

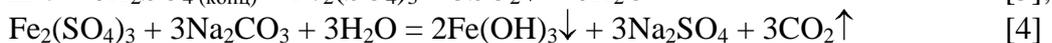
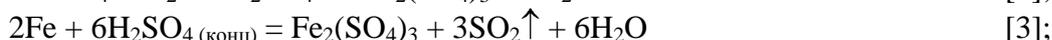
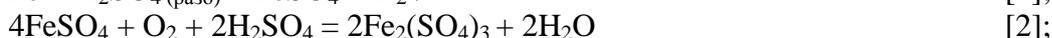
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача Н-1 (авторы А. М. Зима, В. А. Емельянов).

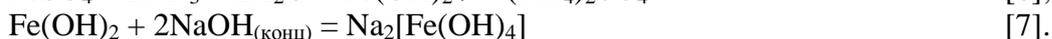
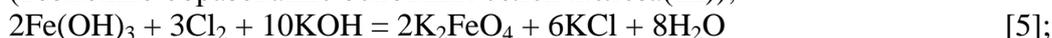
1. Физические свойства металла, его широкое распространение в природе и наличие более чем в половине мировой металлической продукции – все это позволяет однозначно утверждать, что металл **X** – это железо. Химические свойства, т.е. пассивация в концентрированной и растворение в разбавленной серной кислоте, наличие трех степеней окисления, цветовая гамма образуемых соединений и др. подтверждают сделанный выбор.

Искусство художественнойковки железа известно с древнейших времен, но наиболее высокого уровня оно достигло в Средние века. Вручную отковывались ограды, решетки, ворота, инструменты, флюгера, детали сельскохозяйственных орудий, дверей и сундуков, светильники, замки, ручное и огнестрельное оружие, доспехи, часы и другие изделия всевозможных форм и размеров, часто с тончайшими деталями. Кованые изделия украшались насечкой, просечным или рельефным узором, расплюснутыми в тончайший слой листами сусального золота и бронзовой потали (имитация сусального золота).

2. Уравнения реакций:



(возможно образование основных солей железа(III));



Реакцию [7] проводят в присутствии железных опилок, чтобы создать восстановительную среду и предотвратить окисление Fe(II) в Fe(III).

3. Уравнения реакций K_2FeO_4 с аммиаком и водой:

Феррат калия более устойчив в щелочном растворе, так как ионы H^+ оказывают сильное поляризующее действие на феррат-анион. Связь Fe–O деформируется и ослабляется, что приводит к разрушению аниона.

4. По способу получения вещество **E** представляет собой гидроксокомплекс железа(II), возможно, содержащий кристаллизационную воду, т.е. комплекс состава $\text{Na}_x[\text{Fe}(\text{OH})_{2+x}] \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Исходя из содержания железа, рассчитаем молярную массу **E**: $M = 55,85 / 0,2712 = 205,94$ г/моль, из которых 55,85 приходится на железо. Вычитая эту величину, получим 150,09 г/моль, приходящихся на x молей Na, $(2 + x)$ молей OH и y молей H_2O . Решая полученное уравнение в целых числах, с хорошей точностью получаем $x = 2$, $y = 2$. Таким образом, **E** – $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Опять же по способу получения **Ж** и **З** – двойные соли. Соль **Ж** должна иметь состав $x(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot y\text{FeSO}_4 \cdot z\text{H}_2\text{O}$. Тогда ее молярная масса составляет $132,1x + 151,9y + 18z$. Составим таблицу с расчетом молярной массы ($18z / 0,2755$) для разных z :

| z | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-----------|------|-------|-----|-------|-------|-------|
| M | 65,3 | 130,7 | 196 | 261,3 | 326,7 | 392,0 |
| $M - 18z$ | 47,3 | 94,6 | 142 | 189,3 | 236,7 | 284 |
| $x; y$ | – | – | – | – | – | 1; 1 |

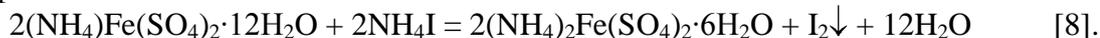
Получаем, что **Ж** – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Газ, выделяющийся в реакции **З** со щелочью, – аммиак. Его получилось $0,336 / 22,4 = 0,015$ моля. Железа из осадка можно получить $0,838 / 55,85 = 0,015$ моля, следовательно,

двойная соль **З** имеет состав $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Ее молярная масса составит $7,233 / 0,015 = 482,2$, откуда $x = 12$, а состав **З** – $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

5. Названия: **Ж** – $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – соль Мора (шённит железо-аммонийный);
З – $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – квасцы железоаммонийные.

Для получения **Ж** из **З** требуется восстановитель и дополнительное количество ионов аммония. Можно обойтись одним реагентом, сочетающим оба свойства, например иодидом или сульфидом аммония:



Образующиеся иод или серу легко отфильтровать. Еще один способ, позволяющий получить большой выход соли Мора из квасцов, может быть подсказан условием реакции [7], которую проводят в присутствии железных опилок. В качестве восстановителя возьмем железные опилки и добавим к смеси стехиометрическое количество сульфата аммония:

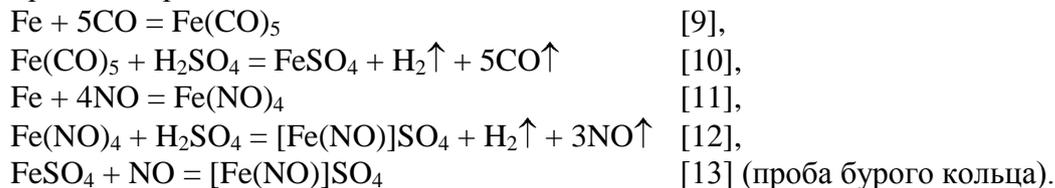


6. Переходные металлы с окисью углерода образуют разнообразные карбонилы $\text{M}_n(\text{CO})_m$. По условию, молекула **И** содержит один атом Fe и подчиняется правилу 18 электронов. У железа 8 валентных электронов ($[\text{Ar}]3d^64s^2$), каждая из молекул CO предоставляет 2 электрона для образования ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму. Следовательно, количество присоединенных к атому железа молекул CO будет равно $(18 - 8) / 2 = 5$. Состав **И** – $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

По способам получения вещество **К** – соединение Fe с окисью азота. Посчитаем его молярную массу: $M_{\text{K}} = 55,85 / 0,3175 = 175,9$. На NO приходится $175,9 - 55,85 = 120,05$ г/моль, что практически совпадает с массой 4 молей NO. Следовательно, состав **К** – $\text{Fe}(\text{NO})_4$.

