя его поглощение при 550 нм, либо по его способности к флуоресценции при 415 нм.



Изменению окраски и стабилизации комплекса способствует использование ряда соединений (тиосемикарбазид, ионы железа) или удаление из реакции образующегося при гидролизе гидроксиламина (с участием персульфата калия). Диацетилмонооксимную реакцию адаптировали для определения мочевины в моче и сыворотке крови. Основной недостаток этого метода — светочувствительность комплекса и быстрое снижение окраски комплекса — частично исправляют введением в реакцию тиосемикарбазид.

Система оценивания:

1. 1 балл
2. а) 2 балла, б) 2 балла, в) 1 балл. Всего 5 баллов.
3. а) 1 балл, б) 2 балла, в) 2 балла. Всего 5 баллов.
- 4 а) 3 вещества по 2 балла, б) 1 балл. Всего 7 баллов
5. 2 балла

Итого 20 баллов.

Решение 11-5 (В. В. Ерёмин)

Для заполнения обеих таблиц надо использовать следующие соображения:

1) Все реакции происходят без изменения общего количества вещества, поэтому в любой момент времени сумма всех трёх концентраций равна начальной концентрации реагента:

$$[A] + [B] + [D] = 1 \text{ М.}$$

2) Все реакции необратимы. В последовательных реакциях в конце остаётся только вещество D, а в параллельных – B и D. Для вещества A в обоих случаях $[A]_{\infty} = 0$.

3) В реакции 1-го порядка $A \rightarrow P$ период полураспада A равен периоду полубразования P и остаётся постоянным в течение всей реакции.

Для того, чтобы присвоить каждой таблице свой механизм, воспользуемся веществом B: в параллельных реакциях его концентрация монотонно растёт от 0 до $[B]_{\infty}$, а в последовательных оно служит интермедиатом, поэтому его концентрация сначала растёт, потом убывает до 0. Очевидно, что первая таблица соответствует параллельным реакциям. Начнём заполнение с неё.

Механизм:		A → B, A → D			
t, мин	0	10	20	30	∞
c(A), М	1		0,25		
c(B), М	0	0,3			0,6
c(D), М	0		0,3		

Концентрация вещества A уменьшилась в 4 раза за 20 мин, следовательно период полураспада A равен 10 мин. Это помогает заполнить первую строчку:

t, мин	0	10	20	30	∞
c(A), М	1	0,5	0,25	0,125	0

Заполним вторую строчку. Используем свойство 3: период полубразования B также равен 10 мин. За время от 10 мин до бесконечности образовалось $0,6 - 0,3 = 0,3$ М вещества B. Следовательно, за время от 10 до 20 мин – половина от этого количества, т. е. 0,15 М, а от 20 до 30 мин – образовалась половина от оставшихся 0,15 М, т. е. 0,075 М.

t , мин	0	10	20	30	∞
$c(A)$, М	1	0,5	0,25	0,125	0
$c(B)$, М	0	0,3	0,45	0,525	0,6

Наконец, используя свойство 1, заполняем последнюю строчку первой таблицы:

Механизм:		$A \rightarrow B, A \rightarrow D$			
t , мин	0	10	20	30	∞
$c(A)$, М	1	0,5	0,25	0,125	0
$c(B)$, М	0	0,3	0,45	0,525	0,6
$c(D)$, М	0	0,2	0,3	0,35	0,4

Переходим к последовательным реакциям:

Механизм:		$A \rightarrow B \rightarrow D$			
t , мин	0	10	20	30	∞
$c(A)$, М	1	0,25			
$c(B)$, М	0		0,375		
$c(D)$, М	0	0,25		0,766	

За 10 мин распалось $\frac{3}{4}$ вещества А, поэтому его период полураспада равен 5 мин.

Заполняем первую строчку:

t , мин	0	10	20	30	∞
$c(A)$, М	1	0,25	$1/16 = 0,0625$	$1/64 = 0,0156$	0

По окончании реакции в системе остаётся только вещество D:

t , мин	0	∞
$c(A)$, М	1	0
$c(B)$, М	0	0
$c(D)$, М	0	1

Наконец, используя свойство 1, заполняем остальные пустые места:

Механизм:		A → B → D				
t, мин	0	10	20	30	∞	
c(A), М	1	0,25	0,0625	0,0156	0	
c(B), М	0	0,5	0,375	0,219	0	
c(D), М	0	0,25	0,5625	0,766	1	

Система оценивания:

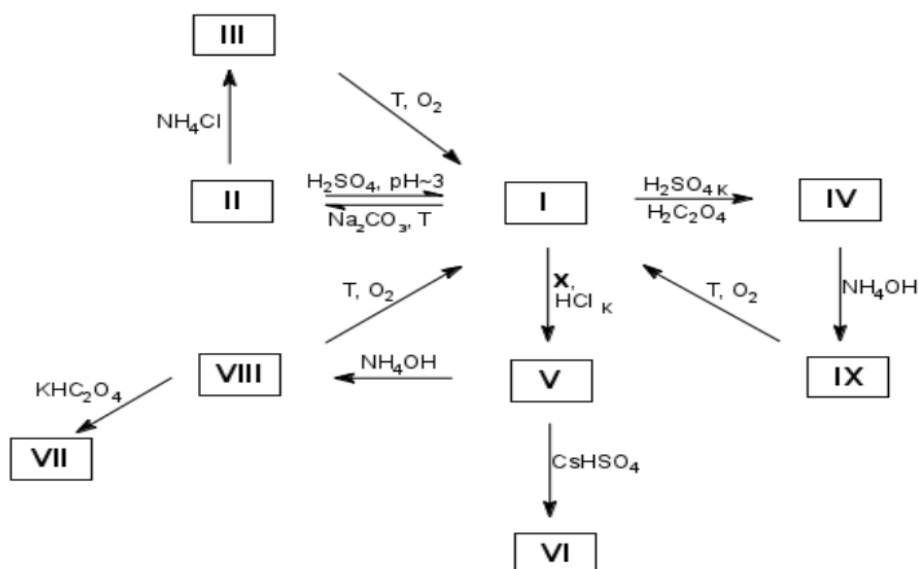
1. Каждое заполненное место для концентраций – по 1 баллу, итого – **16 баллов**.
2. Отнесение механизмов – по 1 баллу, всего – **2 балла**.
3. Определение периодов полураспада – по 1 баллу, всего – **2 балла**.

Максимум – 20 баллов

Неорганическая химия

Задача 1

Некоторый переходный элемент X получил свое название благодаря тому, что многие его вещества имеют яркую красивую окраску. На схеме ниже приведены превращения содержащих его соединений I — IX.



Окраска веществ и массовое содержание элемента **X** в некоторых из них приведены в таблице:

Соединение	Содержание элемента X	Окраска
I	56,02%	Оранжево-желтая
II	41,78%	Бесцветная
III	43,55%	Белая
IV	20,13%	Голубая
V	19,19%	Зеленая
VI	5,34%	Фиолетовая
VII	10,47%	Темно-зеленая
VIII	?	Зелено-бурая
IX	?	Буро-коричневая

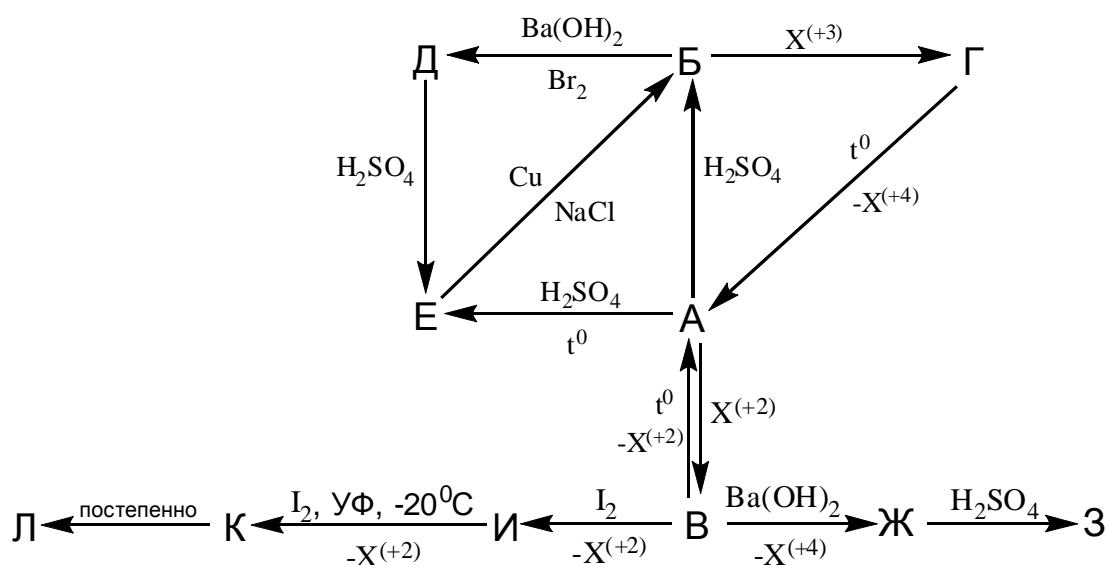
Дополнительно известно, что соединение **I** — бинарное, соединения **IV**, **V**, **VI** и **VII** — гидраты и содержат 35,59%, 40,69%, 22,66% и 11,10% воды соответственно. В реакции **I** → **IV** щавелевая кислота играет роль восстановителя и на один моль соединения **I** по стехиометрии идет моль щавелевой кислоты, а в реакции **I** → **V** на 3 моль соединения **I** идет 4 моль простого вещества элемента **X**.

Вопросы:

1. Расшифруйте элемент **X**. Ответ подтвердите расчетами.
2. Установите состав соединений **I** — **IX**.
3. Напишите уравнения всех приведенных на схеме реакций (12 уравнений).

Задача 2

Из школьного курса химии хорошо известно, что металлы в своих соединениях обычно находятся в положительных степенях окисления. Однако это не всегда так. Одним из таких металлов, способным образовывать соединения, в которых он принимает отрицательные степени окисления, является металл **A**. Ниже представлена схема превращений соединений **A-K**, содержащих в своем составе этот металл.



В этой схеме встречаются также соединения неметалла X . Отметим, что при этом приведены не формулы соединений элемента X , а указана его степень окисления в соответствующем веществе (реагенте или продукте реакции).

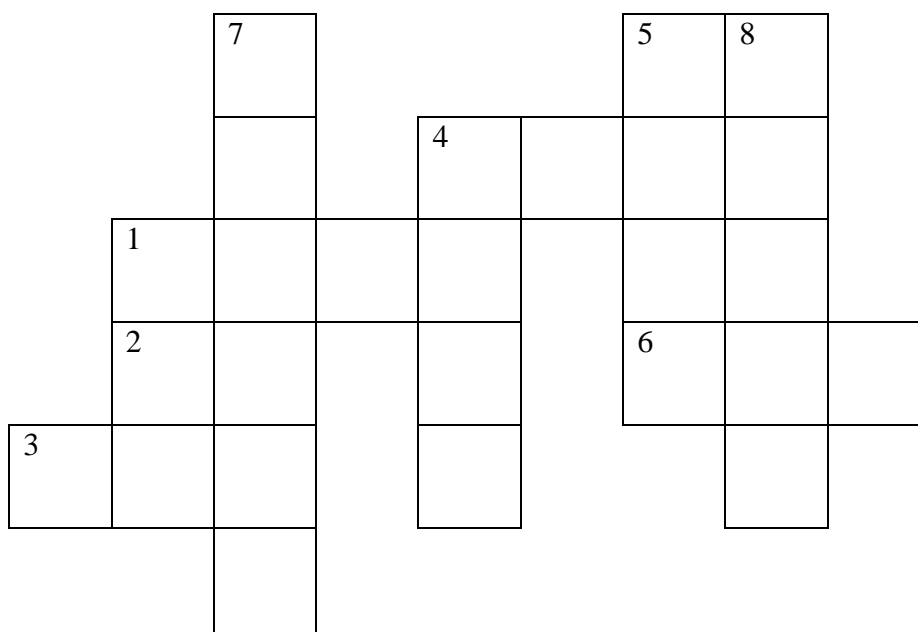
Дополнительно известно:

- Реакция синтеза B из A является обратимой и происходит под действием газа, содержащего элемент X в степени окисления $+2$ (на схеме обозначен « $X^{(+2)}$ »).
- Соединения K и L являются бинарными и содержат в своем составе 12,79 и 14,17 % (по массе) металла A , соответственно.
- В составе B , J , Z и I атомы A имеют внешнюю 18-электронную оболочку.
- Вещества G и D малорастворимы в воде. Реакция $E \rightarrow B$ протекает в растворе $NaCl$.
- Мольное соотношение элемент A : кислород в составе веществ D , I , J и Z одинаково.

Вопросы:

1. Установите, о каком металле A и неметалле X идет речь. Ответ подтвердите расчетами. Приведите формулы соединений B - L и напишите уравнения всех реакций, приведенных на схеме.
2. Почему для получения B металл A подвергают переработке $A \rightarrow B \rightarrow G \rightarrow A$?
3. С какими атомами связан атом металла в составе веществ G и B ?

Задача 3



Вам предлагается решить «химический» кроссворд. Сразу договоримся о правилах:

1. Все вещества, о которых идет речь в задании неорганические. Это не гидраты, не сольваты и не прочие комплексы.

2. В каждую клетку кроссворда может быть вписан либо символ элемента, либо целочисленный индекс, либо символы открывающейся и закрывающейся скобок, например:

Ca	3	(P	O	4)	2
----	---	---	---	---	---	---	---

Формулы вписываются в кроссворд слева направо и сверху вниз, последовательность элементов в формуле стандартная, как это обычно принято, дублирования элементов нет, например, CaCl_2 , а не Cl_2Ca или CaClCl .

3. Обозначим формулы соединений (все они различны), вписанные в кроссворд Г1, В1, Г2, Г3, Г4, В4, Г5, В5, Г6, В7, В8. Здесь цифра нумерует клетку, с которой нужно начать вписывать формулу, а буква показывает направление, в котором нужно вписывать формулу (Г – по горизонтали, В – по вертикали)

4. Обозначим за Х1 – Х9 некоторые другие вещества (отличные друг от друга и от входящих в кроссворд), формулы которых не входят в кроссворд.

Известно, что:

Схема превращений 1:

2. Напишите уравнения химических реакций, соответствующих схемам превращений 1 и 2

Задача 4

На секретный завод вероятного противника был заслан шпион. Вскоре в Центре получили шифровку следующего содержания: «Завод располагается на берегу водоема вблизи линии электропередачи. На территорию в больших количествах завозят цистерны с диэтиловым эфиром, а также вагоны с углем, хлоридом лития, глиноземом и борным ангидридом. Продукцией завода являются очень реакционноспособные вещества **A** (твердое) и **B** (жидкое)». В Центре проанализировали переданные шпионом в запаянных ампулах пробы **A** и **B** (по 0.572 г), для чего обработали их разбавленной серной кислотой. При обработке пробы **A** выделилось 1.344 л (н.у.) водорода, а из полученного раствора действием раствора карбоната натрия осадили 1.724 г белого осадка, масса которого при промывании концентрированным раствором едкого натра уменьшилась до 0.554 г. В случае пробы **B** выделилось 0.8064 л (н.у.) самовоспламеняющегося на воздухе (пламя окрашено в зеленый цвет) газа с плотностью по кислороду 0.33, а под действием раствора карбоната натрия выпало 0.624 г белого осадка, который нацело растворился в концентрированном едком натре.

- 1) Установите формулы веществ **A** и **B**. Где они могут использоваться?
- 2) Раскройте технологическую схему производства веществ, реализованную на заводе. Напишите уравнения семи реакций, укажите условия их проведения и поясните, зачем заводу требуется вода и электроэнергия.
- 3) Какие побочные продукты образуются в данной технологической схеме? Можно ли снова вовлечь их в указанное производство? Запишите уравнения предложенных Вами реакций, используя любые дополнительные реактивы.
- 4) Напишите уравнения реакций, которые были проведены для идентификации продукции завода (всего 5 реакций).
- 5) Опишите электронное и геометрическое строение структурных единиц в веществе **A**.

Задача 5

Почтенный химик А., просматривая ролики с интересными химическими опытами на сайте YouTube, наткнулся на эксперимент, осуществимость которого вызывала

серьезные сомнения. Некий экспериментатор, поместив в стеклянную колбу металлический магний, гидроксид калия и минеральное масло [высококипящий алкан], а так же небольшое количество трет-бутилового спирта, закрыл колбу обратным холодильником, заполнил аргоном и нагревал при $\sim 200^\circ\text{C}$ полчаса. В начале реакции выделялся газ, вскоре его выделение почти прекратилось. В колбе появились крупные серебристые капли расплавленного металла.

После охлаждения колбы застывшую каплю-шарик бросили в воду, и металл загорелся фиолетовым цветом, катаясь по водной поверхности.

А. подумал: «конечно, возможно, что это монтаж, но надо проверить».

Эксперимент с небольшим количеством веществ и обычным лабораторным гидроксидом калия привел ко взрыву, и А. спас только защитный экран и хорошо оборудованная тяга.

Посоветовавшись с коллегами, А. догадался, что нужно изменить в эксперименте. Этикетка на гидроксиде калия сообщила, что реактив содержит около 85% основного вещества, поэтому А. очистил его от основной примеси. Помимо этой манипуляции с гидроксидом калия выяснилось, что требуется использовать небольшое количество трет-бутанола (несколько мольных процентов по отношению к гидроксиду калия), т.к. при избытке реакция идет хуже. Также спирт можно постепенно добавлять в процессе реакции. Кроме того возможно вместо гидроксида калия и трет-бутанола использовать порошкообразный реагент X, содержащий 34,8% калия. Этот реагент, в отличие от своего натриевого аналога Y (23,9% Na), существенно лучше растворяется в неполярном растворителе.

Вопросы:

1. Предложите последовательность стадий, отвечающих наблюдаемому химическому процессу восстановления калия магнием, и напишите уравнения соответствующих химических реакций (реакции 1–4), а также итоговое уравнение процесса (реакция 5). Напишите уравнение реакции капли расплавленного металла с водой (уравнение 6).

2. Почему аналогичную реакцию с гидроксидом натрия и гидроксидом лития А. воспроизвести не удалось? Каков состав реагентов X и Y?

3. Какие примеси содержатся в коммерчески доступном гидроксиде калия? С чем был связан взрыв в первом эксперименте?

4. А. испробовал другие спирты, к примеру, этиловый, изопропиловый, n-бутанол, изобутанол. В каких случаях реакция пойдет?

5. С какой целью А. планирует в дальнейших экспериментах задействовать краун-эфир? Какой краун-эфир более перспективен для восстановления гидроксида натрия?

Физическая химия

Задача 1

Действием хлора на распространённое в природе бинарное вещество **A**, являющееся основным компонентом болотного газа, получено в качестве одного из продуктов вещество **X**, состоящее из двух элементов. **X** – тяжёлая жидкость, нерастворимая в воде и не реагирующая с ней, однако в присутствии металлов (Fe, Al) реакция с водой идёт уже при комнатной температуре. При действии SbF_3 на **X** получается один из важнейших фреонов **B**, который в 2.75 раза тяжелее углекислого газа, а при действии иодида алюминия получают тяжёлые красные кристаллы вещества **B**, молекулы которого почти в двадцать раз тяжелее атома алюминия и не обладают дипольным моментом.

В одном из опытов для хлорирования вещества **A** использовали Cl_2 , содержащий радиоактивный изотоп ^{36}Cl (период полураспада $\tau = 307$ тысяч лет). Для определения степени обогащения **X** радионуклидом 0.001 моль паров этого вещества ввели в счётчик Гейгера. Через 30 минут, когда счётчик вошёл в рабочий режим, был начат отсчёт, и за следующие 5 минут счётчик зарегистрировал 20 распадов атомов ^{36}Cl .

Вопросы

1. Назовите вещества **A** и **X**. Каковы условия превращения **A** в **X**? Как называется механизм этой реакции? Как называются основные стадии этой реакции? Запишите примеры реакций, соответствующие каждой стадии.
2. Напишите уравнение реакции **X** с водой.
3. Напишите уравнение реакции получения **B**. Где оно может применяться и в каком «преступлении» его подозревают?
4. Напишите уравнение реакции получения **B** и поясните, почему это вещество неполярно.
5. Сколько атомов ^{36}Cl успели распасться с момента введения **X** в счётчик до начала отсчёта?
6. Какой процент всех атомов хлора в **X** составляют атомы ^{36}Cl ?

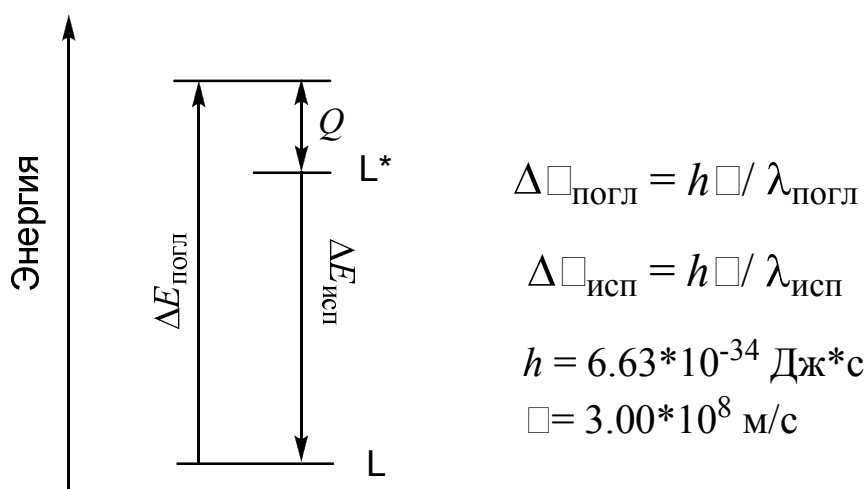
Указание. В соответствии с основным законом радиоактивного распада, скорость r распада радионуклида пропорциональна имеющемуся числу N радиоактивных атомов:

$$r = k \cdot N. \text{ Коэффициент пропорциональности равен } k = \frac{\ln 2}{\tau} \approx \frac{0.693}{\tau}.$$

Задача 2

Как превратить зелёный свет в синий

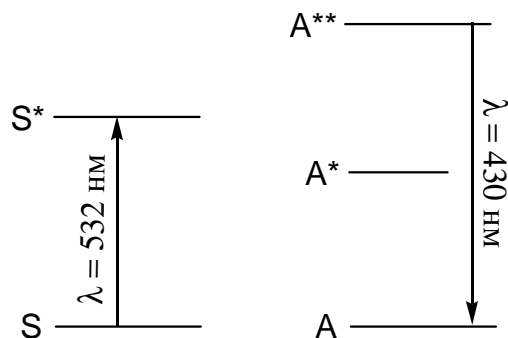
Многие вещества светятся при облучении, это явление называют люминесценцией, а светящиеся вещества – люминофорами. Как правило, испускаемый при люминесценции свет имеет такую же или меньшую энергию (большую длину волны), чем поглощаемый: $\Delta E_{\text{исп}} \leq \Delta E_{\text{погл}}$. Это связано с тем, что часть энергии поглощённого света может перейти в теплоту:



(L и L* обозначают основное и возбуждённое электронное состояние люминофора).

Однако, учёные придумали, как увеличить энергию света при люминесценции. Это явление назвали ап-конверсией, дословно – «преобразование вверх». Оно возможно в некоторых случаях, когда свет поглощает одно вещество (его называют сенсбилизатор, S), а испускает – другое (акцептор, A), которое получает энергию при столкновении с возбуждёнными молекулами первого вещества.

На энергетической диаграмме приведён пример ап-конверсии. Там показаны все электронные состояния S и A, участвующие в преобразовании зелёного света в синий. Звёздочки обозначают возбуждённые состояния, все переходы с участием света показаны стрелками.



1. Заполните схему, изображающую механизм ап-конверсии, указав в подчёркнутых местах обозначения электронных состояний или квантов света $h\nu_{\text{погл}}$ и $h\nu_{\text{исп}}$:

- 1) _____ + _____ \rightarrow _____
- 2) _____ + _____ \rightarrow _____ + _____
- 3) _____ + _____ \rightarrow _____ + _____
- 4) _____ \rightarrow _____ + _____

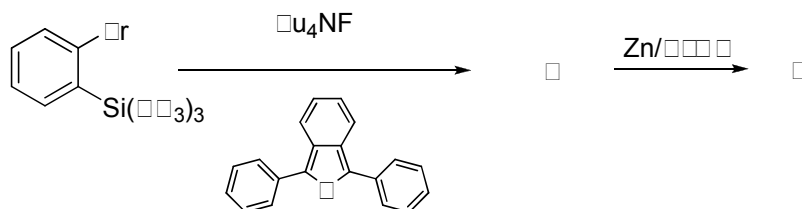
Сколько квантов зелёного света требуется для получения одного кванта синего света?

2. а) Рассчитайте тепловые эффекты реакций (2) и (3), если известно, что энергия состояния A^* на 174 кДж/моль больше, чем энергия основного состояния A .

б) Какая часть поглощённой световой энергии теряется в виде теплоты в данном процессе ап-конверсии?

3. В условиях эксперимента раствор, содержащий смесь S и A , тщательно очищают от растворённого кислорода, пропуская через него в течение 20 минут ток аргона. Чем мешает кислород?

4. В качестве люминофоров часто используют полиядерные ароматические соединения. Одно из таких соединений – углеводород **X** – содержит 94.55 масс. % углерода. Его можно получить по схеме:



Установите структуры **X** и промежуточного вещества **A**. Ответ подтвердите расчётом.

Задача 3

Электроны в атомах могут переходить с более высокого энергетического уровня на более низкий, испуская свет. Для атома водорода длина волны испускаемого света λ может быть найдена по формуле Ридберга:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right),$$

где $R = 1,0974 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$ – постоянная Ридберга, n_1 – номер уровня, на который осуществлён переход, n_2 – номер уровня, с которого осуществлён переход.

1. При переходе электрона в атоме водорода на первый уровень был испущен свет с длиной волны 94,9 нм. С какого уровня перешёл электрон?

Спектральными сериями называются наборы длин волн, соответствующие переходам с различных уровней n_2 на один и тот же уровень n_1 . Например, переходы на самый нижний уровень ($n_1 = 1$) со всех других уровней составляют серию Лаймана. У каждой серии есть нижняя и верхняя границы, которые соответствуют наименьшей и наибольшей возможной длине волны перехода в этой серии.

2. Найдите значения верхней и нижней границ для серии Лаймана.

В таблице приведена информация о некоторых спектральных сериях атома водорода:

Название	Дополнительная информация
Серия Пфунда	Длина волны одного из переходов 3749 нм
Серия Хансена–Стронга	Нижняя граница серии 4466 нм
Серия Бальмера	Часть переходов лежит в области видимого излучения
Серия Пашена	Верхняя граница серии $1,6 \cdot 10^{14}$ Гц
Серия Хэмпфри	Длина волны верхней границы в 3,77 раз больше, чем нижней
Серия Брэккета	Верхняя граница серии 4050 нм

3. Для каждой из указанных в таблице серий при помощи расчётов найдите значение n_1 .

Учтите, что серии не расположены в порядке возрастания n_1 .

4. Как вы думаете, какая из серий исторически была открыта первой? Почему?

5. В настоящее время в спектре водорода с помощью чувствительных приборов зарегистрированы серии переходов с большими значениями n_1 , вероятность которых очень мала. При каком значении n_1 верхняя граница серии составляет 0,84777 мм?