Общее содержание перечисленных элементов в составе черной соли Руссена 80,31 %. Остальные 19,69 %, по всей видимости, кислород. Посчитаем соотношение атомов: Fe : S : N : K : O = $39,28/55,85 : 16,91/32,07 : 17,24/14,01 : 6,88/39,1 : 19,69/16 = 0,7033 : 0,5273 : 1,231 : 0,1760 : 1,231 = 4,0 : 3,0 : 7,0 : 1,0 : 7,0$. Таким образом, состав черной соли Руссена $\text{K}[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3]$.

7. Уравнения реакций:



Система оценивания:

1. Железо 1 б, два примера названий по 0,5 б $1б. + 0,5б. \times 2 = 2$ балла
2. Уравнения реакций [1] – [7] по 1 б, присутствие Fe 0,5б $1б. \times 7 + 0,5б. = 7,5$ баллов
3. Уравнения реакций K_2FeO_4 с NH_3 и H_2O по 1 б, устойчивость 0,5 б $1б. \times 2 + 0,5б. = 2,5$ балла
4. Составы **Е**, **Ж** и **З** по 1 б $1б. \times 3 = 3$ балла
5. Названия **Ж** и **З** по 0,5 б, методика 1 б $0,5б. \times 2 + 1б. = 2$ балла
6. Составы **И**, **К** и черной соли Руссена по 1 б $1б. \times 3 = 3$ балла
7. Уравнения реакций [9] – [13] по 1 б $1б. \times 5 = 5$ баллов
- Всего** **25 баллов**

Задача Н-2 (автор С. А. Серяков)

1. При нагревании кислые соли, могут отщеплять кислоту H_aZ без изменения состава аниона по схеме:



Выразим $\omega(Y)$ в кислой соли и средней соли:

$$w(Y)_x = \frac{b \cdot M(Y) \cdot 100\%}{M(Z) + b \cdot M(Y) + a - b}; \quad w(Y)_p = \frac{a \cdot M(Y) \cdot 100\%}{M(Z) + a \cdot M(Y)}; \text{ из последнего выражения}$$

получим $\frac{M(Z)}{M(Y)} = a \cdot 0.8261$, $M(Z) = 0.8261 \cdot a \cdot M(Y)$, тогда из первого выражения получим

$$0.371 = \frac{b \cdot M(Y)}{0.8261 \cdot a \cdot M(Y) + b \cdot M(Y) + (a - b)}, \text{ откуда}$$

$$1.6954 = \frac{0.8261 \cdot a}{b} + \frac{(a - b)}{b \cdot M(Y)} \Rightarrow M(Y) = \frac{(a - b)}{1.6954 \cdot b - 0.8261 \cdot a}, \text{ принимая что основность}$$

большинства кислот не превосходит трёх, подбором a и b ($a > b$) установим металл:

| $M(Y)$ | $a = 1$ | $a = 2$ | $a = 3$ |
|---------|---------|------------|-----------------------|
| $b = 1$ | – | 23.13 (Na) | $M(Y) < 0$ |
| $b = 2$ | – | – | $M(Y) = 1.1$ (нет) |

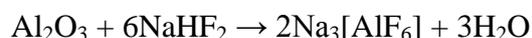
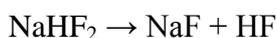
Следовательно $a = 2$, $b = 1$, $Y = Na$. Определим молярную массу аниона Z ,

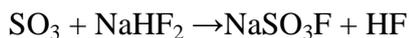
$$M(Z) = 0.8261 \cdot 23 = 19 \text{ г/моль. Следовательно } Z = F.$$

Соединение NaF соответствует продукту **P**. Вспомним что плавиковая кислота образует устойчивые соли состава Me^IHF_2 , разлагающиеся при нагревании на плавиковую кислоту и средний фторид. Таким образом: $X = NaHF_2$. На присутствие фтора в составе **X** косвенно указывает его взаимодействие с SiO_2 .

Очевидно, что в составе веществ **Q** – **S** будет содержаться Na, F и соответствующий элемент: для алюминия характерны координационные числа 4 или 6, поэтому состав солей может быть $Na[AlF_4]$ ($\omega(Na) = 18.3\%$) либо $Na_3[AlF_6]$ ($\omega(Na) = 32.9\%$), следовательно образуется именно $Na_3[AlF_6]$ (**Q**). Кремний образует гексафторсиликат натрия **R** = $Na_2[SiF_6]$, а фосфор гексафторофосфат **S** = $Na[PF_6]$. В составе вещества **T** содержится еще и кислород (4 элемента), следовательно образуется натриевая соль фторсульфоновой кислоты: $NaSO_3F$ ($\omega(Na) = 18.9\%$). **T** = $NaSO_3F$.

2. Уравнения проведенных реакций:





3. Ион HF_2^- имеет линейное строение, атом водорода расположен посередине прямой, соединяющей атомы фтора. Связи в ионе трёхцентровые четырёхэлектронные.

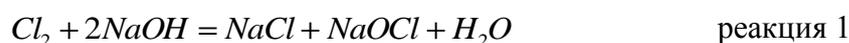
Система оценивания:

1. Определение катиона Y – 4 балла
2. Определение аниона Z – 2 балла
3. За каждое из четырех веществ Q, R, S, T – по 2 балла = 8 б
4. За каждую из пяти реакций – по 2 балла = 10 б
5. За правильное строение аниона – 1 балл

Всего 25 баллов

Задача Н-3 (автор И. В. Грушков)

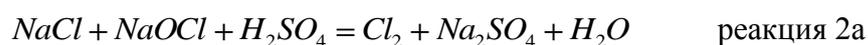
Газообразным простым веществом, вступающим во взаимодействие с раствором щелочи, может быть либо фтор, либо хлор. Реакционноспособный «раствор В» образуется только в случае хлора. Таким образом, **Х – хлор**. «Раствор В» – раствор хлора в щелочи, представляющий эквимольную смесь хлорида и гипохлорита натрия



По условию, бинарное соединение G состоит из элементов X (Cl) и Y. Состав G можно выразить формулой YCl_n . Содержание хлора в соединении составляет 88,4 %. Для $n = 1$, $M(\text{YCl}) = 40$ г/моль. Такого элемента нет. Для $n = 2$ $M(\text{YCl}_2) = 80.3$ г/моль. $M(\text{Y}) = 80.3 - 71 = 9.2$ г/моль. Такой формуле соответствует BeCl_2 . По условию задачи элемент Y образует простое вещество Y_2 . Значит, это не бериллий. Для $n = 3$ $M(\text{YCl}_3) = 120.5$ г/моль. **Тогда Y – азот, G – NCl_3 .**

Соединение G образуется при взаимодействии раствора хлора в щелочи с бинарным соединением C, которое получают в промышленности из простых веществ Y_2 (N_2) и Z_2 . На основании этого можно предположить, что **Z – водород, C – аммиак (NH_3).**

При подкислении «раствора В» идет реакция



При взаимодействии раствора аммиака с кислотой





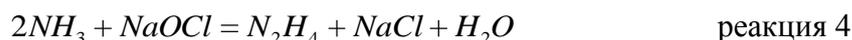
Этот вывод подтверждается данными по содержанию хлора в соединении **D**. По условию реакции восстановления **раствора В** раствором **аммиака (С)**, соединение **D** может содержать еще элементы **Z** и **Y**, т.е. азот и водород (соединения с натрием вряд ли будут отгоняться). Т. е. **D** можно представить как $N_nH_mCl_p$. Если $p = 1$, то

$$M(D) = \frac{M(Cl)}{\omega(Cl)} = \frac{35.5}{0.689} = 51.5 \text{ г/моль.}$$

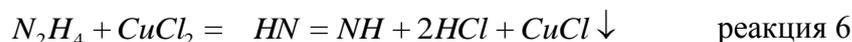
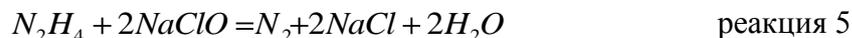
Тогда $n = 1$, $m = 2$. Такая молярная масса соответствует **D – NH₂Cl**



Соединение **E** образуется из аммиака при действии раствора, содержащего гипохлорит натрия и избыток щелочи (п. 3 условия). **E** – бинарное соединение, образованное теми же элементами, что и **C**, т.е. **E** является соединением азота и водорода. **E** в присутствии $CuCl_2$ превращается в неустойчивое бинарное соединение **K**, также образованное азотом и водородом. Конечным продуктом окисления **E** хлоридом меди является азот (Y_2). Тогда **E** – гидразин N_2H_4 , **K** - диимид $NN=NH$



Если избыток «**раствора В**», то

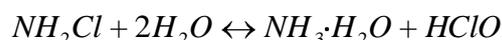


При окислении гидразина хлоридом меди (II) в качестве побочных продуктов образуются HCl и $CuCl$. Во все зашифрованные вещества могут входить только три элемента: хлор, азот и водород. Значит, **H – HCl**.

Взаимодействие хлорамина (D) с водой



За правильный ответ может быть засчитаны реакции



Элементы: **X – хлор, Y – азот, Z – водород**

Вещества:

C – аммиак (NH₃).

D – NH₂Cl.

E – гидразин N₂H₄.

G – NCl₃.

H – HCl.

K - диимид HN=NH.

«раствор В» – эквимольная смесь хлорида и гипохлорита натрия.

Система оценивания

| | |
|-------------------------------------|--------------------|
| 1. Установление X, Y, Z, по 1 баллу | 3 · 1 = 3 балла |
| состав «раствора В» | 2 балла |
| вещества С–К – по 1,5 балла | 6 · 1,5 = 9 баллов |
| | Итого 14 баллов |
| 2. Реакции по 1 баллу | 11 · 1 = 11 |
| | Итого 11 баллов. |

Всего 25 баллов

Задача Н-4 (автор А. А. Дроздов)

1, 2. Найдём массу и объём смеси газов Г₁ и Г₂

$$m(\Gamma_1 \text{ и } \Gamma_2) = 6,38 - 2,48 = 3,9 \text{ г.}$$

$$V(\Gamma_1 \text{ и } \Gamma_2) = 3,9/2,902 = 1,344 \text{ л.}$$

$$n(\Gamma_1 \text{ и } \Gamma_2) = 1,344/22,4 = 0,06 \text{ моль}$$

Г₂, реагирующий с медью – это кислород (который под действием электрического разряда частично превращается в озон, реагирующий с водным раствором KI), его объём: $V(\text{O}_2) = 1,344/2 - 0,224 = 0,448$ л, что соответствует 0,02 моль. $n(\Gamma_1) = 0,224/22,4 = 0,01$ моль,

$m(\Gamma_1) = 3,9 - 0,02 \cdot 2 \cdot 32 = 2,62$ г. Следовательно, его молярная масса равна

$$M(\Gamma_1) = 2,62/0,02 = 131 \text{ г/моль, значит } \Gamma_1 \text{ – это Xe.}$$

X – соль одной из кислот на основе ксенона, значит при прокаливании образуется основной оксид M^mO_{m/2}, который растворили в воде:



$$n(\text{M}(\text{OH})_m) = c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{колбы}} / V_{\text{M}(\text{OH})_m} = 0,1 \cdot 16 \cdot 10^{-3} \cdot 0,5 / 10^{-2} = 0,08 \text{ моль.}$$