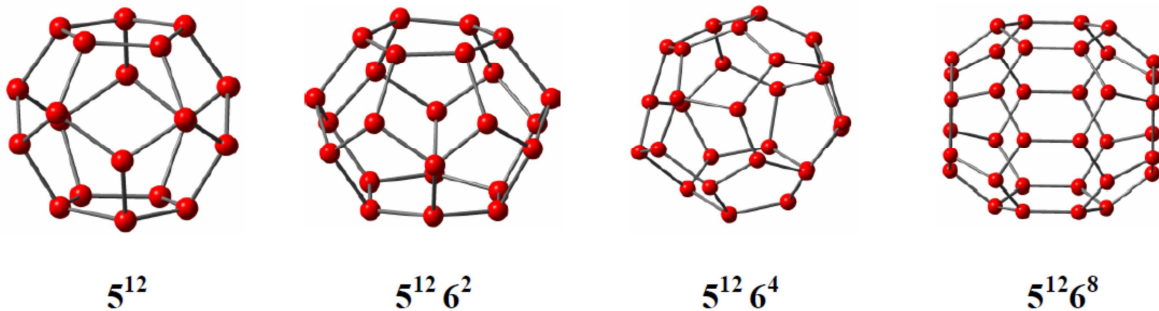
Задача 4

Соединения водорода с водой

Газовые гидраты – кристаллические вещества, в которых молекулы газа находятся внутри кластеров, образованных молекулами воды. Молекулы в них удерживаются ван-дер-ваальсовыми связями. Не так давно газовые гидраты предложили использовать для хранения молекулярного водорода.

1. Один из гидратов содержит 3.77 % молекулярного водорода по массе. Элементарная ячейка кристалла включает 136 молекул H_2O . Сколько молекул водорода содержится в элементарной ячейке?

В формировании гидратов принимают участие кластеры, состоящие из молекул воды (изображены шариками) и имеющие форму многогранников:



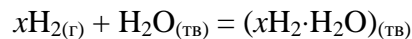
Верхние индексы после цифр 5 и 6 указывают число пяти- и шестиугольных граней в многограннике. Первые два кластера могут вместить две молекулы H_2 , третий – 4, последний – 6 молекул.

2. В каком из гидратов массовая доля молекулярного водорода наибольшая? Ответ аргументируйте.

3. Чему равна эта массовая доля?

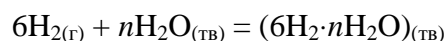
Гидраты водорода образуются при действии водорода на охлаждённый лёд при высоких давлениях. При обычных условиях они термодинамически неустойчивы.

4. Определите знаки термодинамических функций ΔH , ΔS , ΔG для реакции



при обычных температуре и давлении. Объясните.

Для реакции



стандартное изменение энергии Гиббса: $\Delta G^\circ = 100$ кДж/моль при температуре 250 К.

5. Считая, что энергия Гиббса твёрдых веществ практически не зависит от давления, определите, при каком минимальном давлении ($T = 250$ К) эта реакция станет термодинамически выгодной?

6. Гидраты предполагается использовать в качестве резервуаров топлива. При сжигании водорода, полученного из 1 кг гидрата состава $x\text{H}_2 \cdot 136\text{H}_2\text{O}$ получено столько же теплоты, сколько при сжигании метана из 1 кг гидрата состава $8\text{CH}_4 \cdot 46\text{H}_2\text{O}$. Чему равен x ? Ответ округлите до ближайшего целого числа.

Справочные данные:

стандартное давление: $p^\circ = 1 \text{ бар} = 100 \text{ кПа}$;

зависимость энергии Гиббса одного моля газа от давления:

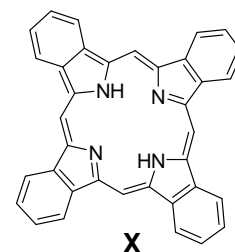
$$G(p) = G(p^\circ) + RT \ln(p/p^\circ);$$

стандартные теплоты сгорания H_2 и CH_4 равны 286 кДж/моль и 802 кДж/моль соответственно.

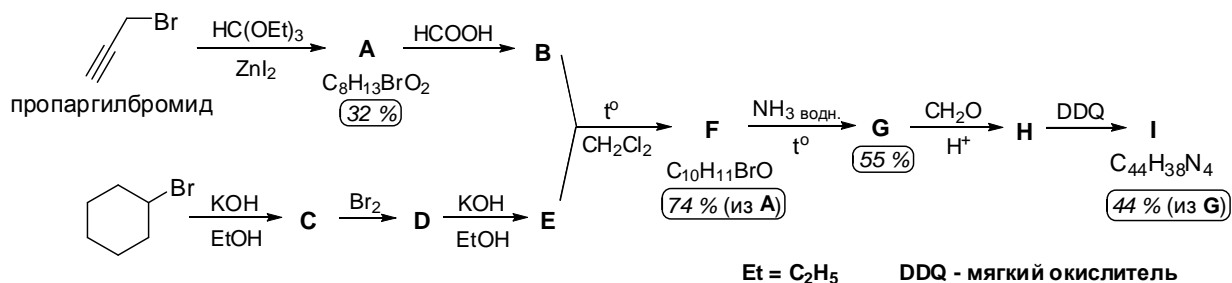
Органическая химия

Задача 1

Тетрабензопорфирин **X**, его производные и их комплексы с металлами привлекают к себе большое внимание химиков в связи с их полезными свойствами. Например, они используются для создания полевых транзисторов, фотоэлектронных элементов и других электронных приборов. Это использование связано в том числе со способностью тетрабензопорфиринов образовывать своеобразные стопочки благодаря перекрыванию π -орбиталей соседних молекул (π - π стэкинг). Но этот же эффект обуславливает низкую растворимость этих соединений, что не только усложняет их синтез, но и затрудняет производство соответствующего электронного устройства.



В 2012 году корейские ученые предложили свой метод избежать эти сложности. Для этого они синтезировали вещество **I** (см. схему ниже). Их идея заключается в том, что относительно хорошо растворимое вещество **I** можно эффективно нанести на нужную поверхность, а последующее нагревание приведет к образованию **X** в результате отщепления от каждой молекулы **I** четырех молекул газообразного вещества **Y**.



1. Назовите одно природное вещество, содержащее в своем составе порфириновый цикл.
2. Напишите структурные формулы соединений **A-I** и **Y**.
3. Учитывая приведенные выходы, определите, сколько пропаргилбромида (в г) требуется для получения 1 г соединения **I**.
4. Соединение **D** существует в растворе в виде двух основных конформаций, **D1** и **D2**, причем в полярных растворителях преобладает конформация **D1**, а в неполярных - **D2**. Нарисуйте эти конформации.

Задача 2

С циклоокта-1,5-диеном была проведена следующая серия превращений:



Вещества **C** и **D** при действии основания **III** при 20 °С превращаются, соответственно, в **E** и **F**, которые можно получить также непосредственно из вещества **B** при действии того же основания **III** в тех же условиях. При нагревании выше 50 °С **F** превращается в **G**, а вещество **E** практически не меняется.

Соединения **C-G** являются изомерными симметричными углеводородами, причем 1 моль каждого из них может прореагировать с 4 молями брома, но только с 1,33 моля разбавленного раствора KMnO_4 при 20 °С при pH 7.

1. Расшифруйте цепь превращений и напишите (без учета стереохимии) структурные формулы соединений **A-G**.
2. Какое число стереоизомеров каждого соединения может образоваться в этих реакциях?
3. Напишите уравнение реакции **G** с раствором перманганата калия, подкисленным серной кислотой.

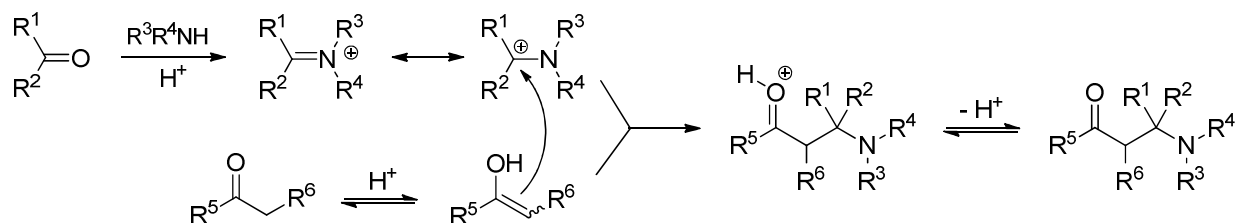
При взаимодействии **E** с диазометаном в присутствии катализатора был выделен единственный углеводород **H**, содержащий, согласно данным спектра ЯМР ^{13}C , 6 типов атомов углерода, что можно объяснить наличием в молекуле оси симметрии 2-го порядка.

4. Напишите структурную формулу **H**, указав относительную стереохимию хиральных атомов углерода.

Замечание: структуры оснований **I-III** расшифровывать не следует.

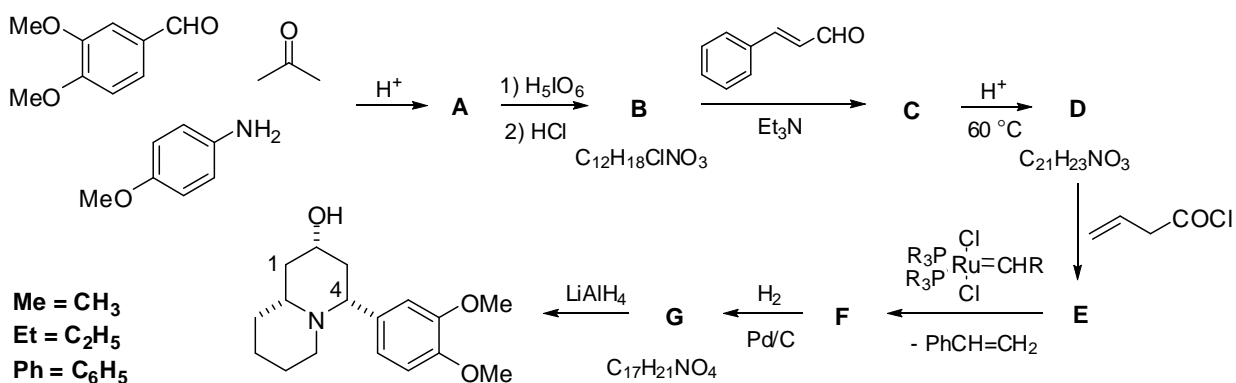
Задача 3

В 1903 г. Толленс и фон Марле нашли, что реакция ацетофенона ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$) с формальдегидом (CH_2O) и хлоридом аммония приводит к образованию третичного амина **X**. Основные особенности этой реакции, механизм которой дан ниже, изучил К. Манних, поэтому реакция получила его имя. Чтобы реакция шла эффективно, $\text{R}^1\text{C}(\text{O})\text{R}^2$ должен взаимодействовать с амином быстрее, чем второе карбонильное соединение, которое должно легко образовывать енольную форму. Напротив, молекула $\text{R}^1\text{C}(\text{O})\text{R}^2$ не должна содержать водород в положении, соседнем с карбонильной группой.



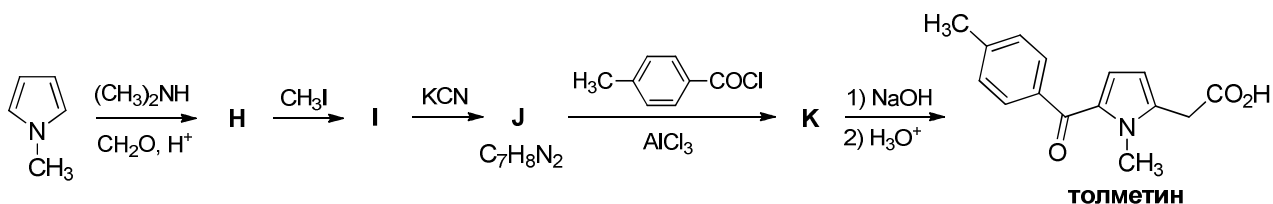
1. Напишите структурную формулу продукта **X**, полученного Толленсом и фон Марле.

Реакция Манниха использовалась, например, для получения алкалоида ласубина II. Схема синтеза (для рацемической смеси) его эпимера по положению 2 показана ниже.



2. Напишите структурные формулы **A – G**, учитывая что **C**, в отличие от своего изомера **D**, способен вступать в галоформную реакцию, но не дает реакцию серебряного зеркала, **B** – соль, а соединение **F** содержит несопряженную двойную связь.

Реакция Манниха используется для аминоалкилирования и других типов соединений, способных выступать в качестве нуклеофила. Например, синтез толметина, противовоспалительного средства, применяющегося при лечении артритов, артроза и т.п., включает аминоалкилирование *N*-метилпиррола.



3. Напишите структурные формулы соединений **H-K**.

4. При ацилировании **J** наряду с **K** образуется в небольшом количестве изомерный продукт ацилирования **L**. Напишите его структуру, учитывая, что в ароматической области его спектра ЯМР ¹H присутствует 4 сигнала: два дублета и два синглета.

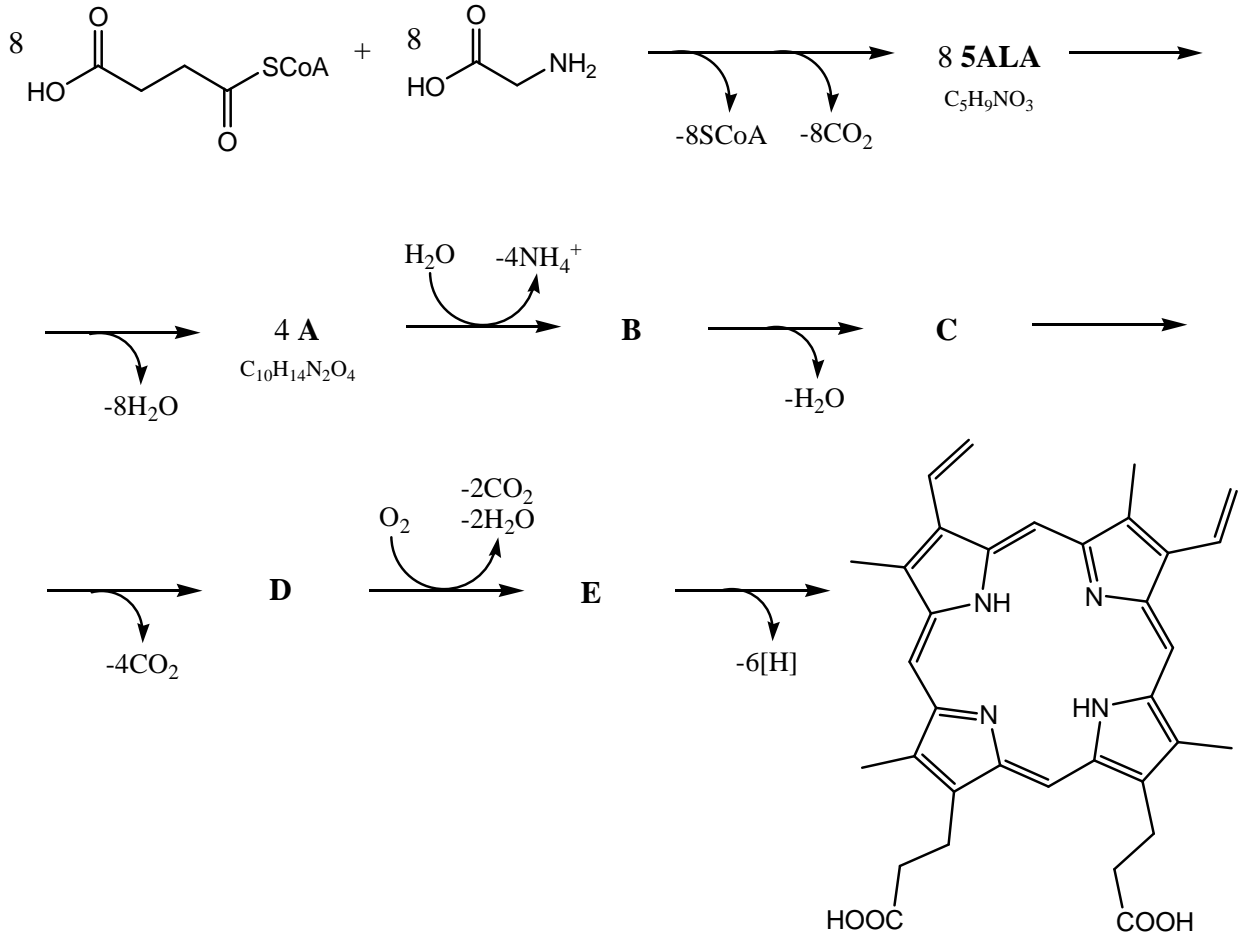
Химия и жизнь

Задача 1

Протопорфирин

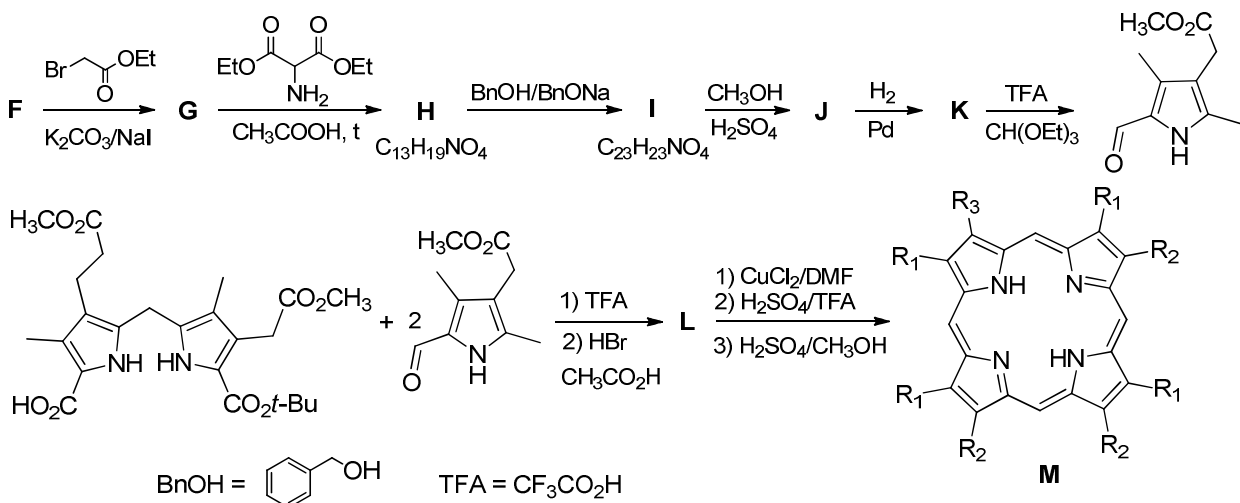
Одной из проблем человечества в XXI веке являются онкологические заболевания. Основной терапией данных заболеваний является операционное вмешательство, которое нередко позволяет продлить жизнь человека на некоторое время. Существует такая форма рака, как глиобластома мозга человека. В хирургии данной опухоли основной проблемой является визуализация ее границы. Одним из методов визуализации является интраоперационная флуоресцентная навигация. Больному за 2 часа до операции внутривенно вводят большую дозу **5-аминолевулиновой кислоты (5ALA или 5АЛК)**, которая является предшественником **протопорфирина IX**, содержащего 4 пиррольных кольца и обладающего интенсивной флуоресценцией. Данный продукт селективно накапливается в патологических клетках. Таким образом, хирург может четко обозначить границу опухоли и провести более полное ее удаление.

В организме человека **5АЛК** получается конденсацией сукцинил-S_{Co}A и глицина с образованием связи С-С. Полученная кислота далее превращается в **протопорфирин IX** по следующей схеме:



1. Приведите структурные формулы веществ **A-E** и **5АЛК**. Учтите, что **A** содержит пиррольное кольцо, в **B** три фрагмента соединены «голова к хвосту», а последний «хвост к хвосту», а фермент, катализирующий превращение **C** в **D**, работает только с четырьмя однотипными функциональными группами.

В 2011 году группа ученых из США разработала метод синтеза порфиринов из 2,4-пентандиона (**F**) для детального изучения механизмов работы некоторых ферментов пути биосинтеза **протопорфина IX**.



2. Приведите структурные формулы веществ **F-M**. При превращении **G** в **H** отщепляется одна сложноэфирная группа. Превращение **I** в **J** затрагивает только одну группу, а трифторуксусная кислота декарбоксилирует единственную карбоксильную группу непосредственно у гетероцикла. Учтите также, что в соединении **L** $\omega_H = 0,0583$. **L** по своей структуре напоминает соединение **B**. В соединении **M** необходимо указать заместители (одинаковые заместители одинаково обозначены).

Флуоресценция – способность некоторых соединений излучать квант света при переходе из возбужденного состояния в основное. Данный процесс проходит успешно в том случае, если структура жесткая (практически не меняется при возбуждении молекулы) и обладает системой сопряженных связей. До сих пор не известно, почему именно в раковых клетках селективно накапливается **протопорфирин IX**, однако в нормальных клетках данное соединение под действием фермента феррохелатаза превращается в **гем** – комплексное соединение, где атом железа координирован четырьмя атомами азота пиррольных колец, а две других свободных орбитали – водой.

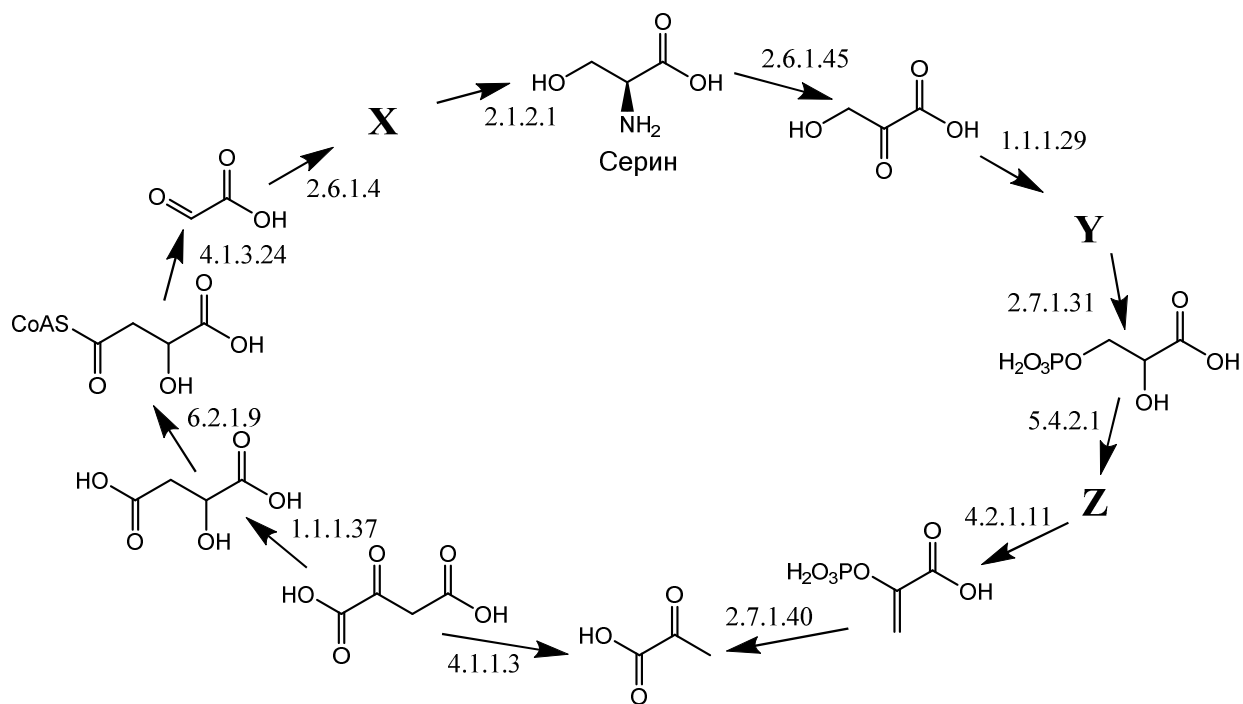
3. На основании всего вышесказанного предскажите, будет ли **гем** проявлять флуоресцентную активность.

Задача 2

Биохимическая нумерология

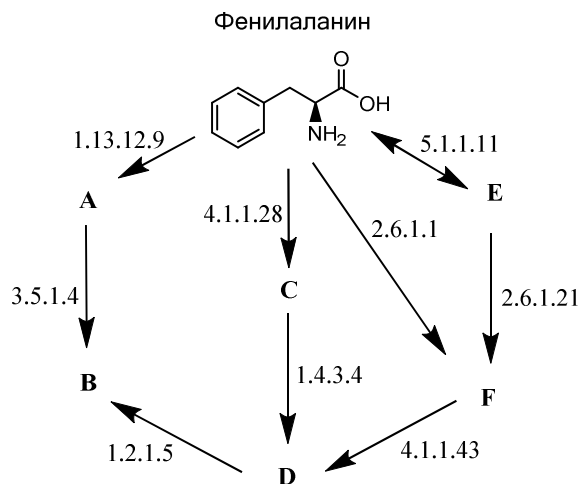
В биохимии всем изученным ферментам присваивается классификационный номер, состоящий из четырех чисел, разделенных точками. Первое число указывает на тип реакции, ускоряемой ферментом: 1 – окислительно–восстановительные процессы, 2 – перенос функциональных групп от одной молекулы к другой, 3 – гидролиз, 4 – разрыв связей или образование кратных связей с отщеплением низкомолекулярных соединений (например вода, аммиак и др), либо обратная реакция присоединения небольших групп по кратным связям, 5 – изомеризация, 6 – термодинамически невыгодное образование связей с одновременным гидролизом АТФ. Второе число обозначает тип связей или групп, участвующих в реакции. Так, все ферменты, классификационные номера которых начинаются с 2.1., катализируют перенос групп с одним атомом углерода. Третье число отвечает еще более узкой классификации реакций, например, ферменты с номерами, начинающимися с 2.1.1., переносят метильную группу. Четвертое число обеспечивает уникальность классификационного номера для каждого фермента.

С помощью приведенной ниже схемы превращений с участием аминокислоты серина под действием различных ферментов можно понять, какие реакции ускоряют те или иные классы ферментов. Классификационный номер фермента, осуществляющего каждое превращение на схеме, подписан рядом со стрелкой.



1. Напишите структурные формулы соединений **X**, **Y**, **Z**. Помните, что фермент может ускорять как прямую, так и обратную реакцию!

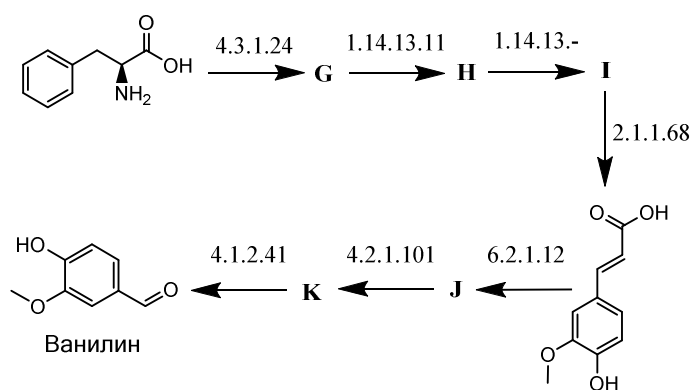
В организме здорового человека L-фенилаланин из белков в пище под действием фермента фенилаланин-4-гидроксилазы (1.14.16.1) практически полностью превращается в тирозин (4-гидроксифенилаланин). Однако у больных фенилкетонурией из-за генетического нарушения этот фермент отсутствует, поэтому метаболизм фенилаланина протекает по путям, указанным на схеме ниже. Продукты этих превращений токсичны и приводят к постепенному снижению интеллекта.



Известно, что при превращении L-фенилаланина в **A** поглощается кислород и выделяются углекислый газ и 1 молекула воды.

2. Расшифруйте структурные формулы соединений **A-F**.
3. В какую сторону сместится равновесие между L-фенилаланином и веществом **E** в растворе, содержащем фермент 5.1.1.11, при нагревании?

Для растений характерны совершенно другие метаболические пути превращения фенилаланина. Например, в ванильных стручках фенилаланин подвергается цепочке ферментативных превращений с конечным образованием ванилина:



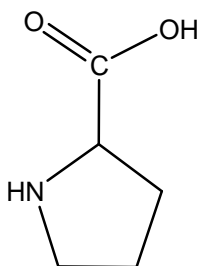
(Прочерк вместо четвертого числа означает, что номер этому ферменту еще не присвоен).

4. Расшифруйте структурные формулы соединений **G-K**

Задача 3

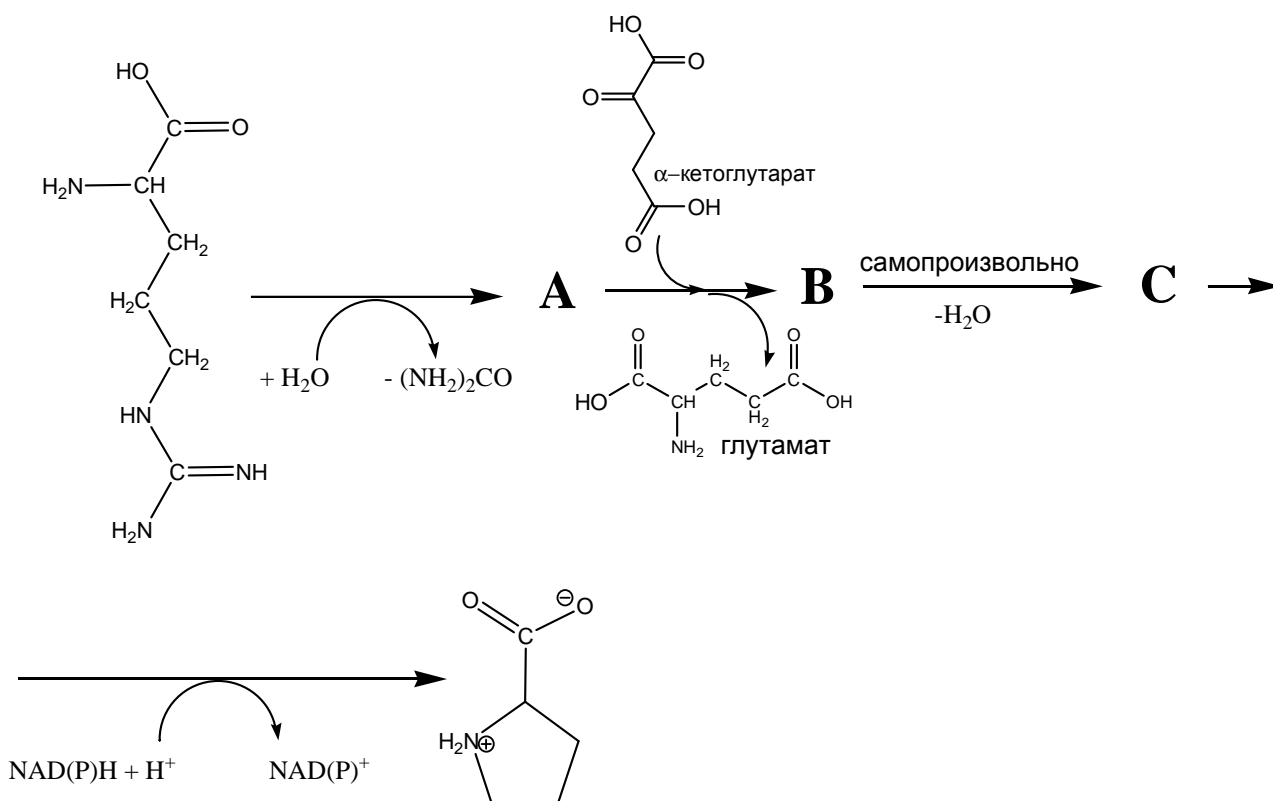
Пролин. Биосинтез и свойства

Пролин – одна из 20 кодируемых альфа-аминокислот. Она уникальна тем, что у нее, строго говоря, нет первичной аминогруппы, так как атом азота входит в состав цикла.



Структурная формула пролина

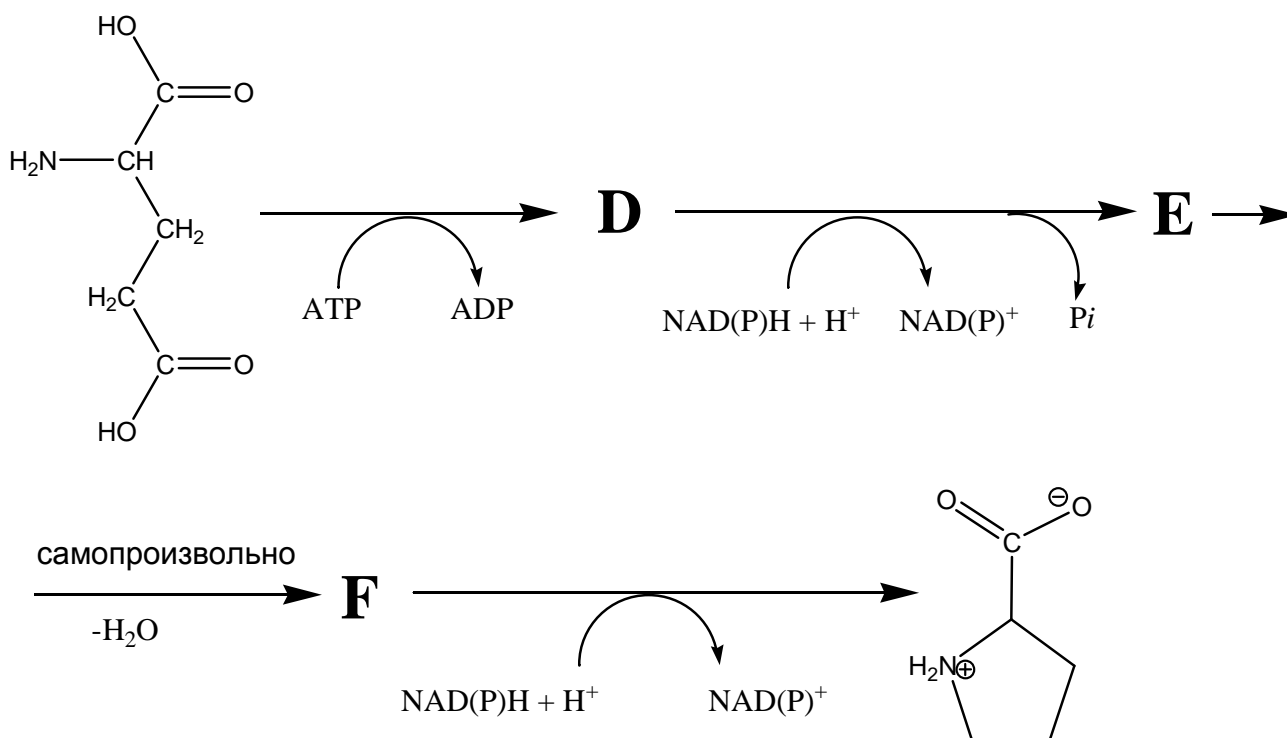
1. Рассчитайте изоэлектрическую точку (значение рН, при котором общий заряд молекулы равен нулю), если рКа (-COOH) = 1,99, рКа (-NH) = 10,96. Изобразите структуру молекулы при этом значении рН.
2. Пролин – гибкая или жесткая молекула?
3. В организме некоторых многоклеточных эукариот пролин синтезируется по следующей схеме:



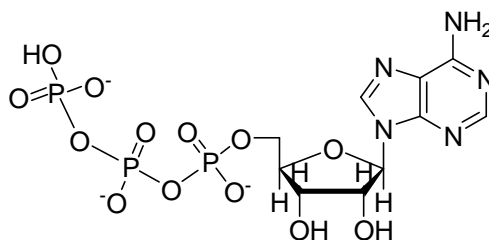
Изобразите структурные формулы **A**, **B** и **C**, если стадию превращения **A** в **B** катализирует фермент, переносящий аминогруппы. Брутто-формула вещества **B** $\text{C}_5\text{NO}_3\text{H}_9$. NADP^+ и NADPH – окисленная и восстановленная формы кофермента никотинамид-

адениндинуклеотид-фосфата (участвует в катализе окислительно-восстановительных реакций).

4. В организме человека реализуется альтернативный путь биосинтеза пролина:

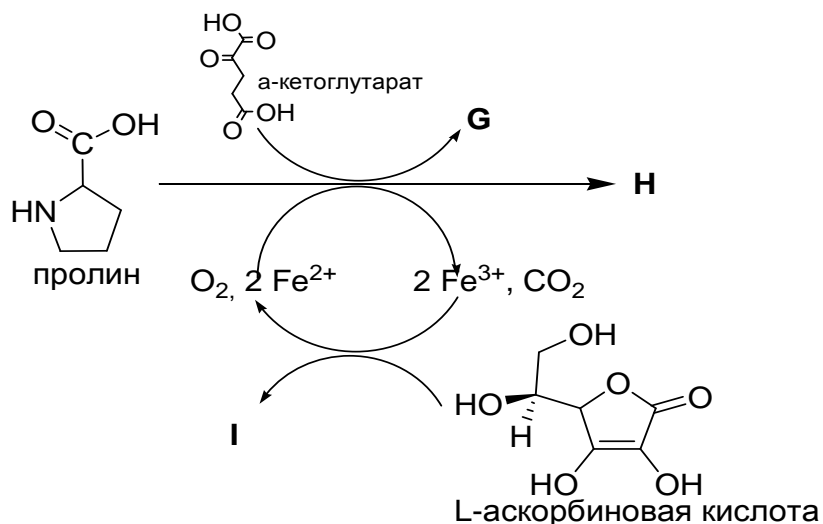


Изобразите структурные формулы веществ **D**, **E** и **F**, если *Pi* – это фосфат-анион. АТФ – это аденозинтрифосфат, его структурная формула:



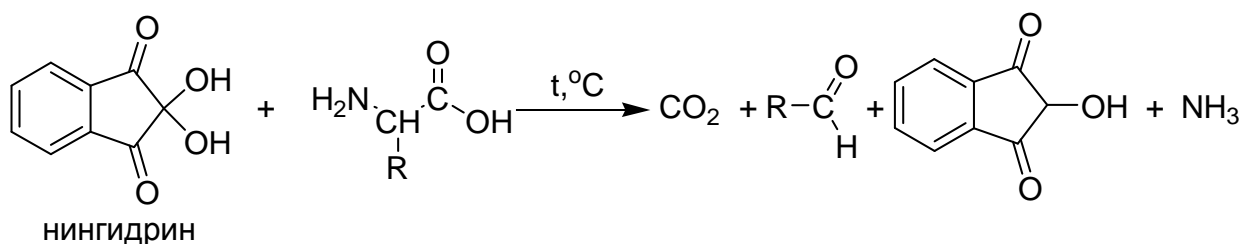
а АДФ – это аденозиндифосфат. В результате взаимодействия исходного вещества с АТФ образуется смешанный ангидрид.

5. После включения в структуру фибриллярного белка коллагена пролин подвергается пост-трансляционной модификации. Превращение протекает как три сопряженных процесса по следующей схеме:



Расшифруйте структуры веществ **G**, **H** и **I**, если модификация пролина происходит по γ -атому углерода, **G** – дикарбоновая кислота, и превращение L-аскорбиновой кислоты – это двухэлектронный процесс.

6. Для качественного и количественного определения аминокислот используют реакцию с нингидрином, которая обычно протекает по следующей схеме:



Получающийся продукт окрашен в фиолетовый цвет (максимум поглощения при 570 нм) и носит название фиолетовый Руеманна. В случае пролина, у которого нет аминогруппы, такое вещество не получается, и реакция протекает по-другому пути, давая продукт, окрашенный в желтый цвет. Изобразите структуру продукта взаимодействия пролина с нингидрином, если брутто-формула продукта $\text{C}_{13}\text{N}^+\text{O}_2\text{H}_{12}$.

7. В результате модификации пролина, описанной в вопросе 5, между различными цепями белка возникают поперечные связи, невозможные до модификации. Укажите, какой тип межцепочечных взаимодействий реализуется после модификации пролина.

а) ионные; б) гидрофобные; в) водородные; г) дисульфидные S-S связи; д) ковалентные.

Неорганическая химия

Задача 1 (А. Д. Коваленко)

1. Поскольку в условии сказано, что **I** – бинарное, и при этом оно образуется прокаливанием других соединений элемента **X** в кислороде, то можно заключить, что это оксид. Составим таблицу зависимости оксида **I** от степени окисления элемента **X**.

Таблица 1. Молярная масса **X** в зависимости от состава оксида.

Степень окисления X	Формула оксида	Молярная масса X г/моль	Элемент X
+1	X_2O	10,18	В (?)
+2	XO	20,37	Ne (?)
+3	X_2O_3	30,56	P (?)
+4	XO_2	40,75	Ca (?)
+5	X_2O_5	50,94	V
+6	XO_3	61,14	—
+7	X_2O_7	71,33	—
+8	XO_4	81,52	Br (?)

В условии сказано, что **X** – переходный элемент. В таблице имеется только один переходный элемент – ванадий.

Таким образом, **X** – ванадий, **I** – V_2O_5 .

2. Известно, что у оксида ванадия (V) преобладают кислотные свойства. Следовательно, он реагирует со щелочами с образованием ванадатов, которые могут потом обратно давать оксид ванадия при подкислении. Молярная масса **II**:

$$M_{II} = M(V) / 0,4178 = 50,9415 / 0,4178 = 121,93 = 50,94 + 22,99 + 16,00 \cdot 3 \text{ г/моль.}$$

Здесь и далее через $M(V)$ обозначается молярная масса ванадия.

Это соответствует ванадату натрия. Тогда **II** – $NaVO_3$.

Реакция **II** → **III** — типичная реакция обмена, в которой выпадает нерастворимый осадок ванадата аммония. Молярная масса **III**:

$$M_{III} = M(V) / 0,4355 = 50,9415 / 0,4355 = 166,98 = \\ = 50,94 + (14,00 + 1,01 \cdot 4) + 16,00 \cdot 3 \text{ г/моль.}$$

Поэтому **III** – NH_4VO_3 .

Реакция **I** → **IV** – восстановление щавелевой кислотой. Из условия ясно, что на 1 моль V_2O_5 идет 1 моль $H_2C_2O_4$, исходя из того, что щавелевая кислота – двухэлектронный восстановитель, можно заключить, что ванадий восстанавливается на один электрон.

Поэтому **IV** содержит ванадий в степени окисления +4. Зная, что это соединение содержит 34,56 % воды по массе, рассчитаем молярную массу фрагмента молекулы, не содержащего воды:

$$M_{IV-H_2O} = (M(V) / 0,2013) \cdot (1 - 0,3559) = \\ = 163,00 = 54,94 + 112,06 = M(V) + 112,06 \text{ г/моль.}$$

Для ванадия в степени окисления +4 характерен катион ванадила VO^{2+} , который способен давать различные соли. В данном случае, этой солью будет сульфат. Это можно понять, исходя из молярной массы остатка:

$$112,06 = 16,00 + (32,06 + 16,00 \cdot 4) \text{ г/моль.}$$

Тогда на одну молекулу сульфата ванадила приходится

$$(0,3559 \cdot 50,9415 / 0,2013) / 18,02 = 5 \text{ молекул воды.}$$

Итак, **IV** – **$VOSO_4 \cdot 5H_2O$** .

Реакция **I** → **V** – реакция сопропорционирования. Зная, что на 3 моля оксида идет один моль ванадия, получаем, что степень окисления ванадия в соединении **V** будет $(3 \cdot 2 \cdot 5 + 4 \cdot 0) / (3 \cdot 2 + 4) = +3$. Рассчитаем массу молекулы за исключением воды.

$$M_{V-H_2O} = (M(V) / 0,1919) \cdot (1 - 0,4069) = 157,44 = \\ = 50,94 + 106,50 = M(V) + 3 \cdot 35,50 \text{ г/моль.}$$

Поэтому можно заключить, что это хлорид ванадия, содержащий $(0,4069 \cdot 50,9415 / 0,1919) / 18,02 = 6$ молекул воды. Поэтому **V** – **$VCl_3 \cdot 6H_2O$** .

Раствор аммиака создает щелочную среду. Его взаимодействие с солями переходных элементов приводит либо к образованию гидроксидов, либо к аммиачным комплексам. Поскольку ванадий не образует устойчивых аммиачных комплексов, то взаимодействие гидроксида аммония с хлоридом ванадия и сульфатом ванадила приведет к образованию соответствующих гидроксидов. Таким образом, **VIII** – **$V(OH)_3$** , **IX** – **$VO(OH)_2$** (или другие гидратированные оксиды в тех же степенях окисления).

Реакция между гидроксидом ванадия и кислым оксалатом калия – это реакция между кислотой и основанием, ее продуктом является комплексная соль ванадия. Это можно подтвердить расчетом:

$$M_{VII-H_2O} = (M(V) / 0,1047) \cdot (1 - 0,1110) = 432,54 = 50,94 + 381,60 = \\ = M(V) + 39,10 \cdot 3 + (12,01 \cdot 2 + 16 \cdot 4) \cdot 3 \text{ г/моль,}$$

т. е. трис оксалат ванадия. Установим количество воды.

$$(0,1110 \cdot 50,9415 / 0,1047) / 18,02 = 3.$$

Тогда **VIII** – **$K_3V(C_2O_4) \cdot 3H_2O$** .

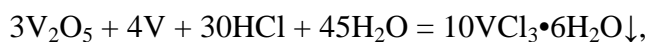
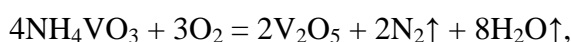
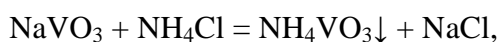
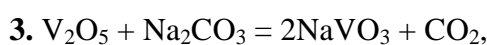
Ванадий, как *d*-элемент, способен образовывать комплексные соединения. При этом в степени окисления +3 прослеживается некоторое сходство со стоящим рядом с ним в периоде хромом. Взаимодействие хлорида ванадия **III** с гидросульфатом цезия приводит к образованию ванадий-цезиевых квасцов. Их молярная масса (за исключением воды) равна:

$$M_{VI-H_2O} = (M(V) / 0,0534) \cdot (1 - 0,2264) = 737,79 = 54,94 + 686,85 = \\ = M(V) + 132,91 \cdot 3 + (32,06 + 16,00 \cdot 4) \cdot 3.$$

Таким образом, это гидратированная соль $Cs_3V(SO_4)_3$.

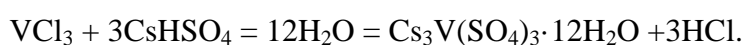
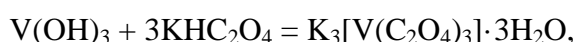
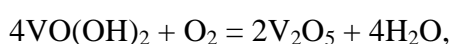
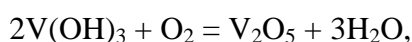
Определим количество гидратной воды.

Оно равно: $(0,2264 \cdot 50,9415 / 0,0534) / 18,02 = 12$, и тогда **VI** – $Cs_3V(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$.



$VCl_3 + 3NH_4OH = V(OH)_3 \downarrow + 3NH_4Cl$ (либо другие гидратированные оксиды в степени окисления +3),

$VOSO_4 + 2NH_4OH = VO(OH)_2 \downarrow + (NH_4)_2SO_4$ (либо другие гидратированные оксиды в степени окисления +4),



Система оценивания:

- | | |
|--|-----------|
| 1. Расчет элемента X | 4 балла |
| 2. Определение состава соединений I – IX (9·1=9) | 9 баллов |
| 3. 12 уравнений реакций (12·1=12) | 12 баллов |

Итого 25 баллов

Задача 2 (С. А. Серяков)

- Соединение **K** является бинарным и содержит в своем составе 12,79 % металла **A**. Поскольку **K** получается при взаимодействии вещества **I** с иодом, можно

предположить, что **К** – это иодид металла **А**, состав которого можно записать в виде MI_n . Тогда:

$$\omega(M) = \frac{A_r(M)}{A_r(M) + 126,9 \cdot n} = 0,1279 \Rightarrow A_r(M) = 18,61 \cdot n.$$

Перебирая различные целочисленные значения n , получаем единственный разумный вариант при $n = 3$, $A_r(M) = 55,83$ а. е. м., что очень близко к атомной массе железа. **А** – Fe. Следовательно, **К** – FeI_3 , который является нестабильным и постепенно превращается в другой иодид железа **Л** (Fe_xI_y), состав которого можно рассчитать, зная содержание железа в нем.

$$x : y = \frac{\omega(Fe)}{A_r(Fe)} : \frac{\omega(I)}{A_r(I)} = \frac{14,17 \%}{55,85} : \frac{100 \% - 14,17 \%}{126,9} = 0,2537 : 0,6764 = 1 : 2,66 = 3 : 8.$$

Соединение **Л** – Fe_3I_8 (или $Fe^{II}Fe_2^{III}I_8$).

Определим соединения **Б** и **Е**. При взаимодействии металлического железа с серной кислотой, в зависимости от условий, может быть получен сульфат железа (II) или сульфат железа (III). Заметим, что степень окисления железа в соединении **Е** выше, чем в **Б**, поскольку превращение $E \rightarrow B$ протекает под действием металла, а в цепочке $B \rightarrow D \rightarrow E$ происходит окисление бромом. Следовательно **Б** – $FeSO_4$, **Е** – $Fe_2(SO_4)_3$.

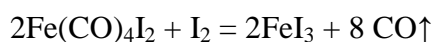
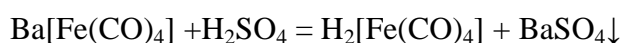
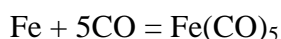
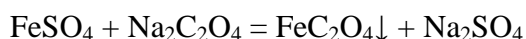
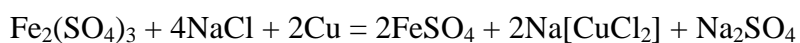
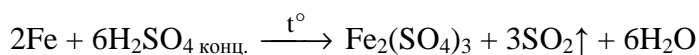
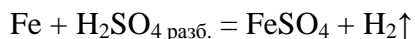
Определим элемент **Х**. Среди неметаллов устойчивые соединения в степени окисления +2, +3 и +4 образуют азот, углерод, сера. Поскольку соединение **Г** малорастворимо в воде, поэтому азот исключаем из рассмотрения, а поскольку железо должно обратимо реагировать с газообразным веществом $X^{(+2)}$, исключаем серу. В качестве элемента **Х** обоснованно выбираем углерод. Отсюда газ $X^{(+2)}$ – это CO. Соль железа, не растворимая в воде – оксалат (**Г** – FeC_2O_4), поэтому $X^{(+3)}$ – любая растворимая в воде средняя соль щавелевой кислоты. Вещество $X^{(+4)}$ на стадии разложения $FeC_2O_4 - CO_2$. Карбонил железа (**В**) имеет состав $Fe(CO)_5$, что соответствует 18-электронной оболочке (8 электронов атома железа, $10 = 5 \times 2$ электронов от лигандов CO).

Поскольку в реакции $I \rightarrow K$ используют иод, то вещество **И** содержит 2 атома иода (18-электронная оболочка железа, а его степень окисления ниже +3), откуда состав **И** – $Fe(CO)_4I_2$. Значит в составе **Д**, **Ж** и **З** содержится по 4 атома кислорода на атом металла. Таким образом, **Ж** – $Ba[Fe(CO)_4]$, **З** – $H_2[Fe(CO)_4]$. Превращение $B \rightarrow D$ представляет собой реакцию окисления железа(III), образующийся осадок будет содержать анион FeO_4^{2-} (соотношение Fe : O = 1 : 4). Действительно, по аналогии с сульфатом бария, феррат(VI) бария малорастворим в воде. **Д** – $BaFeO_4$.

А –	Х –	Б –	В –	Г –	Д –
------------	------------	------------	------------	------------	------------

Fe	C	FeSO ₄	Fe(CO) ₅	FeC ₂ O ₄	BaFeO ₄
Е – Fe ₂ (SO ₄) ₃	Ж – Ba[Fe(CO) ₄]	З – H ₂ [Fe(CO) ₄]	И – Fe(CO) ₄ I ₂	К – FeI ₃	Л – Fe ₃ I ₈

Уравнения реакций, приведенных на схеме:



- Металл, получаемый по указанной цепочке превращений, обладает высокой удельной поверхностью (пирофорное железо). В гетерогенной реакции с СО пирофорное железо будет существенно более активным по сравнению с исходным образцом в виде стружки или гранул.
- В FeC₂O₄ ионы железа связаны с атомами кислорода, несущими отрицательный заряд. В Fe(CO)₅ атомы железа связаны с атомами углерода, являющимися донорами электронной пары при образовании химической связи по донорно-акцепторному механизму.

Система оценивания:

- Металл А и элемент Х 3 балла × 2 = 6 баллов
Соединения Б – Л 1 балл × 10 = 10 баллов
Уравнения реакций, приведенных на схеме 0,5 балла × 13 = 6,5 баллов
 - Пояснение о получении мелкодисперсного железа 0,5 балла
 - Связь атомов железа в соединениях Г и В 1 балл × 2 = 2 балла
- Всего** **25 баллов**

Задача 3 (В. В. Апяри)

Ниже приведен один из возможных вариантов решения поставленной задачи.

1. Рассмотрим схему превращений №1. Вещества Г3 и Г5 оба реагируют с водой с образованием одного и того же единственного продукта Х1 с той только разницей, что при реакции Г5 выделяется водород. Судя по кроссворду, Г5 – бинарное соединение типа АВ или простое вещество типа А₂, а формула Г3 должна вписаться в 3 клетки. Все это характерно для пары гидрид – оксид щелочного металла. Оба вещества дают при реакции с водой щелочь. Пусть Г3 = Э₂О, Г5 = ЭН, тогда Х1 = ЭОН. Впишем формулы Г3 и Г5 в кроссворд и проверим наше предположение в дальнейшем.

Голубой осадок (Х3) и получающийся из него путем нагревания и отщепления воды черный осадок (Х4) могут соответствовать гидроксиду (или карбонату) и оксиду меди (II). Предположение, что Х3 – именно гидроксид меди соотносится с предположением, что Х1 – щелочь, поскольку он может быть получен с использованием ЭОН путем реакции обмена. Тогда В1 – некоторая растворимая соль меди, причем мы должны вписать ее формулу в 3 клетки, в последнюю из которых уже вписан индекс 2 (от Э₂О). Этим условиям удовлетворяют галогениды меди (II) CuHal₂.

Из схемы превращений № 1 следует, что рассматриваемый галогенид реагирует с Х5 (конц.) с образованием того же продукта, что и при реакции CuO с Х5 умеренной концентрации, причем в последнем случае образуется вода. Из этого следует, что Х5 кислота, которая способна в концентрированном виде вытеснить галогеноводород (что характерно для некоторых кислородных кислот, например, серной, хлорной), а Г1 – ее медная соль. Поскольку мы должны вписать кислотный остаток этой кислоты в 3 клетки, то приходим к выводу, что это, скорее всего, сульфат, а Х5 – серная кислота. При этом, так как при реакции ее в концентрированном виде с галогенидом меди помимо сульфата образуется только один продукт, то галогенид – не иодид и не бромид (они окисляются с образованием соответствующего галогена, продукта восстановления серной кислоты и воды), а значит, это может быть только хлорид или фторид. В условиях сказано, что Х2 (то есть ЭHal) не реагирует с Х6 (то есть HHal), что справедливо для соединений хлора, но не выполняется для фтора (фтористоводородная кислота, в отличие от HCl, способна образовывать гидрофториды). Итак, В1 = CuCl₂. Тогда что из себя может представлять соединение Г2 (всего две клетки и в первую вписан Cl)? Это может быть Cl₂, ClF, ClO. Последние 2 варианта не подходят, поскольку в этом случае в формуле В7 будет либо нехарактерная последовательность элементов SFO, либо запрещенная правилами SOO. Поэтому Г2 = Cl₂.

Далее обратимся к схеме превращений № 2. Поскольку В4 и Х7 получены путем окисления кислородом Г4, то это, скорее всего, оксиды. Причем, так как В4 при реакции с водой дает вещество В8, формула которого начинается элементом Н (водород) и которое, по-видимому, является кислотой, то это кислотный оксид. Заметим, что в формуле В4 на втором месте стоит индекс 4. Возможно, это P_4O_{10} или P_4O_6 . Тогда В8 – H_3PO_4 или H_3PO_3 , соответственно. По условию Г1, Г2↑ и В8 не реагируют друг с другом, а хлор (Г2) будет реагировать с фосфористой кислотой. Поэтому В8 – фосфорная кислота, а В4 – P_4O_{10} .

Теперь попытаемся понять, что из себя представляет второй элемент в соединении Г4. Соединение Х5, как мы установили ранее, – серная кислота. Значит, Х9 – оксид серы (VI). Но тогда один из газов Х7 или Г6 должен содержать серу. Из кроссворда следует, что Г6 – оксид (во вторую клетку вписан элемент О). Это может быть либо SO_2 , который реагируя с газом-окислителем Х7 дает SO_3 , либо какой-то другой газообразный оксид-окислитель, но тогда Х7 – SO_2 . Известно, что SO_2 легко окисляется NO_2 (реакция используется при производстве серной кислоты). Если Х7 = NO_2 , а Г6 = SO_2 , то Г4 – нитрид фосфора, но тогда не сходятся индексы (формула Г4 должна заканчиваться индексом 3). Поэтому приходим к выводу, что Х7 = SO_2 , а Г6 = NO_2 . Тогда Х8 = NO, а Г4 = P_4S_3 (допускается вариант P_2S_3).