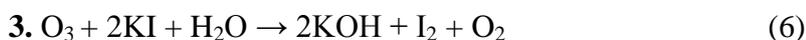
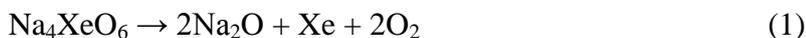
$$M(\text{M}^m\text{O}_{m/2}) = 2,48 / 0,08 = 31 \text{ г/моль.}$$

$$M(M) + 16 \cdot m / 2 = 31, \text{ при } m = 1 \quad M(M) = 23 \text{ г/моль. } M = \text{Na.}$$

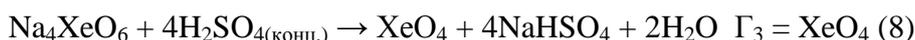
$$m=2 \quad M(M) = 15 \text{ г/моль } \text{-----}$$

Значит $X_1 = \text{Na}_2\text{O}$

$n(\text{Na}) : n(\text{Xe}) : n(\text{O}) = (0,08):0,02:(0,04+0,08) = 4 : 1 : 6$, следовательно вещество $X - \text{Na}_4\text{XeO}_6$ гексаоксоксеноат (или перксенат) натрия



Плотность уменьшится, а объём не изменится.



5. После реакции 5 масса газовой смеси не изменилась и равна 1,95 г.

Тогда можно найти её объём: $V = 1,95/3,109 = 0,627$ л или 0,028 моль.

Пусть образовалось $2a$ моль озона из $3a$ моль кислорода, тогда в равновесной смеси 0,01 моль ксенона, $(0,02 - 3a)$ моль кислорода и $2a$ моль озона, т. е.

$$0,01 + 0,02 - 3a + 2a = 0,028 \text{ откуда } a = 0,002.$$

Значит в равновесной смеси 0,01 моль ксенона, 0,014 моль кислорода и 0,004 моль озона.

$$[\text{O}_3] = 0,004 / 0,627 = 6,38 \cdot 10^{-3} \text{ М}$$

$$[\text{O}_2] = 0,014 / 0,627 = 2,23 \cdot 10^{-2} \text{ М}$$

$$K = [\text{O}_3]^2 / [\text{O}_2]^3 = (6,38 \cdot 10^{-3})^2 / (2,23 \cdot 10^{-2})^3 = 3,67 \text{ л/моль}$$

Система оценивания.

1. Нахождение формулы вещества X – 3 балла, название 1 балл (4 балла)
2. Определение веществ X_1 , Γ_1 и Γ_2 по 2 балла, уравнения реакций по 1 баллу (11 баллов)
3. Уравнение реакции 1 балл, ответ на вопрос 2 балла (3 балла)

4. Уравнения реакций по 1 баллу, газ 3 – 1 балл (3 балла)

5. Состав равновесной смеси 2 балла, расчёт константы 2 балла (4 балла)

ИТОГО 25 баллов

Задача Н-5 (автор С. А. Серяков)

1. При обжиге обычно образуются оксиды элементов. Предположим, что образующийся газ **Б** – оксид неметалла, в таком случае его формула $\text{Э}_2\text{O}_y$, где y – валентность элемента Э. Поскольку массовые доли кислорода и элемента Э в оксиде одинаковы, то они составляют 50 %, откуда следует, что $\frac{50\%}{y \cdot M(\text{O})} = \frac{50\%}{2 \cdot M(\text{Э})}$, где y – целое число, следовательно $M(\text{Э}) =$

8· y определим элемент Э:

| | | | | | | | | |
|---------------|-----|-----|-----|----|-----|-----|-----|-----|
| y | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| $M(\text{Э})$ | 8 | 16 | 24 | 32 | 40 | 48 | 56 | 64 |
| Э | нет | нет | нет | S | нет | нет | нет | нет |

Таким образом газ **Б** = SO_2 .

Поскольку при взаимодействии SO_2 с металлом **А** образуется соединение в котором одинаковы массовые доли всех элементов ($\pm 1\%$), то пропорция между количеством S и O в составе **В** та же, что и в оксиде SO_2 , следовательно реакция образования **В** – это реакция соединения в таком случае $\text{В} = \text{A}(\text{SO}_2)_z$, z – целое число. Выразим молярную массу **А** через z :

$$\frac{66.7\%}{z \cdot M(\text{SO}_2)} = \frac{33.3\%}{M(\text{A})}, \text{ откуда } M(\text{A}) = 32 \cdot z \pm 0.96 \cdot z, \text{ с учетом допуска в } 1\%.$$

| | | | | | |
|---------------|------------|------------|------------|-------------|-------------|
| z | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| $M(\text{A})$ | 32 ± 1 | 64 ± 2 | 96 ± 3 | 128 ± 4 | 160 ± 5 |
| А | нет | Cu, Zn | Mo, Tc | нет | нет |

В условии сказано, что вещество **В** – сильнейший восстановитель, поэтому вряд ли следует искать **А** среди элементов с валентностью больше V (z не может быть меньше валентности

соответствующего металла). Мо – весьма устойчив к окислению, а Тс не образует распространенных минералов. Поскольку медь имеет красноватый цвет, таким образом **A** = Zn. **B** = ZnS₂O₄. При окислении **B** будет происходить окисление серы до устойчивой степени окисления +4, при этом образуется бисульфит ZnS₂O₅ (**Г**) [(ω(O)=38.3 %], который отщепляя SO₂ переходит в ZnSO₃ (**Д**). (Степень окисления +6 по условию задачи не подходит, т. к. соль **Д** нерастворима в воде, а сульфат цинка растворим.)