Формула В5 вписывается в 4 клетки, из которых заполнены 3: $\boxed{\text{Э}} \boxed{\text{S}} \boxed{\quad} \boxed{\text{N}}$. Это роданид, причем, поскольку известно, что это широко распространенный реагент, – это роданид калия (KSCN), поэтому Э = К.

Остается понять, что из себя представляет вещество В7. Нам известна следующая последовательность: $\boxed{\quad} \boxed{\quad} \boxed{\text{S}} \boxed{2} \boxed{\text{O}} \boxed{\quad}$. Поскольку это, скорее всего, соль, ее формула должна начинаться символом элемента-металла, в последней клетке будет индекс при кислороде. Известно, что это соединение легко реагирует в растворе с $CuSO_4$, Cl_2 и H_3PO_4 , а значит, проявляет восстановительные, основные и, возможно, комплексообразующие свойства. Кроме того, как дано в условиях, это широко распространенный реагент. Приходим к выводу, что В7 – тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$.

В итоге имеем:

		Na				K	H	
		2		P	4	S	3	
	Cu	S	O	4		C	P	
	Cl	2		O		N	O	2
K	2	O		10			4	
		3						

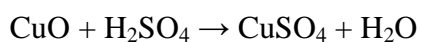
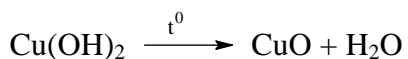
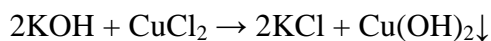
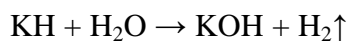
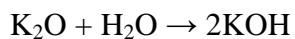
В качестве ответа запишем следующие таблицы:

Обозначение	Г1	Г2	Г3	Г4	Г5	Г6
Формула	CuSO₄	Cl₂	K₂O	P₄S₃	KH	NO₂

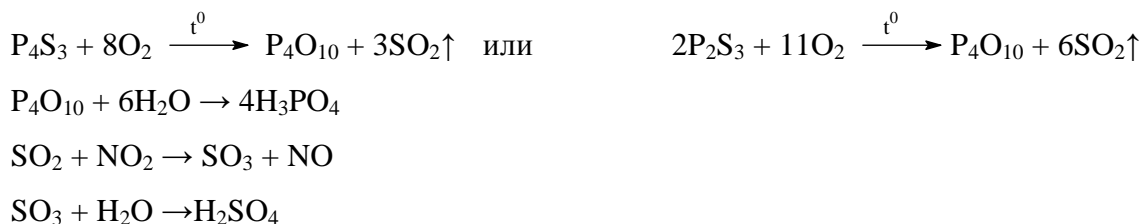
Обозначение	В1	В4	В5	В7	В8
Формула	CuCl₂	P₄O₁₀	KSCN	Na₂S₂O₃	H₃PO₄

Обозначение	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8	X9
Формула	KOH	KCl	Cu(OH)₂	CuO	H₂SO₄	HCl	SO₂	NO	SO₃

2. Реакции в схеме превращений 1:



Реакции в схеме превращений 2:



Система оценивания

За каждую формулу по 1 баллу = 20 баллов

Примечание: вместо формулы P_4S_3 также принимается за правильный ответ P_2S_3 .

Если вместо таблиц 1 и 2 в качестве ответа приведен заполненный кроссворд, участника следует оштрафовать на 2 балла.

За каждое уравнение реакции по 0,5 балла = 5 баллов

Итого: 25 баллов.

Задача 4 (Р. В. Панин)

1. Осадок, выпавший под действием карбоната натрия, – это смесь $\text{Al}(\text{OH})_3$ и Li_2CO_3 .

Первый, как известно, легко растворяется в концентрированной щелочи. Отсюда

$$n(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 0.554 \text{ г} / 73.9 \text{ г/моль} = 0.0075 \text{ моль, значит, } n(\text{Li}) = 0.015 \text{ моль.}$$

$$n(\text{Al}(\text{OH})_3) = (1.724 \text{ г} - 0.554 \text{ г}) / 78 \text{ г/моль} = 0.015 \text{ моль, т. е. } n(\text{Al}) = 0.015 \text{ моль.}$$

Выделение водорода однозначно указывает, что это гидрид.

$$n(\text{H}_2) = 1.344 \text{ л} / 22.4 \text{ л/моль} = 0.06 \text{ моль, т. е. } n(\text{H}) = 0.12 \text{ моль, т. к. водород выделяется}$$

вследствие реакции пропорционирования H^+ (из серной кислоты) + H^- (из гидрида) = H_2 ,

то $n(\text{H})$ из гидрида = 0.06 моль, т. е. $n(\text{Li}) : n(\text{Al}) : n(\text{H}) = 0.015 : 0.015 : 0.06 = 1 : 1 : 4$, т. е. $\text{A} = \text{Li}[\text{AlH}_4]$.

Второе соединение очевидно не содержит лития. Аналогично первому

$$n(\text{Al}(\text{OH})_3) = 0.624 \text{ г} / 78 \text{ г/моль} = 0.008 \text{ моль, т. е. } n(\text{Al}) = 0.008 \text{ моль.}$$

В этом соединении может содержаться бор (на это, в частности, указывает факт самовоспламенения диборана и цвет пламени), тогда выделяющийся газ, судя по его молярной массе – смесь диборана и водорода.

$$27.68x + 2.02(1 - x) = 32 \cdot 0.33 = 10.56$$

$$25.66x = 8.54, x = 0.33, \text{ т. е. } 33\% \text{ B}_2\text{H}_6 \text{ и } 67\% \text{ H}_2.$$

$$n(\text{газа}) = 0.8064 \text{ л} / 22.4 \text{ л/моль} = 0.036 \text{ моль,}$$

$$n(\text{B}_2\text{H}_6) = 0.012 \text{ моль, } n(\text{B}) = 0.024 \text{ моль.}$$

$$n(\text{H}) \text{ общее} = 0.012 \text{ моль} \cdot 6 + 0.024 \text{ моль} \cdot 2 = 0.12 \text{ моль.}$$

На связывание алюминия тратится $0.008 \cdot 1.5 = 0.012$ моль серной кислоты, т. е. из H_2SO_4 приходит 0.024 моль H, откуда

$n(\text{H})$ из гидрида = 0.12 моль – 0.024 моль = 0.096 моль,

$n(\text{B}) : n(\text{Al}) : n(\text{H}) = 0.024 : 0.008 : 0.096 = 3 : 1 : 12$, т. е. $\text{B} = \text{AlB}_3\text{H}_{12}$ или $\text{Al}[\text{BH}_4]_3$.

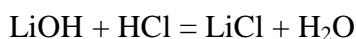
$\text{Li}[\text{AlH}_4]$ широко используют как восстановитель в органическом синтезе и при получении наночастиц металлов из растворов их солей, $\text{Al}[\text{BH}_4]_3$ – перспективное горючее для ракетных топлив.

2. Технологическая схема может выглядеть примерно так:

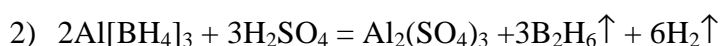
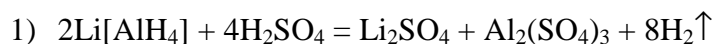
- 1) $2\text{LiCl} = \text{Li} + \text{Cl}_2$ (электролиз расплава)
- 2) $2\text{LiCl} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + 2\text{LiOH} + \text{Cl}_2$ (электролиз водного раствора с диафрагмой)
- 3) $2\text{Li} + \text{H}_2 = 2\text{LiH}$ (нагревание)
- 4) $\text{M}_2\text{O}_3 + 3\text{C} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{MCl}_3 + 3\text{CO}$ (нагревание в печи, M – B или Al)
- 5) $\text{AlCl}_3 + 4\text{LiH} = \text{Li}[\text{AlH}_4] + 3\text{LiCl}$ (в эфире)
- 6) $\text{BCl}_3 + 4\text{LiH} = \text{Li}[\text{BH}_4] + 3\text{LiCl}$ (в эфире)
- 7) $3\text{LiBH}_4 + \text{AlCl}_3 = \text{Al}[\text{BH}_4]_3 + 3\text{LiCl}$ (в эфире)

Очевидно, что вода в данной схеме является единственным источником водорода, также она необходима для получения водного раствора LiCl , и, возможно, в качестве охладителя при работе печей, электроэнергия – для проведения электролизов и обеспечения работы электропечей.

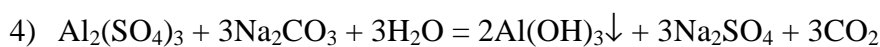
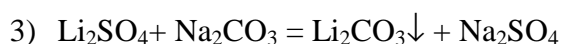
3. В качестве побочных продуктов, помимо CO, который выбрасывается в атмосферу или сжигается до CO_2 , ($\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$), в этой схеме присутствует водный раствор LiOH . Проще всего его нейтрализовать соляной кислотой, и вернуть полученный хлорид лития в технологический цикл.



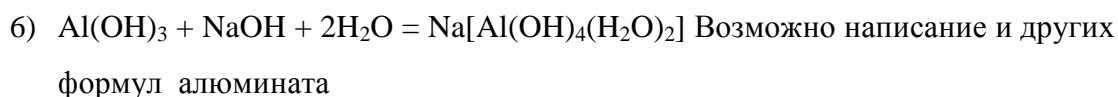
4. Обработка серной кислотой



Осаждение карбонатом натрия



5) Растворение гидроксида алюминия



5. $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ построен из ионов Li^+ и $[\text{AlH}_4]^-$

Ион Li^+ имеет электронную конфигурацию гелия ($1s^2$)

Ион $[\text{AlH}_4]^-$ изоэлектронен иону NH_4^+ , три ковалентные связи Al–H образуются по обменному механизму, а четвертая – по донорно-акцепторному (H – донор электронной пары, Al^{3+} – ее акцептор)

Геометрия аниона $[\text{AlH}_4]^-$ – правильный тетраэдр.

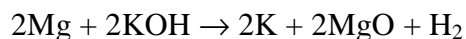
Система оценивания:

1. За установление химических формул веществ **A** и **B** по 2 балла, за ответ об их использовании по 1 баллу за каждое соединение, итого **6 баллов**
2. За каждое уравнение реакции при реализации технологической схемы по 1 баллу, всего за 7 реакций 7 баллов, за объяснение необходимости использования элеткроэнергии и воды по 1,5 балла, итого **9 баллов**
3. За перечисление побочных продуктов и за реакцию регенерации – 2 балла, итого **2 балла**
4. За каждое уравнение реакции идентификации по 1 баллу, итого **5 баллов**
5. За описание электронного строения 1,5 балла, за описание геометрии 1,5 балла, итого **3 балла**

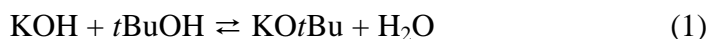
ИТОГО 25 баллов

Задача 5 (Ю. А. Белоусов)

1. По описанию понятно, что имеет место восстановление гидроксида калия металлическим магнием. Так как выделяется газ, можно предположить, что соответствующее уравнение реакции:

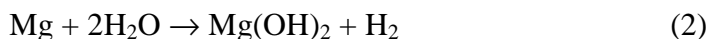


Это кажется труднообъяснимым, т. к. для восстановления калия используются существенно более высокотемпературные процессы. Также неясна роль трет-бутанола. Однако, возможно, разгадка связана именно с ним – при нагревании трет-бутанола с гидроксидом калия равновесие

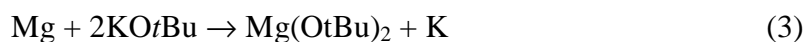


сдвигается вправо.

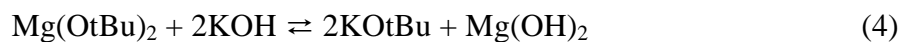
Вода разлагается под действием магния по реакции



Полученный по реакции (1) трет-бутилат калия восстанавливается металлическим магнием в соответствии с уравнением:



Трет-бутилат магния может обменивать анион с гидроксидом калия в соответствии с равновесием:



Суммарно реакции 3 и 4 отвечают процессу:



где трет-бутанол выступает фактически в роли катализатора-переносчика (оставаясь после реакции в форме трет-бутилата).

Уравнение реакции капли расплавленного металла с водой:



2. Реагент X – это трет-бутилат калия, KOtBu ($\omega(\text{K}) = 3900/112 = 34,8\%$). Реагент Y – трет-бутилат натрия, NaOtBu ($\omega(\text{Na}) = 2300/96 = 23,9\%$). Как сказано в последнем абзаце условия, растворимость натриевых алкоголятов хуже в указанных условиях, что позволяет сделать вывод о том, что восстановление происходит не с гидроксидами, а с трет-бутилатами соответствующих металлов.

3. В продажном гидроксиде калия основного вещества содержится около 85 %, это полугидрат KOH·0.5H₂O. Эта избыточная вода экзотермически может реагировать с магнием, что вызвало взрыв. Почетный химик А. прокалил гидроксид калия в свободной от CO₂ атмосфере до обезвоживания. Также в нем может содержаться примесь карбоната калия K₂CO₃.

4. Для реакции требуется образование алкоголята, а устойчивость последнего выше для разветвленных спиртов. Поэтому можно предположить, что реакция произойдет в изобутаноле и изопропаноле, но не в этаноле и н-бутаноле.

5. Краун-эфир соответствующего размера (например 15-краун-5 для натрия) повысит растворимость трет-бутилата натрия и упростит проведение реакции в этом случае.

Система оценивания:

- | | |
|---------------------------|-----------------|
| 1. За уравнения (1–4) | 2·4 = 8 баллов. |
| За итоговое уравнение (5) | 2 балла. |

За уравнение б 2 балла.

2. За состав реагентов X и Y по 1 баллу. За объяснение о том, что реакция с NaOH и LiOH не идет ввиду их низкой растворимости в указанных условиях 1 балл.

всего 3 балла

3. За состав $\text{KOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 1 балл. За указание на наличие в виде примеси карбоната калия 1 балл

всего 2 балла.

4. За правильный ответ – 3 балла, по 1,5 балла за каждый из правильно названных спиртов.

всего 3 балла

5. За объяснение (краун повысит растворимость) 3 балла. За выбор крауна для катиона натрия (15-к-5) – 2 балла

всего 5 баллов.

Итого

25 баллов

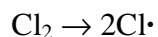
Физическая химия

Задача 1 (И. А. Леенсон)

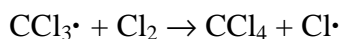
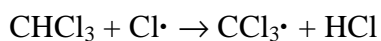
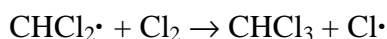
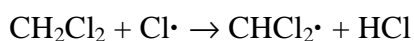
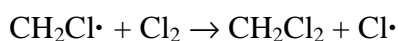
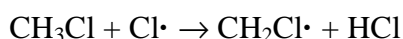
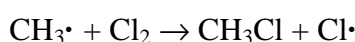
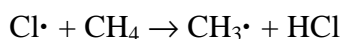
1. **А** – метан, **Х** – CCl_4 . Реакция идёт на свету. Механизм – радикально-цепной.

Стадии:

а) Инициирование (или зарождение) цепи:

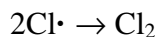


б) Продолжение цепи. Возможные реакции:

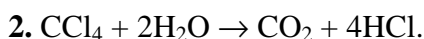


и т. д.

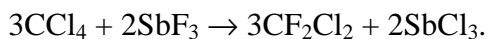
в) Обрыв цепи:



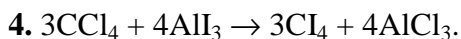
и рекомбинация других радикалов.



3. $M(\mathbf{Б}) = 44 \cdot 2.75 = 121$ г/моль. Этой молярной массе соответствует CF_2Cl_2 .



Вещество **Б** – дифтордихлорметан (фреон, или хладон-12), раньше применялось в качестве рабочего вещества в холодильниках и кондиционерах. А подозревают его в разрушении озонового слоя Земли.



Вещество **В** – тетраиодметан. $M(\text{Cl}_4) / M(\text{Al}) = 520 / 27 \approx 20$.

Его неполярность объясняется высокой симметрией его тетраэдрической молекулы.

5. Скорость распада равна

$$r = \frac{20}{5} = 4 \text{ ат./мин.}$$

За время наблюдения число радиоактивных атомов N практически не меняется, поэтому скорость распада постоянна, и за первые 30 минут распалось $30 \cdot 4 = 120$ атомов.

б.

$$k = \frac{0.693}{\tau} = \frac{0.693}{307000 \cdot 365 \cdot 24 \cdot 60} = 4.3 \cdot 10^{-12} \text{ мин}^{-1}.$$

Тогда число атомов ^{36}Cl в образце равно:

$$N = \frac{r}{k} = \frac{4}{4.3 \cdot 10^{-12}} = 9.3 \cdot 10^{11}.$$

Всего в образце было $6.02 \cdot 10^{23} \cdot 0.001 \cdot 4 = 2.41 \cdot 10^{21}$ атомов хлора.

Процент обогащения равен:

$$\phi = \frac{9.3 \cdot 10^{11}}{2.41 \cdot 10^{21}} \cdot 100 \% = 3.86 \cdot 10^{-8} \%.$$

Система оценивания

1. За определение веществ **А** и **Х** – 1 + 1 балл, за условия превращения **А** в **Х** – 1 балл, за название механизма – 1 балл, за название стадий – 0.5 + 0.5 + 0.5 баллов, за примеры каждой стадии – 0.5 + 0.5 + 0.5 баллов, всего **7 баллов**.

2. За уравнение реакции **Х** с водой – **1 балл**.

3. За установление формулы **Б** – 1 балл, за уравнение реакции получения **Б** – 1 балл, за применение – 1 балл, за «преступление» – 1 балл, всего **4 балла**.

4. За установление формулы **В** – 1 балл, за уравнение реакции получения **В** – 1 балл, за объяснение неполярности – 1 балл, всего **3 балла**.

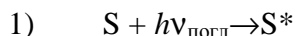
5. За расчёт числа распавшихся атомов ^{36}Cl – **4 балла**, из них – идея о постоянстве скорости реакции – 1 балл, расчёт скорости – 1 балл.

6. За расчёт степени обогащения – **6 баллов**, из них – за расчёт константы скорости – 2 балла, расчёт числа атомов ^{36}Cl – 2 балла.

Максимум 25 баллов

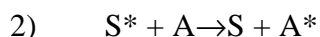
Задача 2 (В. В. Ерёмин, вопрос 4 – И. В. Трушков)

1. Сначала сенсбилизатор поглощает свет



Затем он при столкновении молекул передаёт энергию акцептору, причём переход происходит в промежуточное состояние A^* (во-первых, на A^{**} не хватает энергии, а во-

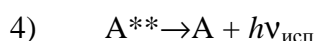
вторых, если сразу будет переход в A^{**} , тогда зачем указано состояние A^* ? По условию, оно должно участвовать в ап-конверсии).



Самый интересный процесс – третий, именно в нём при столкновении двух возбуждённых молекул акцептора одна из них передаёт энергию другой и происходит дальнейшее электронное возбуждение; этот процесс в фотохимии называют триплет-триплетной аннигиляцией:



Акцептор испускает свет и возвращается в основное электронное состояние:



В процессе (3) участвуют две электронно-возбуждённые молекулы A^* , для их образования две молекулы S должны поглотить два кванта света. Таким образом, в результате циклического процесса (1–4) из двух квантов зелёного света получается один квант синего.

$$2.a) \quad Q_1 = E_{\text{реар}} - E_{\text{прод}} = (E(S^*) + E(A)) - (E(S) + E(A^*)) = (E(S^*) - E(S)) - (E(A^*) - E(A))$$

Первое слагаемое рассчитывается по длине волны поглощения:

$$E(S^*) - E(S) = \frac{hcN_A}{\lambda_{\text{погл}}} = \frac{6.63 \cdot 10^{-34} \cdot 3.00 \cdot 10^8 \cdot 6.02 \cdot 10^{23}}{532 \cdot 10^{-9}} = 225000 \text{ Дж/моль.}$$

$$Q_1 = 225 - 174 = +51 \text{ кДж/моль.}$$

$$Q_2 = 2E(A^*) - E(A^{**}) - E(A) = 2(E(A^*) - E(A)) - (E(A^{**}) - E(A))$$

Первая скобка в правой части равна 174 кДж/моль, вторая рассчитывается по длине волны излучения:

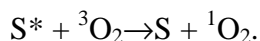
$$E(A^{**}) - E(A) = \frac{hcN_A}{\lambda_{\text{исп}}} = \frac{6.63 \cdot 10^{-34} \cdot 3.00 \cdot 10^8 \cdot 6.02 \cdot 10^{23}}{430 \cdot 10^{-9}} = 278500 \text{ Дж/моль}$$

$$Q_2 = 2 \cdot 174 - 278.5 = +69.5 \text{ кДж/моль.}$$

б) При поглощении двух молей квантов общей энергией $2 \cdot 225 = 450$ кДж/моль в теплоту переходит $2 \cdot 51 + 69.5 = 171.5$ кДж/моль, т. е. $171.5/450 = 38\%$ от энергии света.

Этот же результат можно получить по-другому. Из 450 кДж поглощённой световой энергии в испускаемый свет переходит 278.5 кДж, или 62%. Остальные 38% теряются в виде теплоты.

3. Растворённый кислород служит эффективным тушителем люминесценции, при столкновениях с возбуждённым сенсбилизатором S^* он забирает у него энергию, переходя из триплетного (3O_2) в возбуждённое синглетное состояние (1O_2):



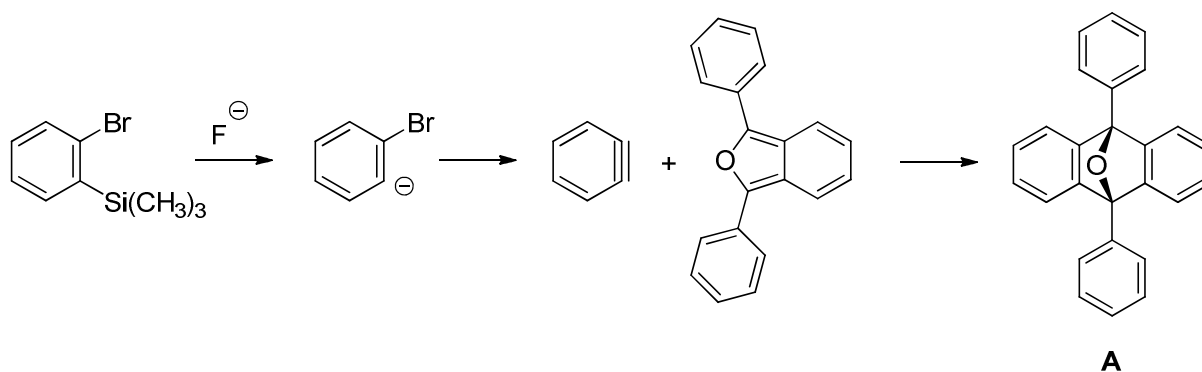
Этот процесс составляет конкуренцию реакции (2).

4. Найдём брутто-формулу **X**.

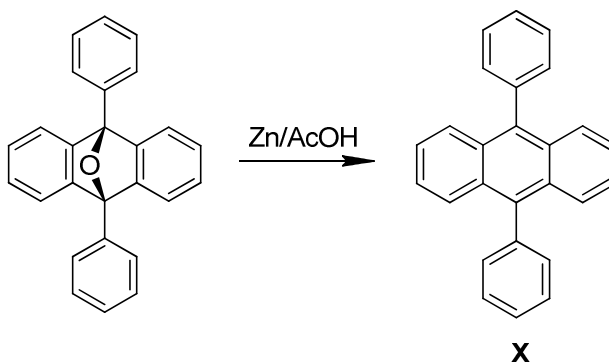
$$v(C) : v(H) = (94.55/12) : (5.45/1) = 1.4457 = 13 : 9.$$

Молекулярная формула – $C_{26}H_{18}$.

Молекула 1,3-дифенилизобензофурана содержит 20 атомов углерода. Чтобы продукт **X** содержал 26 атомов углерода, в ходе реакций должно добавиться ещё 6. Логично сделать вывод, что это – 6 атомов бензольного цикла в исходном 2-(триметилсилил)бромбензоле, который при действии фторид-иона генерирует дегидробензол. Образующийся дегидробензол вступает в реакцию Дильса–Альдера с 1,3-дифенилизобензофураном:



При восстановлении **A** цинком в кислой среде образуется искомое вещество **X** – 9,10-дифенилантрацен.



Система оценивания

1. Реакции (1), (2) и (4) – по 2 балла, реакция (3) – 4 балла. Число квантов – 1 балл.

Всего – **11 баллов**.

2. а) За каждый тепловой эффект – по 3 балла, из них – за расчёт энергии перехода по длине волны – по 1 баллу.

Полный балл за каждый тепловой эффект ставится даже в том случае, если приведён правильный расчёт по неправильному уравнению реакции из п. 1.

б) Расчёт процента тепловых потерь – 2 балла.

1 балл, если правильно посчитана суммарная теплота, но учтён только один квант зелёного света вместо двух.

Всего – **8 баллов**.

3. За правильное объяснение – 2 балла, за любое другое разумное объяснение (например, реакция окисления) – 1 балл.

Всего – **2 балла**.

4. Расчёт брутто-формулы **X** – 1 балл, структура **X** – 2 балла, структура **A** – 1 балл. Полный балл ставится за правильные структуры **A** и **X** даже при отсутствии расчёта брутто-формулы.

Всего – **4 балла**.

Максимум – 25 баллов

Задача 3 (И. А. Седов)

$$1. n_2^2 = \frac{1}{\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{\lambda R}} = \frac{1}{1 - \frac{1}{94,9 \cdot 10^{-9} \cdot 1,0974 \cdot 10^7}} \approx 25, n_2 = 5. \text{ С пятого уровня.}$$

2. Наибольшая длина волны (верхняя граница) в любой серии соответствует переходу электрона с уровня на один выше того, на который осуществляется переход, $n_2 = n_1 + 1$,

$$\frac{1}{\lambda_{\max}} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{(n_1 + 1)^2} \right). \text{ Поэтому для серии Лаймана } \frac{1}{\lambda_{\max}} = R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right), \lambda_{\max} = 121,5 \text{ нм.}$$

Наименьшая длина волны (нижняя граница) соответствует переходу электрона с уровня с очень большим n_2 . Если $n_2 \rightarrow \infty$, $\frac{1}{n_2^2} \rightarrow 0$, $\frac{1}{\lambda_{\min}} = \frac{R}{n_1^2}$. Отсюда при $n_1 = 1$

$$\frac{1}{\lambda_{\min}} = R, \lambda_{\min} = 91,1 \text{ нм.}$$

3. Сначала рассчитаем значения n_1 для тех серий, где известны границы:

Серия Хансена–Стронга: $n_1^2 = \lambda_{\min} R = 49$, $n_1 = 7$.

Серия Хэмпфри: $\frac{\lambda_{\max}}{\lambda_{\min}} = \frac{1}{n_1^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{(n_1+1)^2} \right)}$; $\frac{1}{n_1} = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{\lambda_{\min}}{\lambda_{\max}}}} - 1 = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{1}{3,77}}} - 1 = 0,167$; $n_1 = 6$.

Серия Пашена: $\lambda_{\max} = \frac{c}{\nu} = \frac{3 \cdot 10^8}{1,6 \cdot 10^{14}} \cdot 10^9 = 1875$ нм.

Серия Брэккета: $\lambda_{\max} = 4052$ нм.

Это ниже нижней и тем более верхней границы серии Хансена–Стронга, поэтому $n_1 < 7$, причём значения $n_1 = 1$ и 6 уже отнесены к другим сериям. Можно вычислить значения λ_{\max} для $n_1 = 2, 3, 4$: 656, 1875 и 4050 нм соответственно. Итак, для серии Пашена $n_1 = 3$, для серии Брэккета $n_1 = 4$. В области видимого излучения (400 – 750 нм) лежат линии серии Бальмера с $n_1 = 2$.

Серия Пфунда с длиной волны одного из переходов 3749 нм тоже должна иметь $n_1 < 7$, иначе бы даже её нижняя граница была выше, чем у серии Хансена–Стронга (4466 нм). Поэтому следует предположить, что она имеет оставшееся значение $n_1 = 5$. Можно убедиться, что эта длина волны соответствует переходу с 8 уровня:

$$\frac{1}{\frac{1}{5^2} - \frac{1}{3749 \cdot 10^{-9} \cdot 1,0974 \cdot 10^7}} = 8^2.$$

n_1	Название
1	Серия Лаймана
2	Серия Бальмера
3	Серия Пашена
4	Серия Брэккета
5	Серия Пфунда
6	Серия Хэмпфри
7	Серия Хансена–Стронга

4. Первой была открыта серия Бальмера, линии которой лежат в видимой области спектра и легко наблюдаемы.

5. Поскольку n_1 достаточно велико, можно грубо оценить n_1 с помощью следующего приближения:

$$\frac{1}{\lambda R} = \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{(n_1+1)^2} = \frac{2n_1+1}{n_1^2(n_1+1)^2} \approx \frac{2n_1}{n_1^4} = \frac{2}{n_1^3}; \quad n_1 \approx \sqrt[3]{2\lambda R} = 26,5.$$

Подставляя $n_1 = 26$ в выражение для верхней границы, получаем точно соответствующую условию длину волны.

Система оценивания

1. За верный ответ **2 балла**.

2. За верные значения по 3 балла, всего **6 баллов**.

3. За каждое верное значение n_1 по 1 баллу + 1 балл при наличии верного расчёта (кроме серии Бальмера), всего **11 баллов**.

4. За верный ответ 1 балл, за объяснение 1 балл, всего **2 балла**.

5. За верный ответ **4 балла**.

Максимум 25 баллов.

Задача 4 (В. В. Ерёмин)

1. Формула гидрата: $n\text{H}_2 \cdot 136\text{H}_2\text{O}$

$$\omega(\text{H}_2) = 2n / (2n + 136 \cdot 18) = 0.0377$$

$$n = 48.$$

2. Качественные рассуждения: при переходе от первых двух кластеров к третьему масса H_2 увеличивается в 2 раза, а молекулярная масса – меньше, чем в 2 раза (добавляются два шестиугольника к двум шестиугольникам и 12 пятиугольникам), поэтому в третьем кластере $\omega(\text{H}_2)$ больше, чем в первых двух.

При переходе от $5^{12}6^4$ к $5^{12}6^8$ масса включенного H_2 увеличивается в 1.5 раза, а молекулярная масса – меньше, чем в 1.5 раза (число молекул воды в четырех добавленных шестиугольниках составляет меньше, чем половину от числа молекул во всем третьем кластере), поэтому в кластере $5^{12}6^8$ $\omega(\text{H}_2)$ – наибольшая.

Количественные расчеты, которые также могут привести к правильному ответу – в следующем пункте.

3. Определим число молекул H_2O в кластере $5^{12}6^8$. 12 изолированных пятиугольников и 8 изолированных шестиугольников содержат $12 \cdot 5 + 8 \cdot 6 = 108$ вершин. В многограннике

каждая вершина принадлежит трем многоугольникам, поэтому общее число вершин равно $108/3 = 36$. Гидрат водорода имеет формулу $6\text{H}_2 \cdot 36\text{H}_2\text{O}$.

$$\omega(\text{H}_2) = 6 \cdot 2 / (6 \cdot 2 + 36 \cdot 18) = 0.0182 = 1.82\%$$

4. $\Delta H < 0$, так как внутри кластера образуются ван-дер-ваальсовы связи между молекулами H_2 и H_2O , а также между молекулами H_2 . При этом никакие связи не разрываются. Образование новых связей ведет к выделению теплоты, поэтому энтальпия системы уменьшается.

$\Delta S < 0$, так как реакция идет с уменьшением числа молекул в газовой фазе.

$\Delta G > 0$, так как продукт реакции, по условию, неустойчив.

5. Уменьшение энергии Гиббса реакции при увеличении давления связано только с ростом энергии Гиббса газообразного H_2 (6 моль H_2 на моль реакции). Для того, чтобы реакция стала термодинамически возможной, энергия Гиббса 6 моль H_2 должна увеличиться на 100 кДж по сравнению со стандартной.

$$\Delta G(\text{H}_2) = G(p) - G(p^\circ) = 6RT \ln \frac{p}{p^\circ} = 100 \text{ кДж/моль}$$

$$p = p^\circ e^{\Delta G/(6RT)} = 1 \cdot e^{100000/(6 \cdot 8.314 \cdot 250)} = 3000 \text{ бар}$$

6. $\nu(8\text{CH}_4 \cdot 46\text{H}_2\text{O}) = 1000 / (8 \cdot 16 + 46 \cdot 18) = 1.046$ моль

$\nu(\text{CH}_4) = 8 \cdot 1.046 = 8.37$ моль

$Q_{\text{сгор}}(\text{CH}_4) = 802 \cdot 8.37 = 6700$ кДж

$\nu(x\text{H}_2 \cdot 136\text{H}_2\text{O}) = 1000 / (2x + 136 \cdot 18)$

$\nu(\text{H}_2) = 1000x / (2x + 136 \cdot 18)$

$Q_{\text{сгор}}(\text{H}_2) = 286 \cdot 1000x / (2x + 136 \cdot 18) = 6700$ кДж

$$x = 60$$

Система оценивания

1. Правильный ответ с расчётом – **2 балла**.

Ответ без расчёта – 0 баллов. Неправильный расчёт, например, с атомарным водородом вместо молекулярного – 0 баллов.

2. Правильный ответ с качественными рассуждениями или количественными расчётами – **2 балла**.

Правильный ответ без объяснения – 0 баллов.

3. Определение числа молекул воды в гидрате – 3 балла.

Расчёт массовой доли водорода (даже с неправильным числом молекул воды) – 3 балла.

Итого – **6 баллов**.

4. Для каждой величины правильный знак с объяснением – 2 балла, без объяснения – 0 баллов.

Итого – **6 баллов**.

5. Идея о том, что энергия Гиббса реакции должна стать нулевой – 1 балл.

Запись уравнения для расчёта давления через энергию Гиббса H_2 – 2 балла.

Правильный расчёт давления – 2 балла.

Итого – **5 баллов**.

6. Расчёт количества метана – 1 балл.

Расчёт теплоты сгорания метана – 1 балл.

Расчёт x – 2 балла

Итого – **4 балла**.

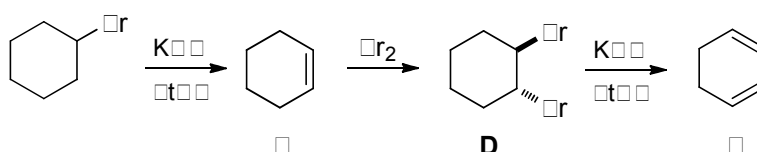
Максимум – 25 баллов

Органическая химия

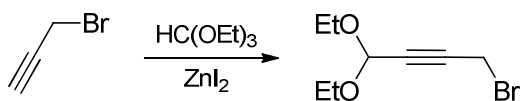
Задача 1 (Д. В. Кандаскалов)

1. Порфириновые кольца присутствуют в геме (входящем в состав гемоглобина, миоглобина), в хлорофилле.

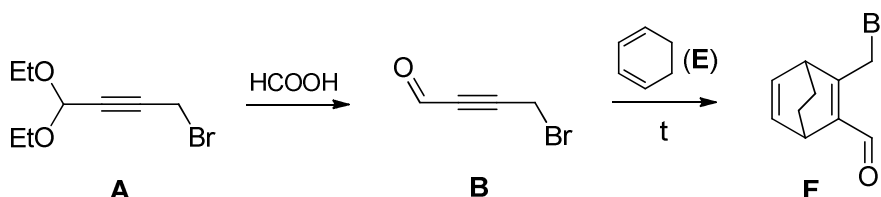
2. Начнем решать задачу с нижней ветки. При действии щелочи в спиртовом растворе бромциклогексан превращается в циклогексен (С). Бромирование циклогексена дает 1,2-дибромциклогексан (D), который превращают в 1,3-циклогексадиен (E) при повторном действии щелочи в спиртовом растворе.



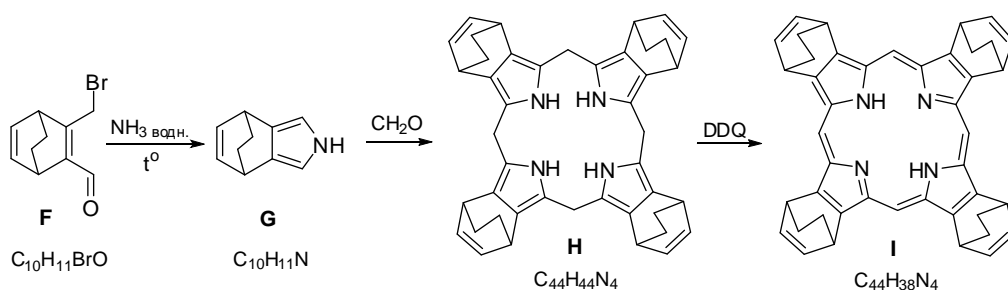
Перейдем к верхней ветке схемы. Пропаргилбромид ($\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}$) взаимодействует с триэтилортоформиатом ($\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_3$) с образованием вещества A, имеющего молекулярную формулу $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{BrO}_2$. Сравнение молекулярных формул показывает, что при образовании A отщепляется этанол ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$), в то время как атом брома из пропаргилбромида остается в продукте. Единственный способ образовать A при данных ограничениях – заменить в ортоэфире одну этокси-группу на фрагмент ацетилена. Поскольку кислотность водорода, соединенного с *sp*-атомом углерода, выше, чем пропаргильного атома водорода, можно сделать вывод, что замещение проходит с участием именно ацетиленового атома углерода. Таким образом, образуется ацеталь A:



Вещество F ($\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{BrO}$) образуется при взаимодействии 1,3-диена E с соединением B, образующимся при обработке A, содержащего тройную связь $\text{C}\equiv\text{C}$, кислотой. Логично предположить, что взаимодействие E с B – реакция Дильса–Альдера. Тогда B имеет формулу $\text{C}_4\text{H}_3\text{BrO}$, то есть стадия $\text{A}\rightarrow\text{B}$ является снятием альдольной защиты с образованием альдегида, активирующего тройную связь для реакции Дильса–Альдера:

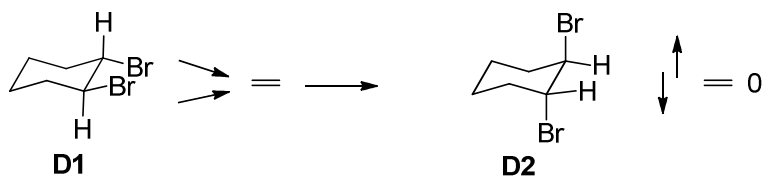


Соединение **X** образуется из **I** с элиминированием 4 молей вещества **Y**. Сравнение формул **I** и **X** (разница составляет 8 атомов углерода и 16 водорода) показывает, что **Y** – C_2H_4 . С учетом структуры **F** можно предположить, что отщепление C_2H_4 – реакция, обратная реакции Дильса–Альдера. Тогда **I** – производное тетрабензопорфирина, содержащее вместо бензольного кольца бициклический фрагмент, присутствующий в **F**. Отсюда можно сделать вывод, что взаимодействие **F** с аммиаком приводит к образованию производного пиррола **G** в результате протекания реакций нуклеофильного замещения и конденсации по карбонильной группе. Стадия **G**→**H** – конденсация, ведущая к циклизации четырех молекул **G** с отщеплением 4 молекул воды. Продукт **H** отличается от **I** тем, что содержит на 6 атомов водорода больше, которые удаляются при окислении реагентом DDQ (2,3-дихлоро-5,6-дициано-1,4-бензохинон).



3. По схеме для образования 1 моля **I** (622 г) требуется 4 моля пропаргилбромида ($4 \times 119 = 476$ г). Однако выход **I** из пропаргилбромида составляет $0.32 \times 0.74 \times 0.55 \times 0.44 = 0.057$ или 5.7%. То есть из 476 г пропаргилбромида образуется $622 \times 0.057 = 35.5$ г **I**. Следовательно, для получения 1 г **I** требуется 13.4 г пропаргилбромида. (За правильный ответ принимается также расчет до целых: 6 %, $622 \times 0.06 = 37$ г **I**; 13 г пропаргилбромида)

4. *транс*-1,2-Дибромциклогексан может существовать в виде диаксиального и диэкваториального конформеров. Диэкваториальный конформер имеет значительный дипольный момент, образующийся в результате сложения дипольных моментов связей C–Br. Напротив, для диаксиального конформера такое сложение приведет к практически нулевому дипольному моменту. Поэтому в полярных растворителях *транс*-1,2-дибромциклогексан существует преимущественно в виде диэкваториального конформера **D1**, а в неполярных – в виде диаксиального конформера **D2**.



Система оценивания

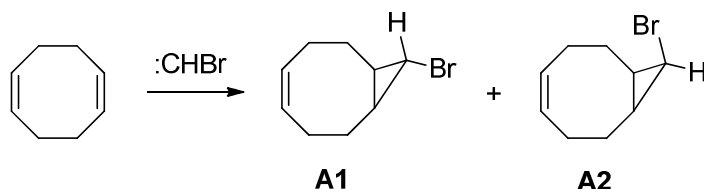
1. Указание вещества, в котором содержится фрагмент порфирина – 1 балл.

2. 10 структурных формул, по 2 балла за каждую. Всего 20 баллов.
3. Расчет требуемого количества пропаргилбромида – 2 балла.
4. Два конформера по 1 баллу. Всего 2 балла.

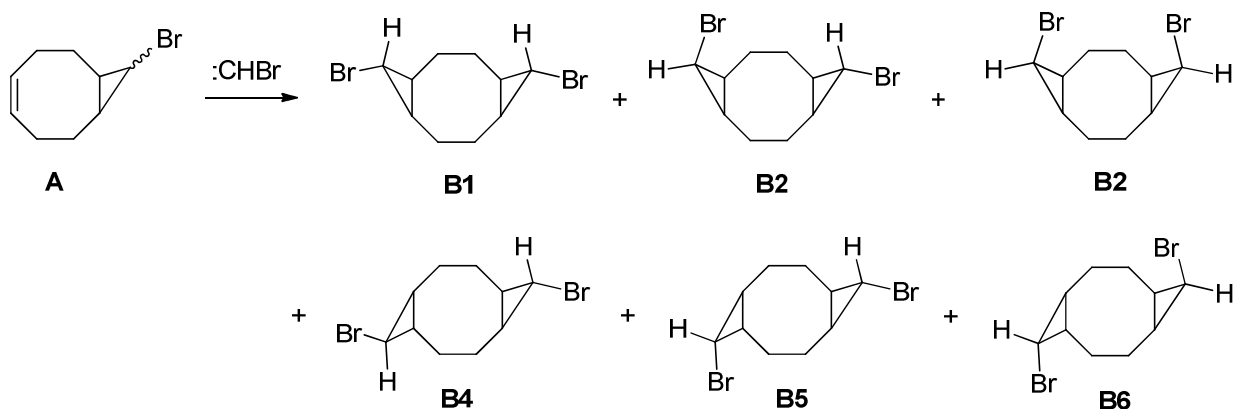
ИТОГО 25 баллов

Задача 2 (М. Д. Решетова)

1-2. Бромистый метилен при действии основания образует бромкарбен $:\text{CHBr}$, который присоединяется к двойной связи алкена с образованием бромциклопропана. В исходном соединении имеется две двойные связи $\text{C}=\text{C}$, однако, согласно условию, **A** образуется при взаимодействии 1 экв. циклооктадиена с 1 экв. бромкарбена, после чего **A** реагирует со вторым эквивалентом бромкарбена. Таким образом, **A** содержит один циклопропановый фрагмент, аннелированный к 8-членному кольцу, а **B** – два трехчленных цикла. В соединении **A** атом брома может быть направлен либо в сторону 8-членного цикла (*син*-изомер), либо от него (*анти*-изомер). В последнем отсутствуют стерические затруднения, следовательно, он более стабилен и должен образовываться в большем количестве. Таким образом, **A** должен образоваться в виде смеси двух изомеров, один из которых преобладает (последнее, впрочем, не спрашивается в задании).

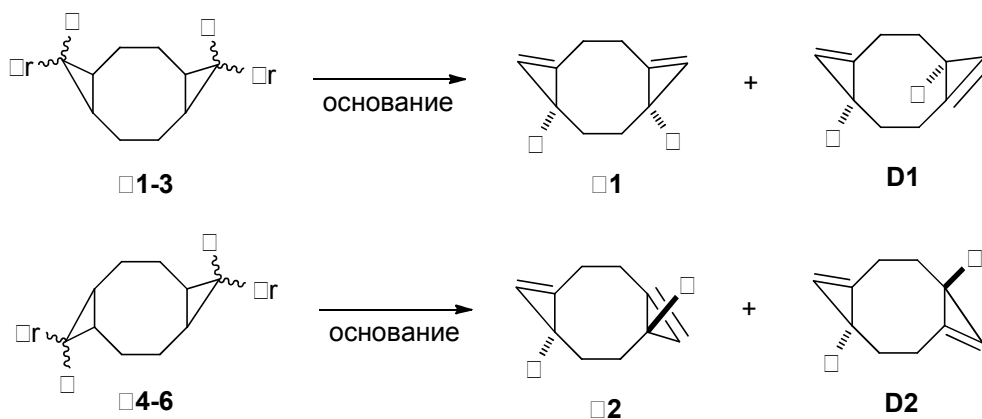


В случае соединения **B** два циклопропановых фрагмента могут находиться по одну сторону циклооктанового кольца (*цис*-изомер), либо по разные стороны (*транс*-изомер). В обоих случаях возможно три изомера: а) два атома брома могут находиться в *анти*-положении, один в *анти*-, другой в *син*-положении, либо оба в *син*-положении. Таким образом, **B** должен образовываться в виде смеси 6 изомеров, хотя вклад некоторых из них должен быть очень мал.



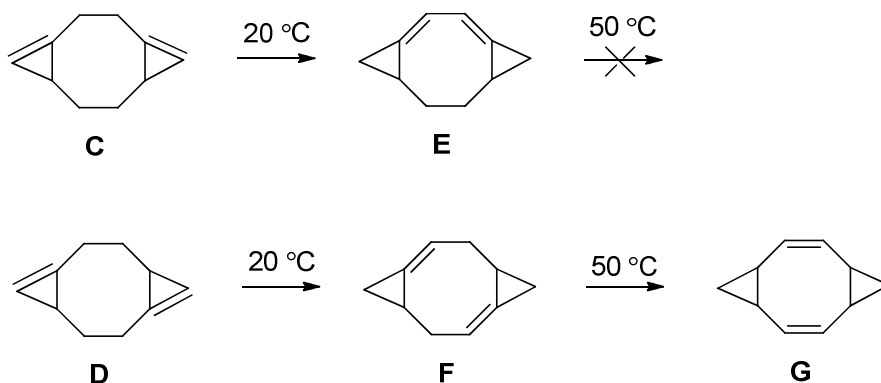
Поскольку соединения **C-G** могут реагировать с 4 эквивалентами брома, но только с 1.33 эквивалентами KMnO_4 , можно сделать вывод, что в каждом из этих соединений присутствует две связи $\text{C}=\text{C}$ (1.33 экв. KMnO_4) и два трехчленных цикла (4 экв. Br_2). Значит, при действии основания на **B** происходит элиминирование HBr с образованием двух двойных связей $\text{C}=\text{C}$.

Из условия задачи понятно, что **C** и **D** изомеры, но не стереоизомеры. Учитывая структуры продуктов **B**, можно сделать вывод, что они различаются положением двойной связи. При этом из *цис*-изомеров **B1-B3** образуются *цис*-изомер **C** и *цис*-изомер **D**, а из *транс*-изомеров **B4-B6** – соответственно, *транс*-**C** и *транс*-**D**. Итак, соединения **C** и **D** образуются в виде смеси двух изомеров.

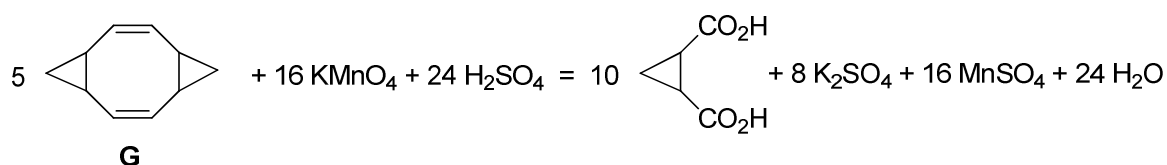


Циклопропены малоустойчивы из-за больших угловых напряжений (угол при связи $\text{C}=\text{C}$ должен быть 120° , а в циклопропене он составляет примерно 60°), поэтому неудивительно, что они образуются только при пониженных температурах, а уже при комнатной температуре легко изомеризируются со сдвигом связи $\text{C}=\text{C}$. Дальнейшее нагревание приводит к последующей изомеризации одного из изомеров, в то время как второй изомер остается неизменным. С учетом этого можно определить структуры каждого изомера. При изомеризации **C** возможен только один сдвиг двойных связей с образованием относительно стабильно сопряженного 1,3-диена. Следовательно, это

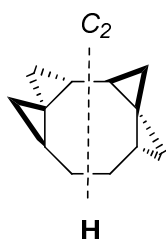
соединение **Е**. Напротив, при изомеризации **Д** сперва образуется аналогичная система с двумя фрагментами алкилиденциклопропана (**Ф**), которая при дальнейшем нагревании изомеризуется далее, поскольку в алкилиденциклопропане один из атомов углерода при двойной связи также имеет заместители, расположенные под углом примерно 60° , что дестабилизирует молекулу. Сдвиг $C=C$ связей приводит к более стабильному соединению, в котором присутствуют циклопропаны с sp^3 -углеродными атомами, сопряженные с двойными связями $C=C$. Поскольку **Е**, **Ф** и **Г** также могут иметь *цис*- и *транс*-расположение трехчленных циклов, аннелированных к центральному кольцу, эти соединения также должны образовываться в виде двух изомеров (считая, что на каждой стадии выделяются все изомеры, а перед тем, как начать новую реакцию, изомеры не разделяются).



3.



4. Поскольку продуктом реакции **Е** с диазометаном является углеводород, это реакция циклопропанирования (протекает с отщеплением азота), наличие оси симметрии 2-го порядка показывает, что циклопропанируются обе связи $C=C$. Наконец, наличие именно оси, а не плоскости симметрии говорит нам, что два исходных циклопропановых фрагмента расположены в **Н** *транс* друг относительно друга. Образующиеся на этой стадии циклопропаны могут находиться только в *транс*-положении относительно соседнего с ними циклопропана. Итак, **Н** имеет следующую формулу:



Система оценивания

1. 7 структурных формул соединений **A – G** без стереохимии, по 2 балла за каждую. Всего 14 баллов.

2. 7 ответов про число стереоизомеров **A – G**, по 1 баллу. Всего 7 баллов.

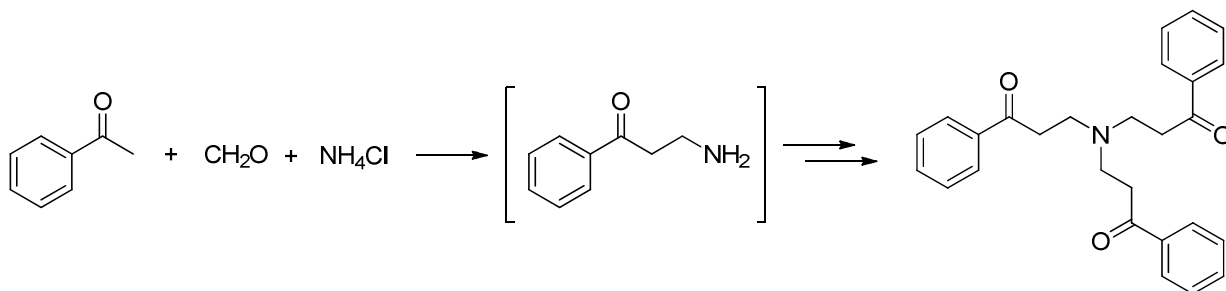
3. Уравнение реакции – 2 балла.

4. Структурная формула **H** – 2 балла.

ИТОГО 25 баллов

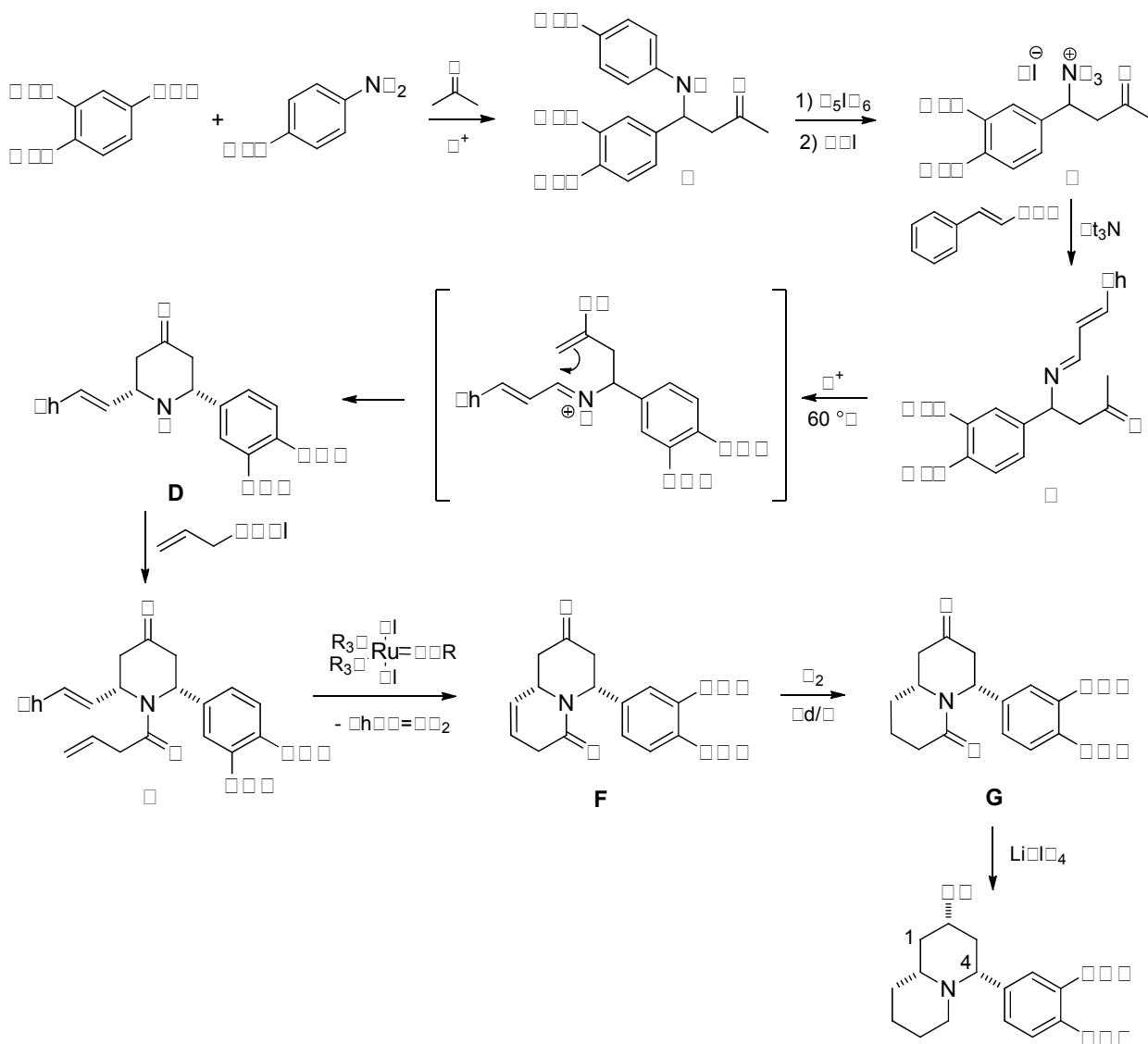
Задача 3 (И. В. Трушков)

1. Из условия задачи можно сделать вывод, что реакция Манниха последовательно приводила к образованию первичного, вторичного и, наконец, третичного амина. Учитывая приведенную схему реакции, можно написать структуру продукта.