а) Диспропорционирование с образованием ZnSO₃ (**Д**) должно сопровождаться образованием соли **Е** со степенью окисления серы, меньшей чем +3, таким анионом является S₂O₃²⁻ со средней степенью окисления серы +2 (другие кислородсодержащие анионы со средней степенью окисления менее +3 не известны), **Е** = ZnS₂O₃. Постепенное превращение **Е** в **Х** и **Б** свидетельствуют, что вещество **Х** – сульфид ZnS, имеющий такой же состав, как и минерал.

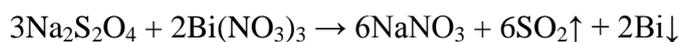
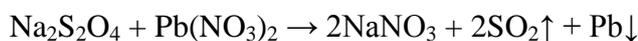
б) Соль **Ж** – это тетрагидроксоцинкат натрия Na₂[Zn(OH)₄], образующийся наряду с ZnS и Na₂SO₃ при диспропорционировании **B** в щелочной среде.

A – Zn, **X** – ZnS, **Б** – SO₂, **B** – ZnS₂O₄, **Г** – ZnS₂O₅, **Д** – ZnSO₃, **Е** – ZnS₂O₃, **Ж** – Na₂[Zn(OH)₄]

2. Уравнения проведенных реакций:



3. При взаимодействии солей тяжелых металлов с Na₂S₂O₄ образуется металл и SO₂:



4. Минерал **X** называется цинковая обманка (сфалерит).

Система оценивания

1. Установление состава веществ А–Ж и X по 2 балла 7x2 14 баллов

| | | |
|-----------------------------------|-----|----------|
| 2. 7 уравнений реакций по 1 баллу | 7x1 | 7 баллов |
| 3. 2 уравнения реакций по 1 баллу | 2x1 | 2 балла |
| 4. название | | 2 балла |
| Итого 25 баллов | | |

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача ФХ-1 (автор В. В. Ерёмин)

1. Любая доля не зависит от количества раствора – поэтому для расчёта можно взять раствор любой удобной массы или любого объёма. Примем массу раствора равной 100 г, тогда раствор содержит 34.5 г этанола и 65.5 г воды.

Объёмная доля этанола:

$$\varphi(\text{эт.}) = \frac{V(\text{эт.})}{V(\text{эт.}) + V(\text{H}_2\text{O})} = \frac{\frac{34.5}{0.789}}{\frac{34.5}{0.789} + \frac{65.5}{0.997}} = 0.400 = 40.0\%$$

Мольная доля этанола:

$$\chi(\text{эт.}) = \frac{\nu(\text{эт.})}{\nu(\text{эт.}) + \nu(\text{H}_2\text{O})} = \frac{\frac{34.5}{46.0}}{\frac{34.5}{46.0} + \frac{65.5}{18.0}} = 0.171 = 17.1\%$$

2. Раствор массой 100 г имеет объём $100/0.943 = 106.0 \text{ см}^3$. Для его приготовления надо взять чистые вещества общим объёмом:

$$V(\text{эт.}) + V(\text{H}_2\text{O}) = \frac{34.5}{0.789} + \frac{65.5}{0.997} = 109.4 \text{ см}^3.$$

Отношение объёма раствора к суммарному объёму чистых веществ: $106.0 / 109.4 = 0.969 = 96.9\%$. Приготовление раствора приводит к уменьшению объёма **на 3.1 %**.

3. а) Сравнивая температуры кипения при $x = 0$ и $x = 1$, приходим к выводу, что ось абсцисс характеризует содержание этанола, так как его температура кипения ниже, чем у воды. Температуре $84 \text{ }^\circ\text{C}$, или 357 K на графике соответствуют два значения координаты на оси абсцисс – 0.17 и 0.52 . Очевидно, что первое значение равно **мольной доле этанола в жидком растворе**.

б) Нижняя кривая соответствует составу жидкой фазы, а верхняя – газовой фазы.

4. При кипении раствора этанол, как более летучая жидкость, будет быстрее переходить в газовую фазу, поэтому содержание этанола в жидкости будет уменьшаться, и, согласно

нижней кривой, температура кипения будет постепенно увеличиваться. В этом – одно из отличий смесей от чистых веществ, которые кипят при постоянной температуре.

5. Будем считать, что мольная доля этанола на поверхности – такая же, как и в объёме, то есть 17.1 %. Найдём долю площади поверхности, приходящуюся на этанол. Пусть площадь, занимаемая молекулой воды, равна s , тогда площадь молекулы этанола равна $2s$. Поверхностная доля этанола:

$$\Theta = \frac{S(\text{эт.})}{S(\text{эт.}) + S(\text{H}_2\text{O})} = \frac{17.1 \cdot 2s}{17.1 \cdot 2s + 82.9s} = 0.292.$$

Скорость испарения этанола:

$$r = k_{\text{исп}} \Theta = 1.7 \cdot 10^{-3} \cdot 0.292 = 5.0 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} = 3.0 \cdot 10^{20} \text{ молек} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}.$$

В одном квадратном метре – 10^6 квадратных миллиметров. Таким образом, за одну секунду с каждого квадратного миллиметра поверхности будет испаряться $3.0 \cdot 10^{14}$ молекул этанола.

6. Конденсация – реакция первого порядка, её скорость пропорциональна объёмной концентрации и равна скорости испарения:

$$r = k_{\text{конд}} [\text{эт.}] = 5.0 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$$

$$[\text{эт.}] = r / k_{\text{конд}} = 5.0 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} / 6.2 \cdot 10^{-4} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1} = 0.81 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3} = 8.1 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

$$p_{\text{эт.}} = [\text{эт.}] \cdot RT = 8.1 \cdot 10^{-4} \cdot 8.314 \cdot 298 = 2.0 \text{ кПа}$$

Система оценивания:

1. За каждую долю – по 2 балла, всего – **4 балла**.

2. Правильный расчёт – **3 балла**.

3. а) Правильное вещество – 1 балл, правильная доля с обоснованием – 2 балла. Всего – **3 балла**.

б) Ответ с обоснованием – **2 балла**, ответ без обоснования – 1 балл.

4. Правильный ответ с объяснением – **2 балла**.