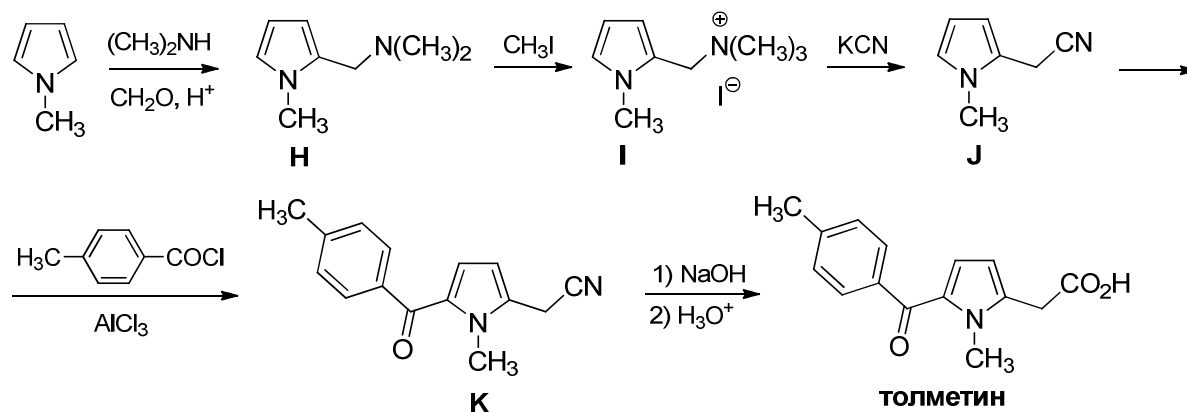


2. Первая стадия – реакция Манниха. В принципе, она может привести к образованию либо вторичного, либо третичного амина, однако из формулы соединения **B** (всего 12 атомов углерода) можно сделать вывод, что последний вариант невозможен. Приведенная структура продукта, который содержит один фрагмент ароматического альдегида, подтверждает этот вывод. Следующая стадия – окисление **A**. Соединение **B** – гидрохлорид амина с формулой $C_{12}H_{17}NO_3$, которая отличается от формулы **A** на 7 атомов углерода, 6 атомов водорода и один кислород. Отсюда можно сделать вывод, что данное окисление приводит к удалению 4-метоксифенильного заместителя с атома азота с образованием группы $-NH_2$. Рассмотрим превращение **B** \rightarrow **C**. В щелочной среде (в присутствии Et_3N) соль **B** превращается в соответствующий аминокетон, который может взаимодействовать с коричным альдегидом $PhCH=CHCHO$ разными способами. В условии сказано, что в **C** отсутствует группа CHO (нет реакции серебряного зеркала). Следовательно, именно эта

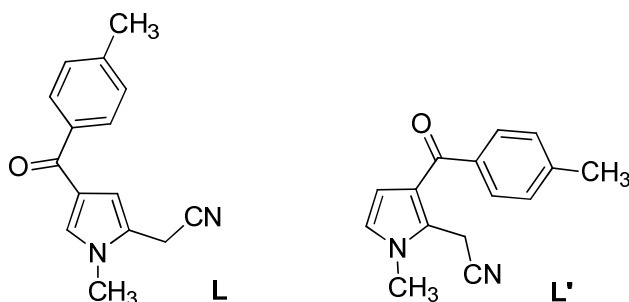
группа взаимодействует с нуклеофильным центром в **B**. Далее, **C** способен вступать в галоформную реакцию. Следовательно, в **C** присутствует группа $RC(O)CH_3$. Отсюда следует, что **C** образуется в результате образования имина при взаимодействии альдегидного фрагмента в реагенте с аминогруппой **B**. Соединение **D** – изомер **C**, в котором уже нет группы $RC(O)CH_3$. Учитывая структуру ласубина II, можно сделать вывод, что на данной стадии протекает внутримолекулярная реакция аминоалкилирования. Иначе говоря, превращение **B** в **D** – тоже реакция Манниха, но разбитая на две стадии. Заместители в пиперидиновом цикле имеют *цис*-расположение, что однозначно следует из структуры конечного продукта. Превращение **D** в **E** – реакция ацилирования аминогруппы – особых вопросов не вызывает. Следующая стадия – реакция метатезиса алкенов с образованием нового цикла. Эта реакция известна не всем, хотя она и была ранее в задачах олимпиад. Однако вывод о структуре продукта можно сделать и другим путем – идя от структуры эпимера ласубина II. Его получили восстановлением **G**, формула которого $C_{17}H_{21}NO_4$, т. е. в ходе реакции **G** не только присоединяет 4 атома водорода, но и теряет атом кислорода. Так как **E** содержит амидный фрагмент, можно предположить, что произошло восстановление амидной группы до амина. Учитывая структуру конечного продукта, положение карбонильной группы определяется однозначно. Кроме того, на этой стадии происходит восстановление кетона в спирт. Поскольку **F** образуется из **E** с отщеплением стирола (C_8H_8), формула **F** должна быть $C_{17}H_{19}NO_4$, т. е. **F** содержит двойную связь $C=C$ дополнительно к функциональным группам, имеющимся в **G**. По условию, она не сопряжена с другими функциями. Имеется только одно положение для ее расположения.



3. Первая стадия – аминоалкилирование пиррола. Электрофильное ароматическое замещение в пятичленных ароматических гетероциклах протекает по α -атому. Но знать это для ответа на данный вопрос не обязательно: место атаки однозначно определяется из приведенной в условии структуры толметина. Сравнение молекулярных формул **H** и **J**, используемых реагентов и формулы конечного продукта позволяет сделать вывод, что пиррольный цикл в ходе превращения **H** в **J** не изменяется. Вначале происходит метилирование экзоциклического атома азота с образованием соли аммония, а потом нуклеофильное замещение триметиламина цианид-ионом. Ацилирование пиррола замещенным бензоилхлоридом и гидролиз нитрильной группы завершают синтез толметина.



4. Два возможных изомерных продукта отличаются положением бензоильной группы. В обоих изомерах атомы водорода этой группы проявляются как два дублета (в результате взаимодействия атома водорода в *орто*-положении к метильной группе с атомом водорода в *орто*-положении к карбонильной группе). В ароматической области спектра отличаются атомы водорода пиррольного цикла. В изомере **L** атомы углерода, соседние с фрагментами CH, не имеют атомов углерода. Поэтому сигналы атомов водорода этих двух фрагментов проявляются как два синглета. Это удовлетворяет условию. Напротив, в изомере **L'** два фрагмента CH соединены друг с другом. Поэтому сигнал каждого из этих атомов водорода проявится в виде дублета, что не соответствует условию. Итак, ответ – **L**.



Система оценивания

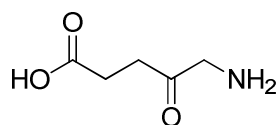
1. Структурная формула продукта **X** – 2 балла.
2. 7 структурных формул, по 2 балла за каждую. Всего 14 баллов.
3. 4 структурных формулы, по 2 балла за каждую. Всего 8 баллов.
4. Правильная структурная формула **L** – 1 балл.

ИТОГО 25 баллов

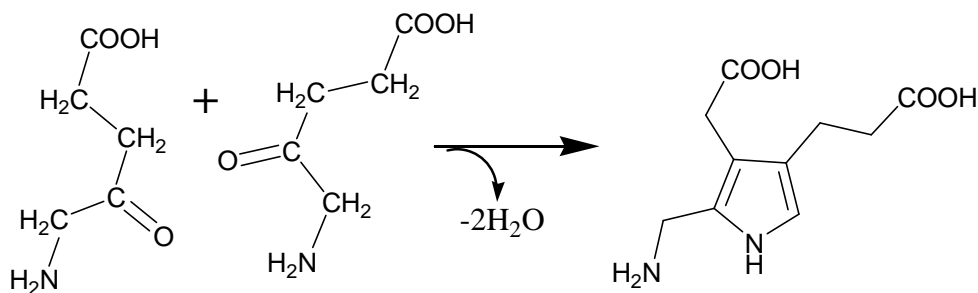
Химия и жизнь

Задача 1 (Ю. Ю. Дихтяр, А. В. Бачева)

Сначала определим структуру 5-аминолевулиновой кислоты. Из схемы реакции видно, что происходит декарбоксилирование и отщепляются остатки SCoA. Учитывая число атомов углерода в продукте, можно сделать вывод, что декарбоксилируется глицин, и полученный остаток соединяется с сукцинильным фрагментом сукцинил-SCoA. Кроме того, из названия **5АЛК** понятно, что аминогруппа находится в положении 5 по отношению к карбоксильной группе. Таким образом, формула 5-аминолевулиновой кислоты выглядит так:

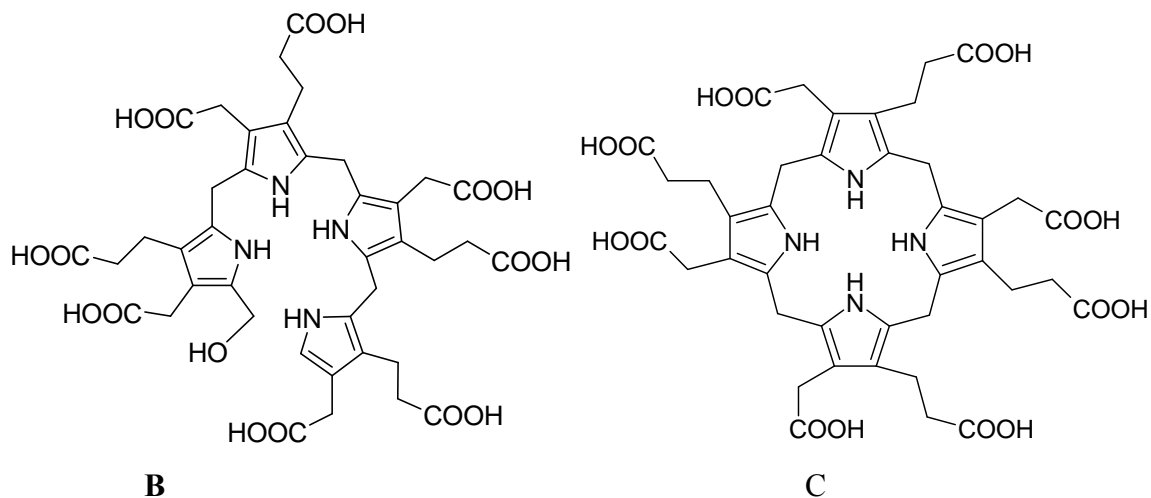


Далее требуется расшифровать структуру соединения **А**. У нас есть подсказка – данное соединение должно содержать пиррольное кольцо. Логично сделать вывод, что образование связи C–N происходит в результате взаимодействия карбонильной группы одной молекулы 5-АЛК с аминогруппой другой молекулы. Тогда образование связи C–C в цикле должно быть результатом конденсации карбонильной группы второй молекулы с метиленовой компонентой первой. Таутомеризация с образованием ароматического пиррольного цикла завершает процесс. Вариант взаимодействия карбокси- и амино- групп не годится, так как при этом пиррольного кольца не получится. Таким образом, получаем структуру **А**.

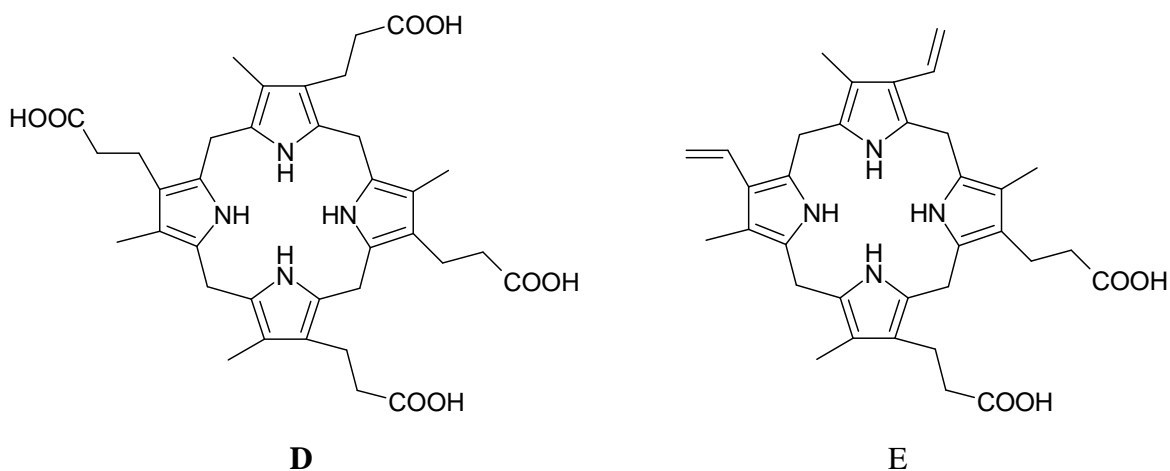


В организме человека четыре молекулы порфибилиногена конденсируются с образованием 1-гидроксиметилбилана **В**. Именно такое расположение пиррольных колец нам подсказывает конечная формула протопорфирина IX. Реакция протекает с удалением 4 аминогрупп, в то время как при конденсации должны отщепляться три. Из названия соединения (ГИДРОКСИМЕТИЛбилан) можно сделать вывод, что четвертая аминогруппа

превращается в гидроксильную. Далее происходит отщепление воды и замыкание порфиринового цикла с образованием уropпорфириногена III (C).

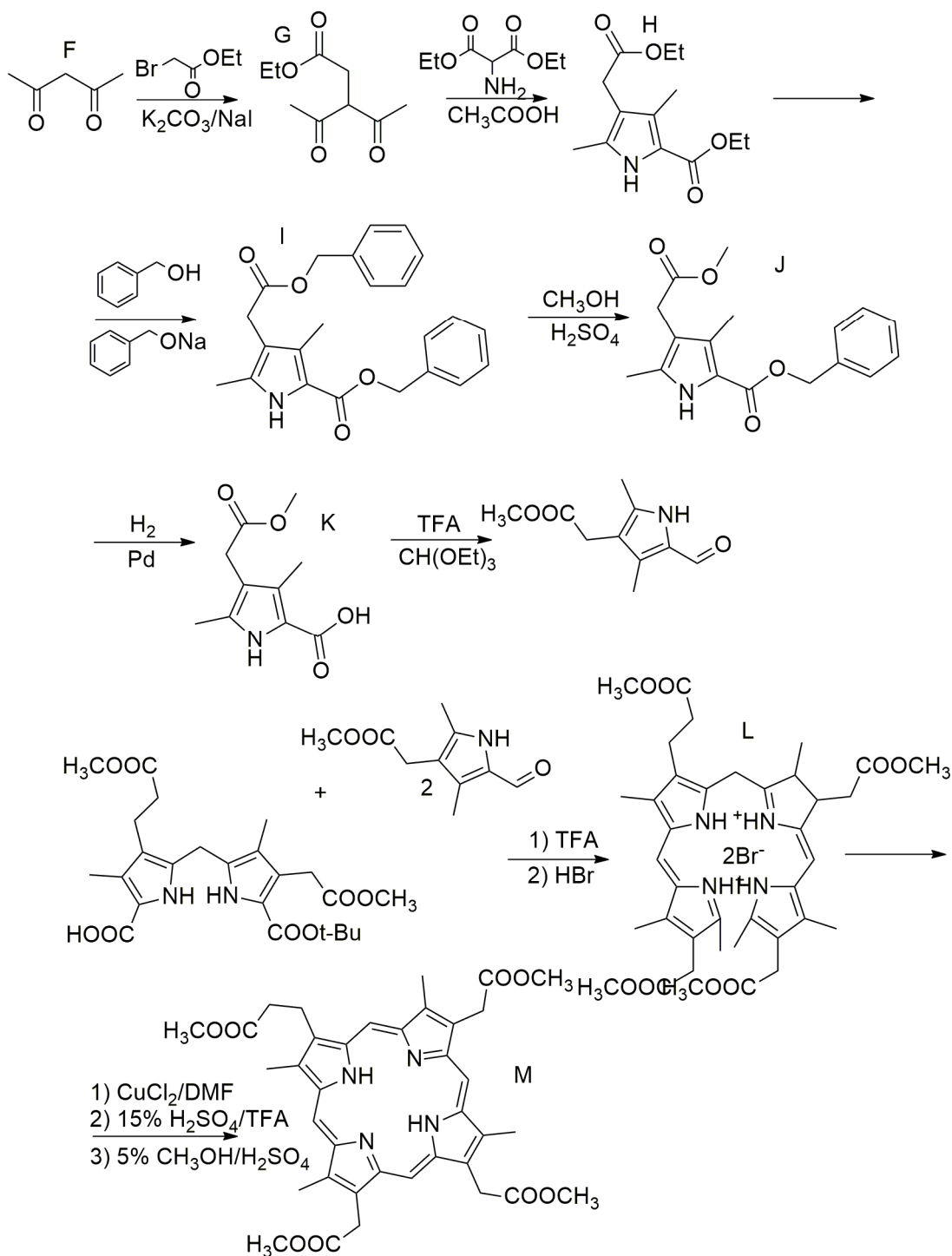


В условии сказано: «фермент, катализирующий превращение C в D, работает только с четырьмя однотипными функциональными группами». В соединении C мы видим четыре ацетатных и четыре пропионатных группы. В конечном соединении мы видим, что остаются две пропионатные группы. Отсюда следует вывод, что фермент будет работать именно с ацетатными группами. Таким образом, получаем структуру соединения D. Структуру следующего соединения можно определить из анализа структуры конечного продукта – протопорфина IX. В этом соединении присутствуют две пропионатные группы, следующие друг за другом в порфириновом цикле. Следовательно, две другие декарбоксилируются и окисляются до винильных с образованием E.



На последней стадии из одной молекулы E отщепляется шесть атомов водорода и происходит перераспределение электронной плотности с образованием наиболее стабильной сопряженной системы.

Следующую часть задания легче всего представить в виде схемы:



На первой стадии происходит алкилирование 2,4-пентандиона этиловым эфиром бромуксусной кислоты в присутствии карбоната калия и иодида натрия. Получившийся эфир конденсируется с диэтиламиномалонатом с образованием пиррольного цикла. На этой стадии аминогруппа реагирует с карбонилем, давая имин. В результате центральный атом углерода диэтиламиномалоната становится электрофильным и реагирует со второй карбонильной группой пентандиона, образуя связь С–С и замыкая пиррольное кольцо с

одновременным отщеплением одной сложноэфирной группы. Затем происходит переэтерификация двух сложноэфирных групп с образованием бензиловых эфиров. На стадии превращения **I** в **J** в присутствии метилового спирта с серной кислотой, как и указано в условии, селективно реагирует только одна из групп, давая метиловый эфир. Какая именно – можно догадаться, исходя из структуры конечного продукта этой цепочки. Далее происходит гидрогенолиз связи бензил-О с образованием соответствующей кислоты и толуола – известная реакция снятия сложноэфирной защитной группы, в которой метиловый эфир участия не принимает. Затем в присутствии трифторуксусной кислоты (TFA) происходит декарбоксилирование группы, связанной с пиррольным циклом, и под действием триэтилортоформиата вводится формильная группа, давая замещенный пиррол-2-карбальдегид.

В последней цепочке в присутствии трифторуксусной кислоты происходит одновременно снятие защитной группы (*tert*-бутилового эфира) и декарбоксилирование двух карбоксильных групп. После этого две молекулы пиррол-альдегида реагируют с декарбоксилированным дипирролом с образованием связи С-С. Получается положительно заряженное соединение, которое образует соль с анионом брома. Последняя стадия – замыкание цикла – происходит под действием хлорида меди (II) в диметилформамиде. При этом получается медный комплекс протопорфирина. Чтобы убрать ион меди, на вещество действуют 15 % серной кислотой в TFA, и при этом происходит частичный гидролиз метиловых эфиров. Чтобы снова образовались метиловые эфиры, добавляют смесь метилового спирта и серной кислоты.

3. В геме атом железа координируется четырьмя азотами порфиринового цикла и двумя кислородами воды, неизбежно находящейся в любой живой клетке. Координационное число железа в геме – 6. Проявлять флуоресцентную активность он не будет, так как гибридные молекулярные орбитали гема препятствуют этому. Ответить можно и по-другому, используя вводный текст к задаче: если бы гем проявлял флуоресцентную активность, то хирург во время операции не мог бы четко определить границу опухоли и провести ее селективное удаление.

Система оценивания

1. Структурная формула **5АЛА** – 1 балл, структуры соединений **А-Е** – по 2 балла (всего 11 баллов)
2. Структурные формулы соединений **F, G** и **M** по 1 баллу, соединений **H - L** – по 2 балла (всего 13 баллов)

3. Отсутствие флуоресценции гема – 1 балл.

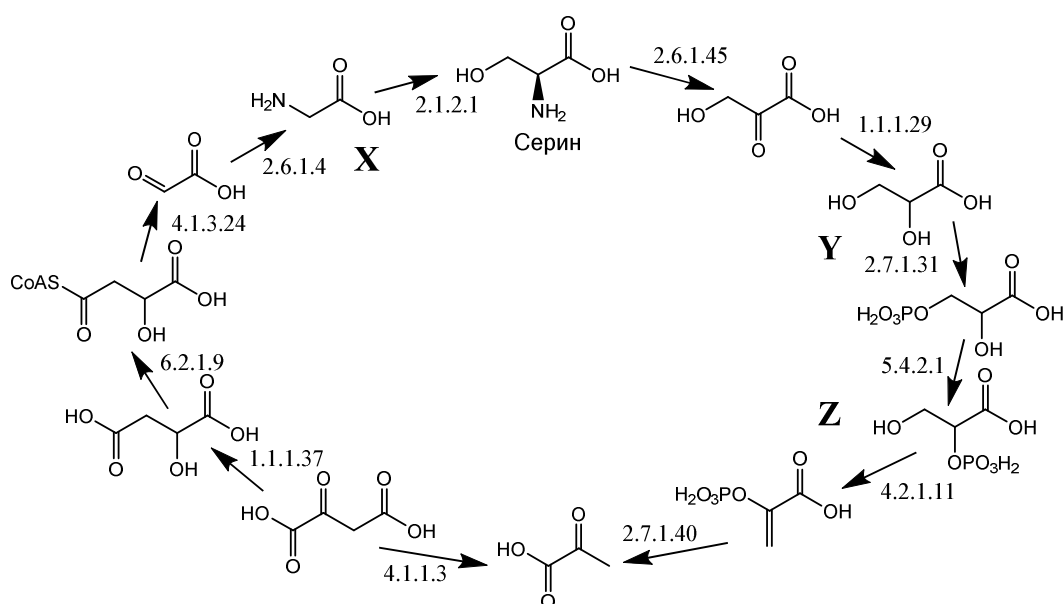
ИТОГО 25 баллов.

Задача 2 (И. А. Седов)

1. Заметим, что **X** образуется под действием фермента того же подкласса 2.6.1, что и гидроксипируват из серина. Значит, ферменты этого подкласса превращают группу CHNH_2 в группу C=O . В данном случае фермент катализирует обратный процесс, превращая глиоксилат в глицин (**X**).

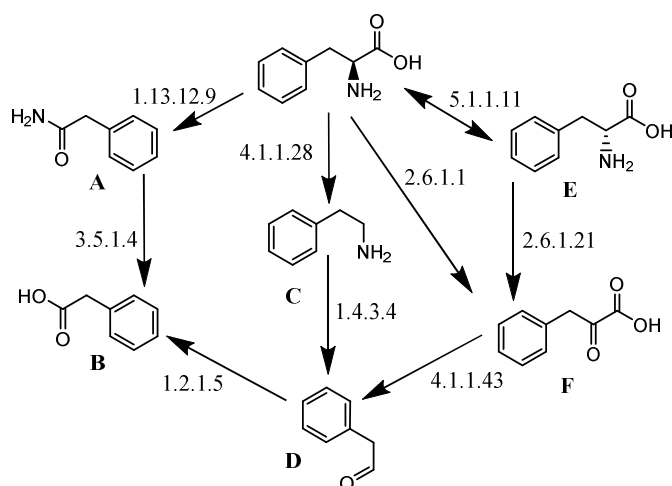
Фермент подкласса 1.1.1 на схеме восстанавливает кето-группу в спиртовую. Из этого следует, что **Y** – глицерат.

Z образуется из 3-фосфоглицерата под действием фермента класса 5, т. е. в результате изомеризации. Поскольку в следующей молекуле из цепочки превращений фосфатная группа оказывается в положении 2, следует предположить, что она поменялась местами с гидроксильной группой, т. е. **Z** – 2-фосфоглицерат. На следующем шаге фермент подкласса 4.2 вызывает отщепление воды.



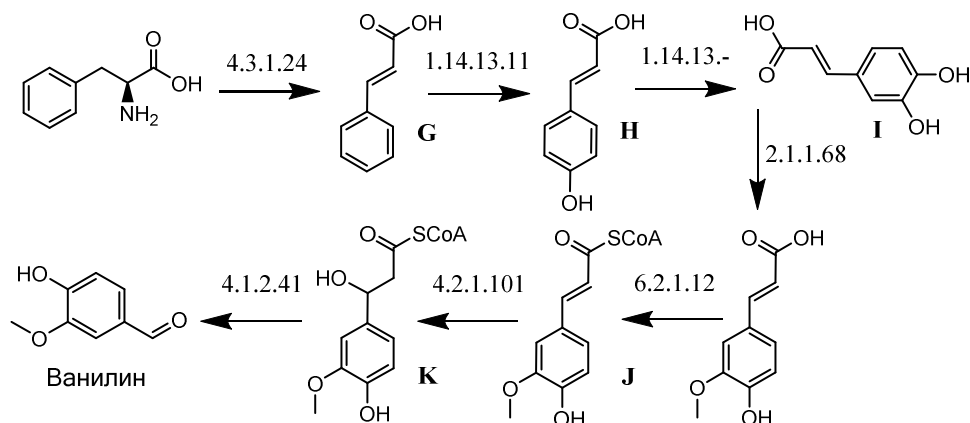
2. Сопоставляя аналогичным образом подклассы ферментов с катализируемыми ими реакциями из схемы выше, можно легко установить, что **F** – фенилпируват, **D** – фенилацетальдегид (ферменты подкласса 4.1.1 катализируют декарбоксилирование), **C** – фенилэтиламин. **E** – изомер L-фенилаланина (т. к. образуется под действием фермента класса 5), который при окислительном дезаминировании (фермент 2.6.1.21) также дает фенилпируват. Единственный возможный вариант – D-фенилаланин. **B** – фенилацетат

(образуется при окислении фенилацетальдегида ферментом класса 1). С учетом того, что **A** при гидролизе (под действием фермента класса 3) дает фенилацетат, а также того, что оно образуется при окислительном декарбоксилировании фенилаланина, можно прийти к выводу, что это нитрил или амид фенилуксусной кислоты. Однако в случае образования нитрила теряется 4 атома водорода, что должно привести к образованию 2, а не 1 молекулы воды, как указано в условии. Значит, **A** – фенилацетамид.



3. Энергии Гиббса энантимеров одинаковы при любой температуре, поэтому в равновесной смеси они всегда будут присутствовать в равных количествах. Равновесие не будет смещаться.

4. Во введении написано, что фермент подкласса 2.1.1 переносит метильную группу, поэтому **I** – 3,4-дигидроксициннамат. Поскольку фермент 1.14.16.1 вводит гидроксил в 4-положение фенилаланина, превращая его в тирозин, следует полагать, что два фермента подкласса 1.14 последовательно ввели гидроксилы в 4- и 3-положения бензольного кольца. Тогда на первом шаге произошло отщепление аммиака, что согласуется с классом фермента 4:



Ферменты подклассов 6.2.1 и 4.2.1 можно найти на первой схеме: первый присоединяет кофермент А к карбоксильной группе, а второй ускоряет реакцию отщепления (а значит, и присоединения к двойной связи) воды. В последней реакции происходит отщепление ацетил-СоА, аналогичный процесс под действием фермента подкласса 4.1 есть на первой схеме.