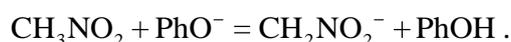
5. Расчёт поверхностной доли этанола – 3 балла, расчёт числа молекул – 3 балла. **Всего – 6 баллов.** Расчёт с неверной поверхностной долей, но правильный по порядку величины – 4 балла.

6. Идея о том, что реакция имеет первый порядок – 1 балл, расчёт концентрации – 2 балла, расчёт давления – 2 балла. **Всего – 5 баллов.**

Всего – 25 баллов.

Задача ФХ-2 (автор И. А. Седов)

1. В системе устанавливается равновесие:



Константа равновесия этого процесса равна отношению констант кислотности нитрометана и фенола:

$$\frac{[\text{CH}_2\text{NO}_2^-][\text{PhOH}]}{[\text{CH}_3\text{NO}_2][\text{PhO}^-]} = \frac{[\text{CH}_2\text{NO}_2^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{NO}_2]} \bigg/ \frac{[\text{PhO}^-][\text{H}^+]}{[\text{PhOH}]} = \frac{K_a(\text{CH}_3\text{NO}_2)}{K_a(\text{PhOH})}.$$

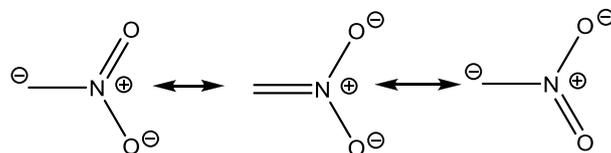
По условию $[\text{CH}_2\text{NO}_2^-] = [\text{PhOH}] = 0,0715 \text{ M}$,

тогда $[\text{CH}_3\text{NO}_2] = [\text{PhO}^-] = 0,1 - 0,0715 \text{ M} = 0,0285 \text{ M}$.

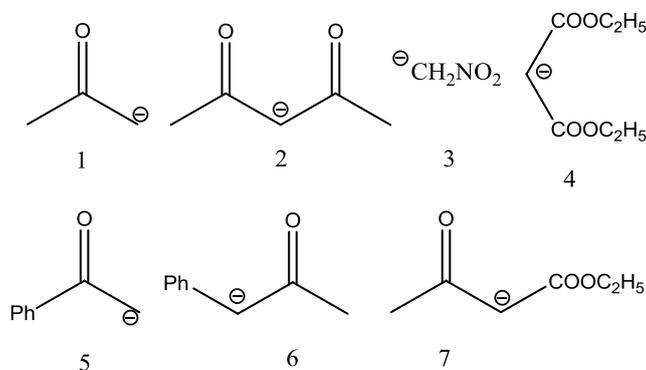
$$\text{Отсюда } pK_a(\text{CH}_3\text{NO}_2) = pK_a(\text{PhOH}) - \lg \frac{[\text{CH}_2\text{NO}_2^-][\text{PhOH}]}{[\text{CH}_3\text{NO}_2][\text{PhO}^-]} = 18 - 2 \lg \frac{0,0715}{0,0285} = 17,2.$$

2. На устойчивость анионов влияет индуктивный эффект (полярный, индукционный, *I*-эффект), связанный с уменьшением плотности заряда на атоме углерода под действием электроноакцепторных заместителей (например, нитрогруппы), что приводит к повышению стабильности, либо с увеличением плотности заряда под действием электронодонорных заместителей, что понижает стабильность карбаниона. Другой важный эффект – резонансный (мезомерный, эффект сопряжения, *M*-эффект) – повышение устойчивости аниона за счёт делокализации заряда по системам сопряжённых двойных связей. Он проявляется, если в соседнем положении к отрицательно заряженному углероду есть двойная связь, и стабилизирует анион тем сильнее, чем длиннее цепочка двойных связей (например, наличие сопряжённого бензольного кольца сильно повышает устойчивость бензил-аниона).

3. Делокализация заряда между углеродом и двумя атомами кислорода в анионе нитрометана – характерный пример резонансного эффекта:



4. Нарисуем карбанионы, образующиеся из каждой молекулы, и обозначим их следующими цифрами:



(В каждом случае отщепляется атом водорода с наибольшей кислотностью).

Значение pK_a тем ниже, чем выше значение K_a , то есть чем устойчивее анион. pK_a нитрометана уже определено в пункте 1. Стабильность аниона 5 выше, чем 1, поскольку добавляется акцепторная фенильная группа. Ещё выше должна быть кислотность 6, где дополнительная стабилизация аниона достигается за счёт резонансного эффекта – делокализации заряда по бензольному кольцу. Из приведённого в условии ряда влияния заместителей следует, что стабильность 2 выше, чем 7, а 7 выше, чем 4. Наконец, анион 4 устойчивее, чем 6, поскольку отрицательный заряд в 4 может делокализоваться на атомы кислорода с высокой электроотрицательностью. Порядок изменения pK_a обратный: $1 > 5 > 6 > 4 > 7 > 2$. Окончательно таблица соответствий имеет вид:

| | | | | | | | |
|--------------|------|------|------|------|------|------|------|
| pK_a | 13,3 | 14,2 | 16,4 | 17,2 | 19,9 | 24,7 | 26,5 |
| номер аниона | 2 | 7 | 4 | 3 | 6 | 5 | 1 |

5. Эта величина приблизительно соответствует константе кислотности диметилсульфоксида. Более сильные основания в среде диметилсульфоксида будут практически целиком находиться в протонированной форме, и определить равновесную концентрацию анионов будет нельзя.