Источник информации: KEGG pathway database

Система оценивания

1. За каждую верную структуру 2 балла, всего 6 баллов.
2. За каждую верную структуру 1,5 балла, всего 9 баллов.
3. За верный ответ 2,5 балла.
4. За каждую верную структуру 1,5 балла, всего 7,5 баллов.

Всего 25 баллов.

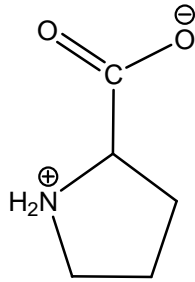
Задача 3 (А. К. Гладилин, А. В. Бачева)

1. Значение рН, при котором реализуется структура пролина с общим зарядом, равным нулю, находится посередине между ионизированной формой с зарядом +1 и ионизированной формой с зарядом -1. Изоэлектрическая точка рассчитывается как полусумма двух pK_a , то есть

$$pI = \frac{pK_a(COOH) + pK_a(NH)}{2} = \frac{1,99 + 10,96}{2} = 6,475$$

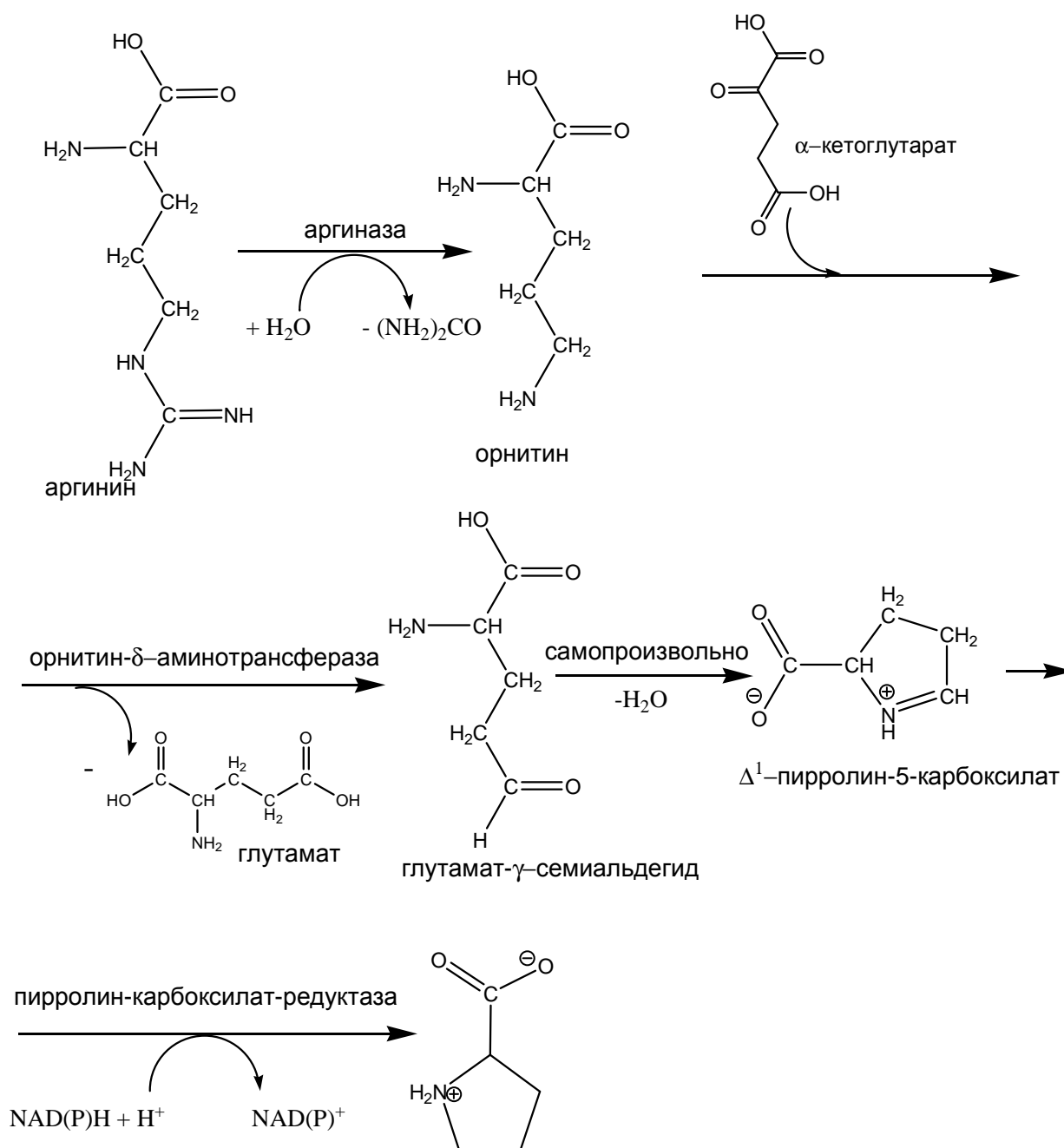
При этом значении рН обе ионизируемые группы будут заряжены, карбоксильная – отрицательно, имино-группа – положительно, и заряды скомпенсируют друг друга. Таким образом, общий заряд молекулы будет равен нулю.

Структурная формула при $\text{pH} = 6,475$



2. Поскольку боковая цепь пролина ковалентно связана с основной цепью в цикл, то в результате образуется **жесткая** структура, в которой возможны только незначительные искажения цикла.

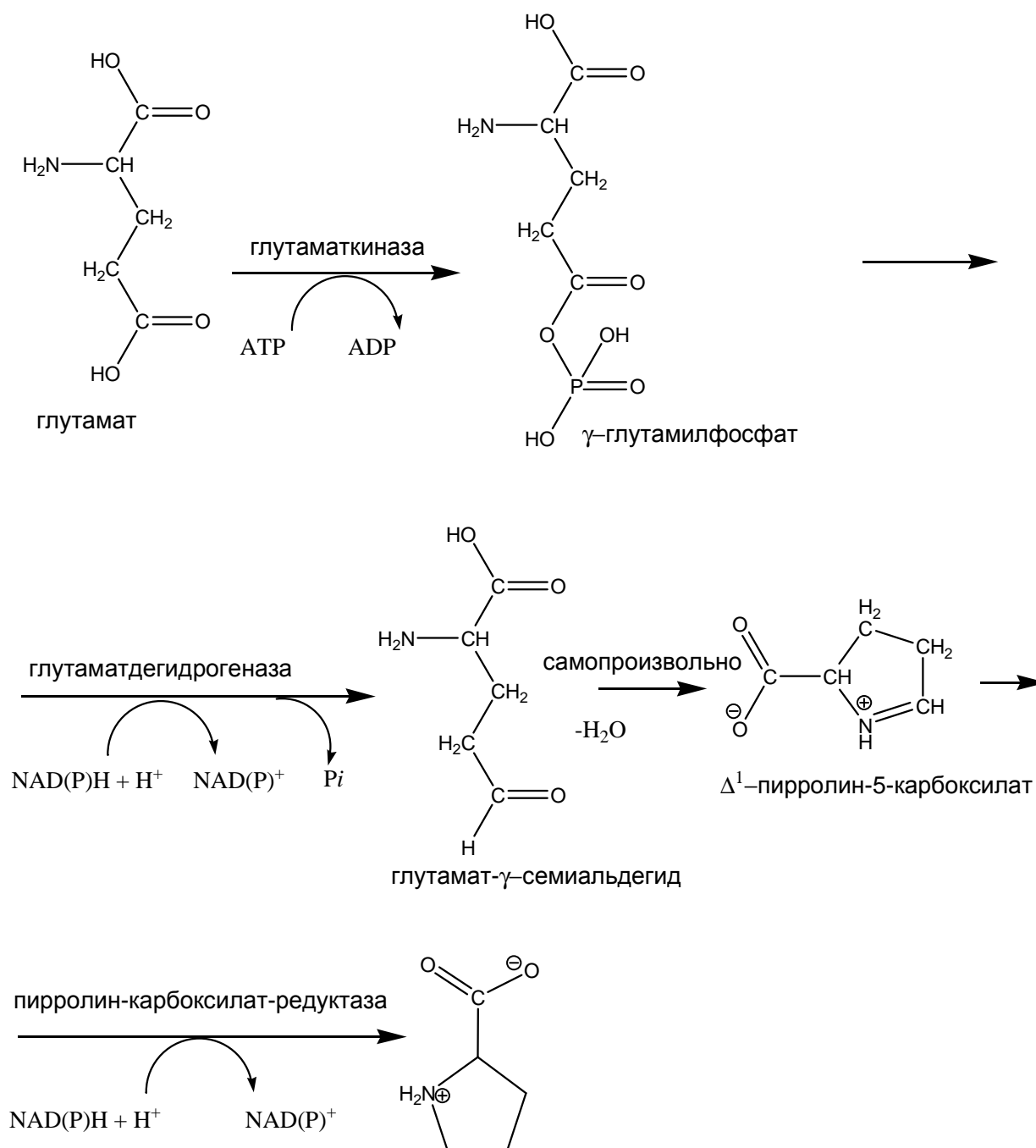
3. Схема биосинтеза пролина:



При действии фермента аргиназы на аргинин в водной среде получается орнитин и отщепляется мочеви́на. Вещество **А** – орнитин. На следующей стадии, как и было сказано в условии, происходит перенос аминогруппы с орнитина на кетоглутарат, в результате чего получается глутамат и глутамат-γ-семиальдегид (вещество **В**). Наличие рядом альдегидной и аминогруппы приводит к самопроизвольной циклизации с образованием основания Шиффа. Образуется вещество **С**, Δ¹-пирролин-5-карбоксилат. На последней стадии происходит восстановление двойной связи в веществе **С** и его превращение в пролин.

4. Для человека аргинин является незаменимой аминокислотой и должен поступать с пищей. Поскольку биосинтез аминокислоты не может зависеть от поступления пищи, то

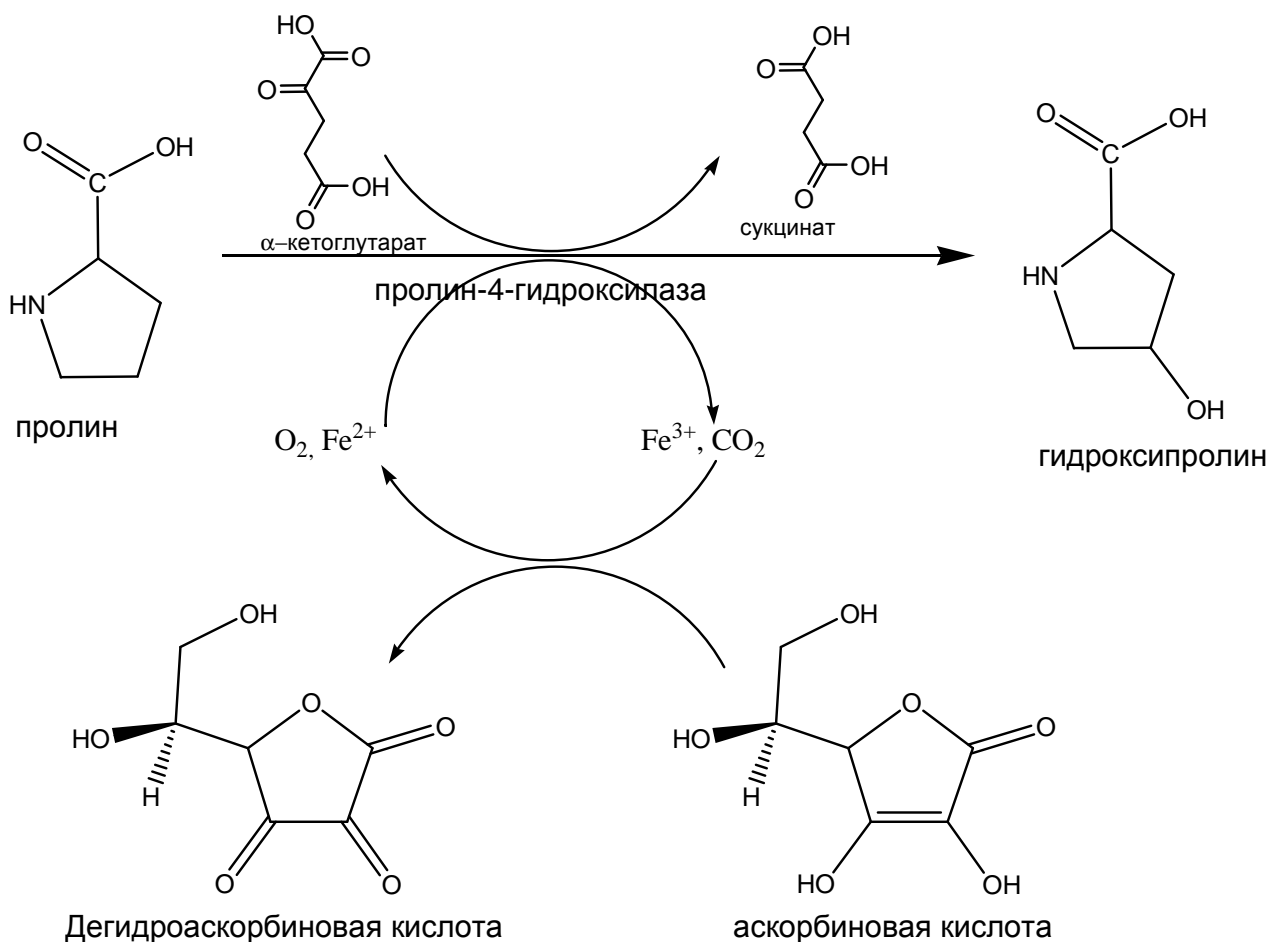
пролин синтезируется по альтернативному механизму, из глутамата:



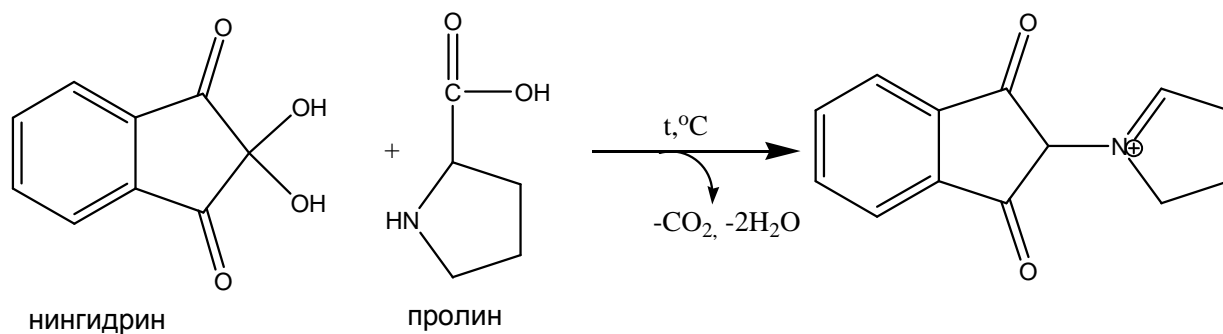
На первой стадии ATP превращается в ADP, а фосфат образует с γ -карбоксиллом смешанный ангидрид, глутамилфосфат **D**. Далее происходит разрушение ангидрида и восстановление кислотной группы до альдегидной. Получившийся глутамат-семиальдегид **E**, как и в предыдущей схеме, самопроизвольно циклизуется, с образованием основания Шиффа. Образуется вещество **F**, Δ^1 -пирролин-5-карбоксилат. На последней стадии происходит восстановление двойной связи в веществе **F** и его превращение в пролин.

5. Посчитаем атомы кислорода. На входе есть два кислорода из O_2 . Кето-глутарат потерял

CO_2 , но получилась дикарбоновая кислота, значит один из кислородов пошел на окисление карбонильной группы до карбоксильной. Соответственно, для модификации пролина остался один атом кислорода, который входит в виде OH - группы (двухэлектронный процесс). Далее, железо восстанавливается, а процесс двухэлектронный, отсюда получаем формулу окисленной L-аскорбиновой кислоты.



6. При взаимодействии нингидрина с пролином получается следующая структура:



При нагревании пролин реагирует атомом азота по атому углерода с двумя гидроксильными группами. При этом получается еще CO_2 и две молекулы H_2O .

7. В модифицированном пролине, гидроксипролине (вещество **Н**) присутствует

гидроксильная группа, которая может образовывать водородные связи с гидроксильными группами, присутствующими в других цепях коллагена.

Система оценивания

1. 2 балла.
2. 1 балл.
3. 3 структуры по 2 балла. Итого 6 баллов.
4. 3 структуры по 2 балла. Итого 6 баллов.
5. 3 структуры по 2 балла. Итого 6 баллов.
6. 1 структура, 2 балла
7. 2 балла.

Итого 25 баллов

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ ТУР

ЗАДАНИЯ

ДЕВЯТЫЙ КЛАСС

Для обеспечения процессов жизнедеятельности растений, животных и человека большое значение имеет рН воды, почвы. Напомним, что $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$, где $[\text{H}^+]$ – равновесная концентрация ионов водорода, которая в водном растворе связана с концентрацией гидроксид-ионов следующим образом: $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w = 10^{-14}$; в нейтральной среде $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ М и $\text{pH} = 7$, в кислой – $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ и $\text{pH} < 7$, в щелочной – $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ и $\text{pH} > 7$. В зависимости от рН почвы на ней будут расти различные виды растений, что учитывается агрономами при посадках сельскохозяйственных культур. При этом почвы могут подщелачиваться или подкисляться специальными удобрениями. Кровь человека также имеет определенное значение рН.

Величина рН, а также способность воды или почвы поддерживать постоянное значение рН при изменении внешних условий определяются таким параметром, как общая щелочность. Общая щелочность воды определяется суммой содержащихся в ней анионов OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} . Поэтому необходимо уметь определять наличие и концентрацию этих анионов в водах разного типа.

Теоретические вопросы

1. Объясните, почему присутствие в растворе ионов HCO_3^- и CO_3^{2-} обуславливает щелочную реакцию среды? Приведите уравнения реакций, подтверждающие Ваш ответ.
2. Почему раствор, содержащий анионы HCO_3^- и CO_3^{2-} , сохраняет примерно постоянное значение pH при добавлении в него небольших количеств сильной кислоты или сильного основания? Ответ проиллюстрируйте соответствующими уравнениями реакций.
3. Напишите уравнения реакций (в молекулярном и сокращенном молекулярно-ионном виде), протекающих при титровании соляной кислотой с метиловым оранжевым и фенолфталеином следующих соединений: NaOH , Na_2CO_3 и NaHCO_3 .

Эксперимент

В данной работе Вам предлагается определить общую щёлочность образца воды. Используя имеющиеся на столе реактивы и оборудование, проанализируйте выданный Вам образец воды и определите его щелочность, качественный состав и концентрацию анионов (моль/л) с точностью до 0.001 моль/л. Результаты занесите в колонку «Полученное значение» таблицы 1, которая вклеена в Ваш рабочий журнал. В ячейке, соответствующей отсутствующему компоненту, поставьте прочерк.

Установление состава смесей указанных ионов основано на титровании соляной кислотой с двумя индикаторами – метиловым оранжевым и фенолфталеином.

Области перехода кислотно-основных индикаторов

Индикатор	pH															
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
Метиловый оранжевый	красная			3,0–4,4 оран- жевая		желтая										
Фенолфталеин	бесцветная								8,1–9,8		розовая					

Реактивы: 0,10 М HCl , растворы индикаторов в капельницах: метиловый оранжевый, фенолфталеин.

Оборудование: пипетка Мора (10 мл), бюретка (25 мл), воронка для бюретки, конические колбы для титрования (100 мл) – 3 шт.

Методика выполнения титрования

Бюретку заполняем раствором кислоты. Из склянки с анализируемым образцом воды отбираем аликвоту 10 мл и переносим в колбу для титрования. Добавляем индикатор фенолфталеин, 2–3 капли (раствор должен быть светло-розовым) и титруем до обесцвечивания раствора. Записываем объем кислоты (V_1), израсходованный на титрование с индикатором фенолфталеином. В этот же раствор добавляем индикатор метиловый оранжевый, 2–3 капли и продолжаем титровать. Титруем до изменения окраски раствора от желтой к оранжевой. Записываем объем кислоты (V_2), израсходованный на титрование с индикатором метиловым оранжевым. Повторяем всю процедуру до получения трех сходящихся результатов, которые усредняем.

Расчет результатов титрования

По результатам титрования определяем щелочность раствора и содержание каждого из компонентов.

Расчет общей щелочности воды (A) проводят по формуле:

$$A = (V_1 + V_2) \cdot C(\text{HCl}) / V_{\text{п}} \text{ (моль/л)},$$

где

V_1 – объем кислоты, израсходованный на титрование с фенолфталеином, мл

V_2 – объем кислоты, израсходованный на титрование с метиловым оранжевым, мл

$C(\text{HCl})$ – концентрация кислоты, моль/л

$V_{\text{п}}$ – объем пипетки, 10 мл

При титровании могут реализоваться три различные ситуации: $V_1 = V_2$, $V_1 < V_2$ и $V_1 > V_2$. В зависимости от этого, расчет количественного содержания компонентов раствора проводят по следующим формулам:

1. Если $V_1 = V_2$, то в воде содержится только CO_3^{2-}

$$C(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V_1}{V_{\text{п}}} \text{ (моль/л)},$$

где

$C(\text{CO}_3^{2-})$ – концентрация карбонат-ионов в анализируемом растворе, моль/л

$C(\text{HCl})$ – концентрация кислоты, моль/л

V_1 – объем кислоты, израсходованный на титрование с индикатором фенолфталеином, мл

$V_{\text{п}}$ – объем пипетки, 10 мл

2. Если $V_1 < V_2$, то в воде находятся CO_3^{2-} и HCO_3^- .

При этом для расчета концентрации карбонат-ионов используется формула, аналогичная случаю 1. Концентрацию гидрокарбонат-ионов можно рассчитать по следующей формуле:

$$C(\text{HCO}_3^-) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot (V_2 - V_1)}{V_{\text{п}}} \text{ (моль/л),}$$

где

$C(\text{HCO}_3^-)$ – концентрация гидрокарбонат-ионов в анализируемом растворе, моль/л

$C(\text{HCl})$ – концентрация кислоты, моль/л

V_1 – объем кислоты, израсходованный на титрование с индикатором фенолфталеином, мл

V_2 – объем кислоты, израсходованный на титрование с индикатором метиловым оранжевым, мл

$V_{\text{п}}$ – объем пипетки, 10 мл

3. Если $V_1 > V_2$, то в воде находятся CO_3^{2-} и OH^- .

При этом для расчета концентрации карбонат-ионов используется формула, аналогичная случаю 1. Концентрацию гидроксид-ионов можно рассчитать по следующей формуле:

$$C(\text{OH}^-) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot (V_1 - V_2)}{V_{\text{п}}} \text{ (моль/л),}$$

где

$C(\text{OH}^-)$ – концентрация гидроксид-ионов в анализируемом растворе, моль/л

$C(\text{HCl})$ – концентрация кислоты, моль/л

V_1 – объем кислоты, израсходованный на титрование с индикатором фенолфталеином, мл

V_2 – объем кислоты, израсходованный на титрование с индикатором метиловым оранжевым, мл

$V_{\text{п}}$ – объем пипетки, 10 мл

ДЕСЯТЫЙ КЛАСС

В результате проведения спелеологической экспедиции глубоко в пещере ученые обнаружили странную, по-видимому, давно заброшенную, лабораторию. При исследовании предметов, находящихся внутри лаборатории была найдена таблица, в которой каждой букве алфавита была сопоставлена формула химического соединения. Также на столе стоял штатив с серией пронумерованных плотно закрытых пробирок с растворами. Ученые-спелеологи поняли, что перед ними не что иное, как «химический шифр» и в последовательности пробирок с растворами зашифровано некое кодовое слово, и чтобы его расшифровать, нужно только узнать, раствор какого соединения находится в каждой из пробирок.

Вам предлагается помочь ученым в решении этой задачи. Для этого с использованием имеющихся в Вашем распоряжении реактивов и оборудования установите, раствор какого соединения находится в каждой из пробирок перед Вами.

Прежде чем начать эксперимент, заполните таблицы 1 и 2 (бланки для заполнения лежат отдельно на Вашем рабочем месте):

Таблица 1. Продукты взаимодействия катионов с добавляемыми анионами

Катионы	Добавляемые анионы	
	$\text{Na}_2\text{S} (\text{S}^{2-})$	$\text{NaOH} (\text{OH}^-)$
H^+		
NH_4^+		
Na^+		
Mg^{2+}		
Cd^{2+}		
Cu^{2+}		
Zn^{2+}		
Co^{2+}		
Ni^{2+}		
Al^{3+}		
Fe^{3+}		

Таблица 2. Продукты взаимодействия анионов с добавляемыми катионами

Добавляемые катионы	Анионы		
	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (Ba^{2+})			
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Pb^{2+})			

В каждой клетке таблицы 1 запишите формулу и характерные признаки (цвет, запах) осадка (\downarrow) или газа (\uparrow). В каждой клетке таблицы 2 – формулу и цвет осадка (\downarrow). Если реакции или видимых изменений нет, поставьте прочерк.

Затем начинайте выполнение эксперимента, кратко записывая в клетки таблицы 3 (бланк которой Вы также можете найти на рабочем месте) наблюдаемые явления, например:

- выделяется осадок (\downarrow) такого-то цвета,
- выделение пузырьков газа (\uparrow), такого-то запаха,
- изменение цвета раствора,
- ничего не наблюдается ($-$)....

Таблица 3

№ пробирки	Добавленные реагенты				Идентифицированное вещество			Буква**
	На катион		На анион		Катион*	Анион*	Формула вещества	
	Na_2S (S^{2-})	NaOH (OH^-)	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (Ba^{2+})	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Pb^{2+})				
1								
2								
3								
4								
5								
6								
7								

* обнаружение каждого катиона или аниона обоснуйте письменно в рабочем журнале

** буква определяется, исходя из таблицы 4 для дешифровки:

Таблица 4

	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-
H^+	А	Б	В
NH_4^+	Г	Д	Е
Na^+	Ё	Ж	З
Mg^{2+}	И	Й	К
Cd^{2+}	Л	М	Н
Cu^{2+}	О	П	Р
Zn^{2+}	С	Т	У
Co^{2+}	Ф	Х	Ц
Ni^{2+}	Ч	Ш	Щ
Al^{3+}	Ъ	Ы	Ь
Fe^{3+}	Э	Ю	Я

Запишите буквы в порядке нумерации пробирок, узнайте и запишите кодовое СЛОВО:

...

Какие анаграммы (слова, получаемые из данного путем перестановки букв), представляющие собой химические термины (названия соединений, минералов и т. д.), можно составить из расшифрованного Вами кодового слова? Запишите их:

...

...

Реактивы:

NaOH , Na_2S , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, универсальная индикаторная бумага

Оборудование:

Штатив для пробирок, чистые пробирки, водяная баня

ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС

В десяти пронумерованных пробирках находятся следующие вещества: бензойная кислота, *транс*-3-фенилпропеновая кислота, 2-аминобензойная кислота, 2-гидроксибензойная кислота, *цис*-бутендиовая кислота (*цис*-этилендикарбоновая кислота), бензамид (амид бензойной кислоты), 1,4-дигидроксибензол, 2-аминофенол, 1,2-диаминобензол (*о*-фенилендиамин) и *транс*-дифенилэтилен.

Задание:

1. Ответьте на следующие вопросы:

- а) Изобразите структурные формулы всех определяемых веществ.
 - б) Какие из определяемых веществ имеют тривиальные названия? Приведите эти названия.
 - в) Какие из данных карбоновых кислот наиболее сильные, какие наиболее слабые? Ответ поясните.
2. Предложите план определения указанных веществ с использованием только тех реактивов, которые имеются на рабочем столе.
3. Используя находящиеся на столе реактивы и оборудование, определите вещества в пробирках. Опишите ход определения. Напишите уравнения реакций, на основании которых произведено определение каждого вещества.

Реактивы: дистиллированная вода, 10 % водные растворы NaOH, NaHCO₃, HCl, 1 % водный раствор KMnO₄, 2 % раствор брома в воде.

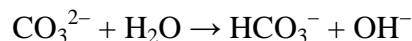
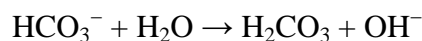
Оборудование: штатив с пробирками (10 шт.), капельницы с растворами реактивов (6 шт.), шпатель, водяная баня.

РЕШЕНИЯ

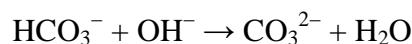
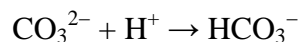
ДЕВЯТЫЙ КЛАСС (О.Л. Саморукова, В.В. Апяри)

Ответы на теоретические вопросы

1. Щелочная реакция среды растворов гидрокарбонатов и карбонатов обусловлена гидролизом анионов слабых кислот:

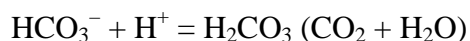
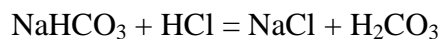
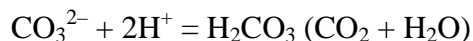
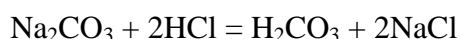
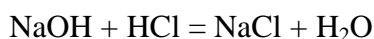


2. При добавлении к раствору, содержащему анионы HCO_3^- и CO_3^{2-} , сильной кислоты или основания протекают, соответственно, следующие реакции кислотно-основного взаимодействия:

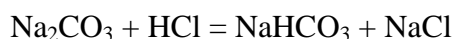
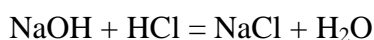


В этих реакциях ионы H^+ и OH^- , отвечающие за изменение pH раствора, расходуются (превращаются, соответственно, в более слабую кислоту или основание). Поэтому pH раствора изменяется мало.

3. Установление количественного состава смесей указанных ионов основано на титровании соляной кислотой с двумя индикаторами – метиловым оранжевым и фенолфталеином. Титрование с метиловым оранжевым протекает до воды или угольной кислоты:



Титрование с фенолфталеином протекает до воды или гидрокарбоната натрия:





Эксперимент

Ниже приведен один из возможных вариантов решения задачи для случая смеси, содержащей 0,050 М Na₂CO₃ и 0,030 М NaHCO₃:

Бюретку заполняем раствором кислоты. Отбираем 10 мл выданного раствора и переносим в колбу для титрования. Добавляем индикатор фенолфталеин 2–3 капли (наблюдаем появление розовой окраски) и титруем до обесцвечивания раствора. Записываем объем кислоты (V_1), израсходованный на титрование с индикатором фенолфталеином. В этот же раствор добавляем 2–3 капли индикатора метиловый оранжевый и продолжаем титровать до перехода окраски из желтой в оранжевую. Записываем объем кислоты (V_2), израсходованный на титрование с индикатором метиловым оранжевым. Повторяем титрование до получения трех сходящихся результатов.

Результаты титрования:

V_1 , мл:	4,9	5,0	5,1	$V_{1, \text{cp}} = 5,0$ мл
V_2 , мл:	7,8	8,1	8,1	$V_{2, \text{cp}} = 8,0$ мл

Вычислим значение общей щелочности по суммарному объему титранта, пошедшего на титрование 10 мл выданного раствора:

$$A = \frac{C(\text{HCl}) \cdot (V_1 + V_2)}{V_{\text{н}}} = \frac{0,1 \text{ М} \cdot (5,0 \text{ мл} + 8,0 \text{ мл})}{10 \text{ мл}} = 0,130 \text{ М}$$

Установим качественный состав пробы и найдем концентрации анионов:

Видим, что $V_1 < V_2$, что соответствует случаю 2 из описанных в условии, поэтому данная вода содержит карбонат- и гидрокарбонат-ионы. Произведем расчет их концентрации по соответствующим формулам:

$$C(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V_1}{V_{\text{н}}} = \frac{0,1 \text{ М} \cdot 5,0 \text{ мл}}{10 \text{ мл}} = 0,050 \text{ М}$$

$$C(\text{HCO}_3^-) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot (V_2 - V_1)}{V_{\text{н}}} = \frac{0,1 \text{ М} \cdot (8,0 \text{ мл} - 5,0 \text{ мл})}{10 \text{ мл}} = 0,030 \text{ М}$$

Система оценивания

1. За обоснованное объяснение, почему присутствие в растворе ионов HCO_3^- и CO_3^{2-} обуславливает щелочную реакцию среды – **1 балл**

За соответствующие уравнения реакций – по 0,5 балла = **1 балл**

2. За обоснованное объяснение, почему раствор, содержащий анионы HCO_3^- и CO_3^{2-} , сохраняет примерно постоянное значение рН при добавлении в него небольших количеств сильной кислоты или сильного основания – **1,5 балла**

За соответствующие уравнения реакций – по 0,5 балла = **1 балл**

3. За уравнения реакций, протекающих при титровании – по 1 баллу (за молекулярное) и по 0,5 баллов (за сокращенное молекулярно-ионное) = **7,5 баллов**

4. За расчет общей щелочности (как таковой, невзирая на погрешность) – **2 балла**

5. За определение концентраций ионов:

Критерием оценки являются абсолютные величины разности (Δ_c , моль/л) между реальными значениями концентраций анионов и величинами, полученными участником, **независимо для каждого аниона**, в соответствии со следующей таблицей:

Δ_c , моль/л	Баллы
$\leq 0,002$	18
0,002 – 0,004	17
0,004 – 0,006	16
0,006 – 0,010	12
0,010 – 0,015	8
$> 0,015$	6
Анион определен неправильно	6

Полученные по каждому аниону баллы суммируются.

ИТОГО: 50 баллов

ДЕСЯТЫЙ КЛАСС (В.В. Апяри, О.В. Архангельская)

Заполненные таблицы 1 и 2:

Таблица 1. Продукты взаимодействия катионов с добавляемыми анионами

Катионы	Добавляемые анионы	
	$\text{Na}_2\text{S} (\text{S}^{2-})$	$\text{NaOH} (\text{OH}^-)$
H^+	$\text{H}_2\text{S} \uparrow$ запах тухлых яиц	–
NH_4^+	–	$\text{NH}_3 \uparrow$ резкий запах
Na^+	–	–
Mg^{2+}	$\text{MgS} \downarrow$ бел.	$\text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow$ бел.
Cd^{2+}	$\text{CdS} \downarrow$ желт.	$\text{Cd}(\text{OH})_2 \downarrow$ бел.
Cu^{2+}	$\text{CuS} \downarrow$ черн.	$\text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow$ голуб.
Zn^{2+}	$\text{ZnS} \downarrow$ бел	$\text{Zn}(\text{OH})_2 \downarrow$ бел. раств. в изб.
Co^{2+}	$\text{CoS} \downarrow$ черн.	$\text{Co}(\text{OH})_2 \downarrow$ розов. (или синий \downarrow основных солей)
Ni^{2+}	$\text{NiS} \downarrow$ черн.	$\text{Ni}(\text{OH})_2 \downarrow$ зелен.
Al^{3+}	$\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$ бел. + $\text{H}_2\text{S} \uparrow$ запах тухлых яиц	$\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$ бел. раств. в изб.
Fe^{3+}	$\text{FeS} \downarrow$ черн. + $\text{S} \downarrow$ св.-желт.	$\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$ бурый

Таблица 2. Продукты взаимодействия анионов с добавляемыми катионами

Добавляемые катионы	Анионы		
	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 (\text{Ba}^{2+})$	$\text{BaSO}_4 \downarrow$ Бел.	–	–
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 (\text{Pb}^{2+})$	$\text{PbSO}_4 \downarrow$ Бел.	–	$\text{PbCl}_2 \downarrow$ Бел.

Ниже приведен один из возможных вариантов решения задачи:

Отольем по 1 – 2 мл растворов в чистые пробирки, добавим в каждую пробирку по несколько капель раствора Na_2S . Наблюдаем выделение газа с запахом тухлых яиц (сероводород) в пробирке № 1, осадка не наблюдается, выпадение желтого осадка в пробирке № 2, белого – в пробирках № 3, 6 и 7, черного – в пробирке № 5; в пробирке № 4 видимых изменений не наблюдается. Вывод: в пробирке № 1 – кислота, в пробирке № 2 – соль кадмия, в пробирках № 3, 6 и 7 – соли магния или цинка, в пробирке № 5 – соль меди, кобальта или никеля, в пробирке № 4 – соль аммония или натрия. Солей алюминия в наборе нет, так как их взаимодействие с сульфидом протекало бы с выпадением осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$ и выделением сероводорода вследствие необратимого гидролиза Al_2S_3 .

Отольем по 1 – 2 мл растворов № 3 – 7 в чистые пробирки, постепенно будем добавлять в каждую пробирку раствор NaOH. Наблюдаем выпадение нерастворимого в избытке щелочи белого осадка в пробирках № 3 и 6, голубого – в пробирке № 5, выпадение и последующее растворение в избытке NaOH белого осадка в пробирке № 7; в пробирке № 4 видимых изменений не наблюдается, при ее нагревании на водяной бане появляется запах аммиака, поднесенная к отверстию пробирки влажная индикаторная бумажка показывает щелочную реакцию. Вывод: в пробирках № 3 и 6 – соли магния, в пробирке № 5 – соль меди, в пробирке № 7 – соль цинка, в пробирке № 4 – соль аммония. Солей железа в наборе нет, так как взаимодействие их со щелочью приводило бы к выпадению бурого осадка гидроксида железа, чего не наблюдается.

Перейдем к обнаружению анионов. Для этого отольем по 1 – 2 мл всех растворов в чистые пробирки, добавим в каждую пробирку по несколько капель раствора $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Наблюдаем выпадение белого осадка в пробирках № 1 и 6. Вывод: в этих пробирках сульфаты.

Отольем по 1 – 2 мл растворов № 2 – 5 и 7 в чистые пробирки, добавим в каждую пробирку $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Наблюдаем выпадение белого осадка во всех пробирках, кроме пробирки № 7. Вывод: в пробирках № 2 – 5 хлориды, в пробирке № 7 – нитрат.

Заполним таблицу:

Таблица 3

№ пробирки	Добавленные реагенты				Идентифицированное вещество			Буква*
	На катион		На анион		Катион**	Анион**	Формула вещества	
	Na_2S (S^{2-})	NaOH (OH^-)	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (Ba^{2+})	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Pb^{2+})				
1	↑ запах тухлых яиц	–	↓ белый	–	H^+	SO_4^{2-}	H_2SO_4	А
2	↓ желтый	–	–	↓ белый	Cd^{2+}	Cl^-	CdCl_2	Н
3	↓ белый	↓ белый, нераств. в изб. реагента	–	↓ белый	Mg^{2+}	Cl^-	MgCl_2	К
4	–	запах аммиака при °t	–	↓ белый	NH_4^+	Cl^-	NH_4Cl	Е
5	↓ черный	↓ голубой	–	↓ белый	Cu^{2+}	Cl^-	CuCl_2	Р
6	↓ белый	↓ белый, нераств. в изб. реагента	↓ белый	–	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	MgSO_4	И
7	↓ белый	↓ белый, раств. в изб. реагента	–	–	Zn^{2+}	NO_3^-	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	Т

СЛОВО:

АНКЕРИТ

 Слова-анаграммы: *КЕРАТИН, КРЕАТИН.*

Система оценивания

1. Заполнение таблиц 1 и 2 (28 клеток по 0,5 балла) – 14 баллов
2. За указание в табл. 1 растворения осадков $Zn(OH)_2$ и $Al(OH)_3$ в избытке $NaOH$ – 2 балла
3. Идентификация (с обоснованием) катионов (по 1,5 балла за каждый) – 10,5 баллов
4. Идентификация (с обоснованием) анионов (по 1,5 балла за каждый) – 10,5 баллов
5. Идентификация веществ в пробирках (по 0,5 балла за каждое) – 3,5 балла
6. Дешифровка кодового слова (по 0,5 балла за каждую букву) – 3,5 балла
7. Слова-анаграммы: 2 слова по 3 балла – 6 баллов

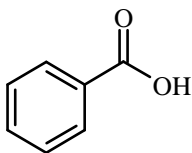
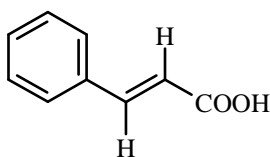
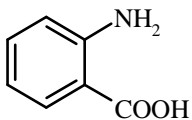
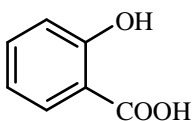
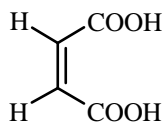
Итого: 50 баллов

ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС (В.И. Теренин)

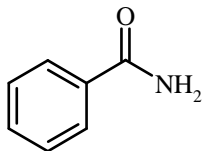
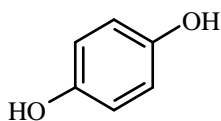
Ответы на вопросы

1 а, б)

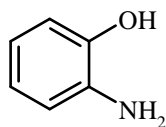
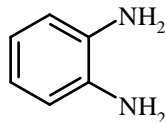
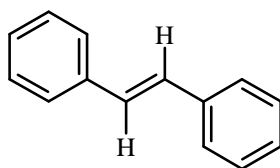
бензойная кислота

*транс*-3-фенилпропеновая кислота, **коричная кислота**2-аминобензойная кислота, **антраниловая кислота**2-гидроксибензойная кислота, **салициловая кислота***цис*-бутендиовая кислота, **малеиновая кислота**

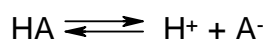
бензамид

1,4-дигидроксибензол, **гидрохинон**

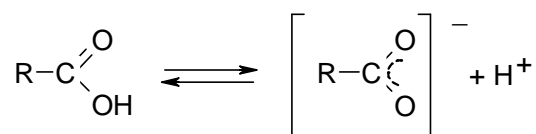
2-аминофенол

1,2-диаминобензол (*o*-фенилендиамин)*транс*-дифенилэтилен, *транс*-стильбен

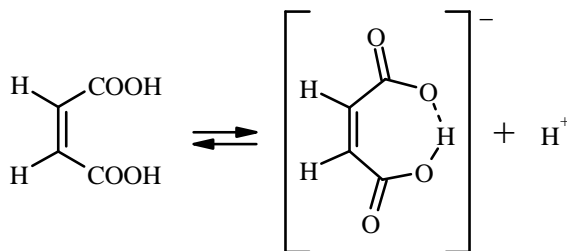
1в) Сила кислоты НА зависит в первую очередь от факторов, стабилизирующих анион А⁻ по сравнению с исходной кислотой НА.



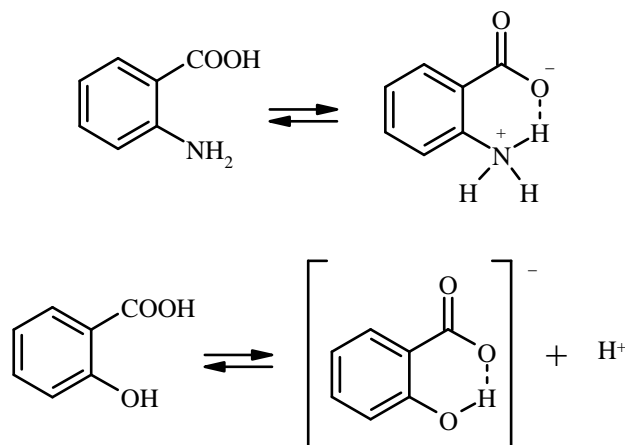
Кислотность карбоновых кислот обусловлена высокой стабильностью карбоксилат-аниона, образующегося при диссоциации кислоты.



Электроноакцепторные заместители в радикале стабилизируют карбоксилат-анион и повышают кислотность карбоновой кислоты. В двухосновной малеиновой кислоте присутствие второй карбоксильной группы, обладающей электроноакцепторным индуктивным эффектом, повышает силу кислоты ($pK_a = 1,94$). Кроме того, образующийся при диссоциации малеиновой кислоты карбоксилат-анион стабилизирован внутримолекулярной водородной связью.



Большая кислотность антраниловой ($pK_a = 2,1$) и салициловой ($pK_a = 3,01$) кислот также объясняется стабилизацией карбоксилат-аниона внутримолекулярной водородной связью.



Бензойная ($pK_a = 4,2$) и коричная ($pK_a = 4,44$) кислоты наиболее слабые кислоты в данном ряду.

Решение:

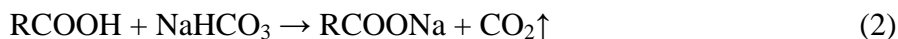
В состав предложенных для определения органических соединений входят различные функциональные группы, которые можно обнаружить с помощью различных реакций. Это карбоксильная, амидная, аминогруппа, фенольный гидроксил и двойная углерод-углеродная связь. Поэтому начать анализ следует с определения групп веществ, содержащих какую-либо функциональную группу, например, карбоксильную или аминогруппу. Рассмотрим следующий вариант:

1. Определим вещества, содержащие аминогруппу.

а) Внести в пробирку шпателем небольшое количество вещества из пробирки и добавить ~ 1 мл раствора соляной кислоты. Если вещество не содержит аминогруппу, то мы не наблюдаем его растворение в кислоте. Вещества, содержащие аминогруппу, растворяются в водном растворе соляной кислоты за счет образования четверичной аммониевой соли.



Проделав этот опыт со всеми десятью веществами, мы определим три, которые содержат основную аминогруппу: антраниловую кислоту, 2-аминофенол и 1,2-диаминобензол. Для того, чтобы обнаружить антраниловую кислоту, нужно провести качественную реакцию на карбоксильную группу с гидрокарбонатом натрия. Карбоновые кислоты, будучи более сильными кислотами, чем угольная, вытесняют углекислый газ из гидрокарбоната натрия.



б) В пробирку внести шпателем анализируемое вещество и добавить ~ 1 мл раствора гидрокарбоната натрия. В одной пробирке наблюдается выделение углекислого газа и растворение вещества. Это **антраниловая кислота**. В двух других пробирках не наблюдается изменений. Это 2-аминофенол и 1,2-диаминобензол. Для того чтобы их различить, подействуем на каждое вещество раствором щелочи. Известно, что фенолы растворяются в щелочах, но не реагируют с водным раствором гидрокарбоната натрия, так как они являются более слабыми кислотами, чем угольная кислота.

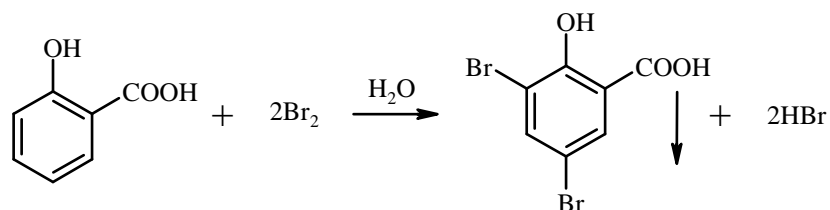


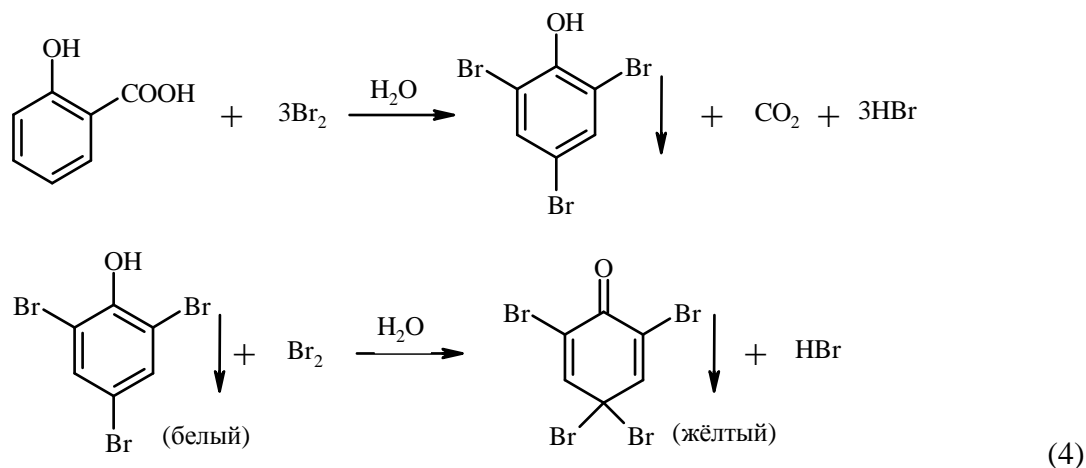
в) В пробирку внести шпателем небольшое количество вещества и добавить ~ 1 мл раствора щелочи. В одной пробирке наблюдается растворение вещества. Это **2-аминофенол**. Нерастворившееся вещество – **1,2-диаминобензол**.

2. У нас осталось семь пробирок с неопределенными веществами.

а) Для определения веществ, содержащих карбоксильную группу, сделаем с каждым веществом эксперимент, описанный в пункте 1б. В четырех пробирках наблюдается выделение углекислого газа и растворение вещества. Это бензойная, коричная, салициловая и малеиновая кислоты.

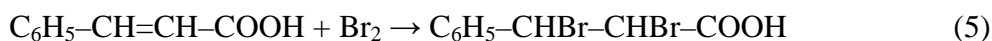
б) Для того, чтобы различить четыре карбоновые кислоты, можно провести реакцию с бромной водой. **В пробирку насыпать шпателем небольшое количество определяемого вещества, прилить ~ 1 мл воды (можно подогреть пробирку на водяной бане для лучшего растворения кислоты) и добавить 1–2 капли бромной воды.** Сделаем этот эксперимент с четырьмя кислотами. В одной пробирке наблюдается обесцвечивание брома и выпадение белого осадка. Это **салициловая кислота**. При взаимодействии салициловой кислоты с бромной водой вначале выпадает белый осадок, который в избытке брома становится желтым. Первоначально образуется 3,5-дибромсалициловая кислота. При действии избытка брома идет декарбоксилирование с последующим образованием 2,4,6-трибромфенола, а затем 2,4,4,6-тетрабромциклогекса-2,5-диенона.





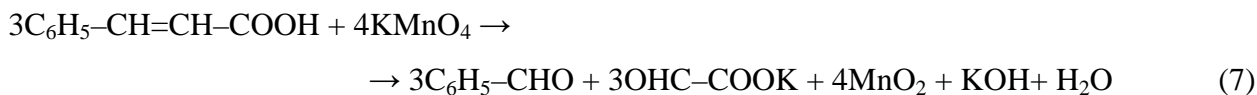
(4)

В двух пробирках наблюдается только обесцвечивание, осадок не выпадает. Это коричневая и малеиновая кислоты, которые присоединяют бром по двойной связи. Известно, что электроноакцепторные заместители при С=С связи замедляют реакции электрофильного присоединения. Нагревание значительно ускоряет реакцию.



В четвертой пробирке не происходит обесцвечивание бромной воды. Это **бензойная кислота**.

в) Помимо реакции с бромом качественной реакцией на двойную углерод-углеродную связь является реакция с нейтральным раствором перманганата калия (проба Байера). Применение обеих реакций позволяет установить наличие кратной связи в соединении. Известно, что алкены реагируют с водным раствором перманганата калия на холоду с образованием 1,2-диолов. При этом наблюдается обесцвечивание раствора и выпадение бурого осадка диоксида марганца. Если эту реакцию проводить при нагревании, то происходит полный разрыв двойной связи. Используя реакцию с перманганатом калия можно не только отделить бензойную кислоту от коричневой и малеиновой, но и различить эти кислоты. **Внести в пробирку шпателем небольшое количество определяемого вещества, прилить ~ 1 мл воды, подогреть пробирку на водяной бане, добавить несколько капель раствора перманганата калия и нагреть на водяной бане.** В одной пробирке выпадает бурый осадок диоксида марганца и ощущается запах горького миндаля. В этой пробирке была **коричневая кислота**. При окислении коричневой кислоты разрывается двойная связь и образуется бензальдегид, имеющий запах горького миндаля, который затем окисляется до бензойной кислоты. Образующаяся в реакции глиоксиловая кислота легко окисляется до щавелевой кислоты, которая в избытке перманганата калия может окисляться с разрывом С-С связи.



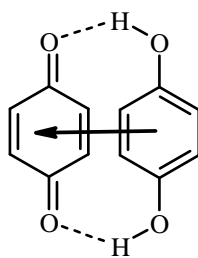
В другой пробирке наблюдается обесцвечивание перманганата калия. В этой пробирке находится **малеиновая кислота**.



В третьей пробирке добавление перманганата калия не приводит к изменению его цвета. Это еще раз подтверждает, что в этой пробирке находится бензойная кислота.

3. У нас осталось три пробирки, в которых находятся бензамид, гидрохинон и стильбен.

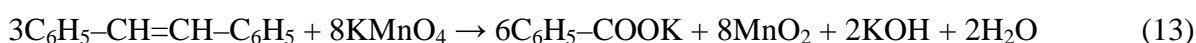
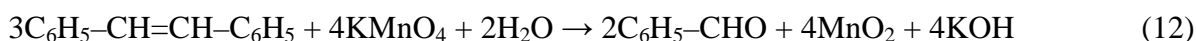
а) Для того чтобы отличить гидрохинон от бензамида и стильбена проведем реакцию этих веществ с раствором щелочи, как это описано в пункте 1в. В одной пробирке мы наблюдаем растворение твердого вещества при добавлении щелочи. Это **гидрохинон**. Подтвердить это можно реакцией гидрохинона с бромной водой (пункт 2б). При добавлении брома раствор гидрохинона сначала краснеет, при дальнейшем добавлении брома из раствора выпадает темно-зеленый кристаллический осадок хингидрона. Образующийся при окислении бензохинона с избытком исходного гидрохинона дает малорастворимый в воде хингидрон.



б) В двух оставшихся пробирках находятся бензамид и стильбен. Обнаружить амидную группу можно, если провести щелочной гидролиз амида. При нагревании амидов с водным раствором щелочи образуется соль карбоновой кислоты и выделяется аммиак, который можно идентифицировать по его резкому запаху. **В пробирку внести шпателем небольшое количество вещества и добавить ~ 1 мл раствора щелочи и нагреть ее на водяной бане.** При проведении этого опыта в одной пробирке в процессе реакции осадок растворяется и ощущается резкий запах аммиака. Это **бензамид**.



в) Во второй пробирке изменений не наблюдается. Это **транс-стильбен**. Его строение можно подтвердить качественными реакциями на С=C связь с бромной водой (пункт 2б) и водным раствором перманганата калия (пункт 2в). Поскольку стильбен не растворим в воде, эти реакции идут очень медленно. Для ускорения реакций следует нагреть пробирки на водяной бане. В первой реакции наблюдается обесцвечивание раствора за счет присоединения брома по двойной связи. Во второй реакции наблюдается выпадение бурого осадка диоксида марганца и ощущается запах горького миндаля в результате образования бензальдегида.



	HCl	NaHCO ₃	NaOH	Br ₂ + H ₂ O	KMnO ₄
Бензойная кислота	–	растворение CO ₂ ↑ реакция 2		–	–
Коричная кислота	–	растворение CO ₂ ↑ реакция 2		обесцвечивание реакция 5	бурый осадок, при нагревании запах горького миндаля реакции 7,8
Антралиловая кислота	растворение реакция 1	растворение CO ₂ ↑ реакция 2			
Салициловая кислота	–	растворение CO ₂ ↑ реакция 2		белый осадок реакция 4	
Малеиновая кислота	–	растворение CO ₂ ↑ реакция 2		обесцвечивание реакция 6	обесцвечивание, реакция 9
Бензамид	–	–	Растворение, при нагревании запах аммиака реакция 10		
Гидрохинон	–	–	растворение реакция 3		
2-Аминофенол	растворение реакция 1	–	растворение реакция 3		
1,2-диаминобензол	растворение реакция 1	–	–		
<i>транс</i> -Стильбен	–	–	–	обесцвечивание реакция 11	бурый осадок, при нагревании запах горького миндаля реакции 12,13

Система оценивания

За структурные формулы 10×0,1 = 1 балл.

За тривиальные названия 6×0,5 = 3 балла.

За определение силы кислот 2 балла.

За план определения 4 балла.

За определение каждого вещества с уравнениями реакций, подтверждающими определение, по 4 балла (без уравнений реакций половина баллов), всего 40 баллов.

Итого: 50 баллов

За нарушение правил работы в лаборатории может сниматься от одного до трех баллов.

За каждое выданное дополнительно вещество снимается один балл.