6. Самый неустойчивый карбанион образует этан, поскольку алкильная группа является донором электронов и в некоторой степени снижает устойчивость аниона. Анион циклопентана устойчивее аниона метана, поскольку из-за наличия углового напряжения в пятичленном цикле повышенный вклад в образование связи C–H вносят p -орбитали, что приводит к повышенной кислотности (аналогично тому, как этилен с sp^2 -гибридизацией углеродов будет более кислым, чем метан с sp^3 -гибридизацией). Пропен образует ещё более устойчивый карбанион, причём отщепляется протон от группы CH_2 , а его стабильность обусловлена резонансным эффектом (есть сопряжённая двойная связь). Цепь сопряжённых двойных связей ещё длиннее в случае дифенилметана, где отрицательный заряд делокализуется по двум бензольным кольцам. Наконец, в трифенилметане таких колец три, а потому этот углеводород наиболее кислый.

| | | | | | | |
|----------|------|-------|-------------|--------|--------------|---------------|
| pK_a | 51 | 49 | 48 | 38 | 31 | 29 |
| молекула | этан | метан | циклопентан | пропен | дифенилметан | трифенилметан |

Данные по кислотности взяты из: *Acc. Chem. Res.*, 1988, 21, 456.

Система оценивания:

1. За верное выражение, позволяющее рассчитать K_a , – 3 балла, за верное значение – 2 балла, всего – **5 баллов**.
2. За упоминание названия или объяснение каждого эффекта – по 1 баллу, за примеры – по 1 баллу, всего – **4 балла**.
3. За каждую верную структуру – по 1 баллу, всего – **3 балла**.

4. За каждое верное соответствие – по 0,5 балла, за верное указание атома – по 0,5 балла, всего – **7 баллов**.

5. За верное объяснение – **2 балла**.

6. За каждое верное соответствие – по 1 баллу, всего – **6 баллов**.

Всего – 25 баллов.

Задача ФХ-3 (автор И. А. Седов)

1. Масса атома связана с молярной массой элемента соотношением $m = \frac{M}{N_A}$. Поэтому

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k \frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} N_A} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{1190 \cdot \frac{0.012 + 0.016}{0.012 \cdot 0.016} \cdot 6.02 \cdot 10^{23}} = 6.500 \cdot 10^{13} \text{ Гц},$$

или $6.500 \cdot 10^{13} / 2.998 \cdot 10^{10} = 2168 \text{ см}^{-1}$.

2. Отношение приведённых масс молекул равно $(3817 / 3119)^2 = 1.5$. Такое возможно только тогда, когда сами массы изотопов отличаются как минимум в полтора раза. Единственная пара стабильных изотопов, удовлетворяющих этому условию – протий Н и дейтерий D. В 1.5 раза отличаются приведённые массы молекул **X** – HD ($0.67 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$) и **Y** – D₂ ($1 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$).

3. Рассчитаем приведённые молярные массы каждой молекулы по формуле $M = \frac{kN_A}{4\pi^2\nu^2c^2}$.

Заметим, что для любой молекулы **XY** справедливо равенство $\frac{1}{M_{XY}} = \frac{1}{M_X} + \frac{1}{M_Y}$. Поэтому

$$\frac{1}{M_{AB}} + \frac{1}{M_{AC}} + \frac{1}{M_{BC}} = 2 \cdot \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} + \frac{1}{M_C} \right) = \Sigma,$$

откуда

$$\frac{1}{M_A} = \frac{\Sigma}{2} - \frac{1}{M_{BC}}, \quad \frac{1}{M_B} = \frac{\Sigma}{2} - \frac{1}{M_{AC}}, \quad \frac{1}{M_C} = \frac{\Sigma}{2} - \frac{1}{M_{AB}}.$$

Поэтому, сложив обратные приведённым молярным массам величины для всех трёх молекул и вычитая из половины полученного числа Σ обратные приведённые массы каждой из молекул, получим величины, обратные молярной массе того элемента, которого нет в соответствующей молекуле (в таблице она обозначена как M_z).

| Молекула | M , г·моль ⁻¹ | $1/M$, моль·г ⁻¹ | $1/M_z$, моль·г ⁻¹ | M_z , г·моль ⁻¹ |
|-----------|----------------------------|------------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| AB | 22.38 | 0.04444 | 0.05263 | 19 |
| BC | 12.25 | 0.08120 | 0.01587 | 63 |
| AC | 14.52 | 0.06850 | 0.02857 | 35 |
| | | $\Sigma = 0.19415$ | | |

По значениям молярных масс элементов можно сделать однозначный вывод, что речь идёт об изотопах ⁶³Cu (A), ³⁵Cl (B) и ¹⁹F (C).

4. $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$.

$$E_{\min} = \frac{6.626 \cdot 10^{-34} \cdot 2.998 \cdot 10^8}{10^{-3}} = 1.986 \cdot 10^{-22} \text{ Дж}.$$

$$E_{\max} = \frac{6.626 \cdot 10^{-34} \cdot 2.998 \cdot 10^8}{700 \cdot 10^{-9}} = 2.838 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}.$$

5. Из пункта 2 известно, что основная частота колебаний D₂ составляет 3119 см⁻¹, поэтому для H₂ (приведённая молярная масса 0.5 г·моль⁻¹) она будет выше в $\sqrt{2}$ раз, то есть $\nu(\text{H}_2) \approx 4410 \text{ см}^{-1}$. Частота же границы инфракрасного диапазона составляет $\frac{10^{-2}}{700 \cdot 10^{-9}} = 14286 \text{ см}^{-1}$, поэтому в диапазон уложится два обертона – $2\nu(\text{H}_2)$ и $3\nu(\text{H}_2)$.

Система оценивания:

1. За верную формулу – 3 балла, за верное значение – 2 балла, всего – **5 баллов**.

2. За расчёт отношения приведённых масс – 1 балл, за упоминание водорода – 1 балл, за верный состав каждой молекулы – по 1 баллу, всего – **4 балла**.

3. За расчёт каждой приведённой массы – по 1 баллу, за каждую верную молярную массу элемента – по 1 баллу, за каждый верно указанный элемент – по 1 баллу, всего – **9 баллов**.

4. За значение каждой из границ – по 1 баллу, всего – **2 балла**.

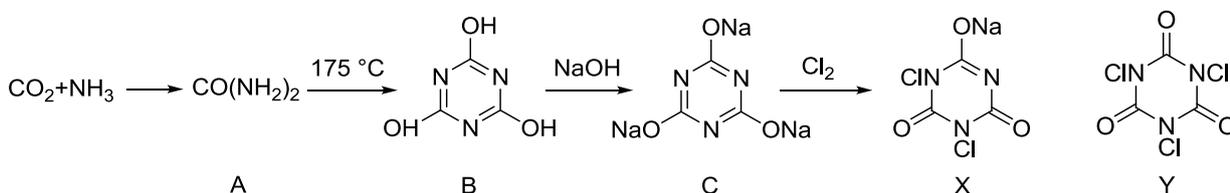
5. За расчёт частоты колебаний H_2 – 3 балла, за верное число обертонов – 2 балла, всего – **5 баллов**.

Всего – 25 баллов.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

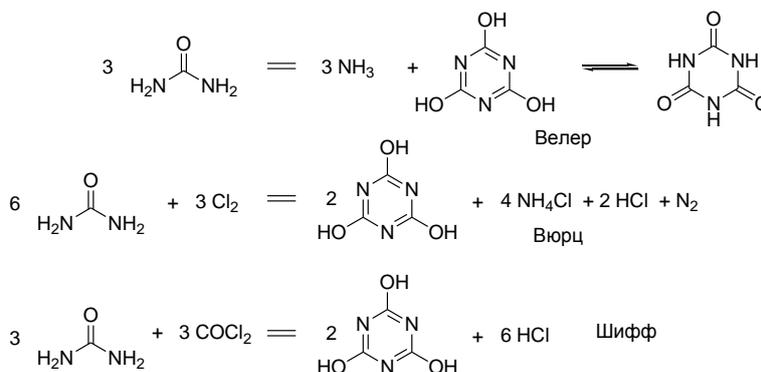
Задача О-1 (автор И. А. Седов)

1. При нагревании аммиака с углекислым газом получается мочеви́на (соединение **A**). Из приведенного элементного состава определяем, что соединение **D**, являющееся кристаллогидратом вещества **B**, имеет простейшую формулу $C_3H_7N_3O_5$. Отсюда следует, что при образовании **B** происходит отщепление аммиака (соотношение C:N в **A** было 1:2). Поскольку отношение C : O в мочеvine было 1 : 1, можно сделать вывод, что формула **B** — $C_3H_3N_3O_3$, а **D** — его дигидрат. Вещество **B** является слабой трехосновной кислотой (циануровая кислота). Учитывая это, а также малое содержание в нем водорода, можно сделать вывод, что это — ароматическое соединение, содержащее в шестичленном цикле три атома азота и имеющее три гидроксигруппы в качестве заместителей. При действии избытка щелочи все OH группы превращаются в ONa (соединение **C**). При взаимодействии **C** с хлором образуется хлорид натрия и соединение **X**, в котором вместо натрия должен присутствовать хлор. Поскольку связь O—Cl слишком слаба, атом хлора будет связан с атомом азота, а прореагировавшая группа ONa будет существовать в кето-форме. Определим, сколько атомов хлора заместило атомы натрия в **X**. Содержание хлора равно $35,5n / (126 + 35,5n + 23 \cdot (3 - n)) = 0,322$. Отсюда получаем $n = 2$. Аналогичный расчет для **Y** дает $n = 3$.

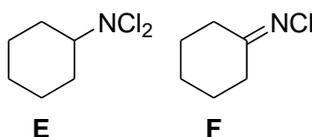


(засчитываются любые таутомерные формы **B**, **C** и **X**).

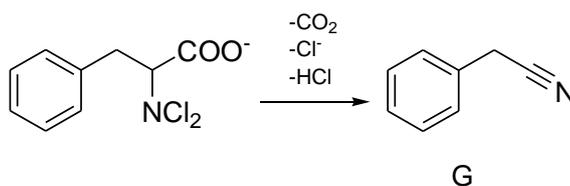
2.



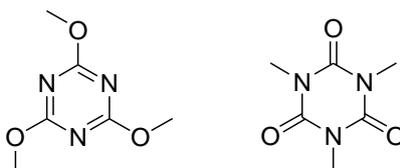
3. Поскольку **Y** не реагирует с триалкиламинами, но реагирует с моноалкиламинами, можно сделать вывод, что атомы хлора переносятся от **Y** к атому азота в моноалкилаmine, т. е. **Y** может превратить амины в *N*-хлорамины и *N,N*-дихлорамины. Согласно данным по содержанию хлора, молекулярная масса **E** равна $84n$, где n – число атомов хлора в молекуле. Поскольку при $n = 1$ молекулярная масса должна быть нецелым числом (учитывая, что атомная масса хлора равна 35,5), то $n = 2$, а $M_E = 168$. Это соответствует формуле $C_6H_{11}Cl_2N$. При нагревании происходит отщепление молекулы хлороводорода. Образование соединения состава $C_6H_{10}ClN$ подтверждается данными по содержанию хлора.



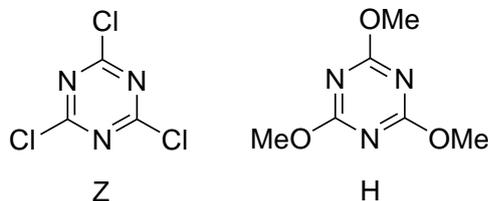
4. Для объяснения отсутствия хлора в продукте можно было бы предположить реакцию нуклеофильного замещения хлора в **Y** молекулами фенилаланина. Однако, во-первых, можно ожидать, что, будучи первичным амином, фенилаланин должен реагировать аналогично циклогексиламину; во-вторых, продукт такого замещения должен быть хорошо растворим в воде. Если все же фенилаланин реагирует так же, как циклогексиламин, то дихлорамин в щелочной среде будет отщеплять хлороводород. Однако углерод, связанный с атомом азота, содержит только один атом водорода, поэтому отщепиться может только один атом хлора (см. вопрос 3). Единственно возможное объяснение: в условиях реакции субстрат декарбоксилируется, появляется второй атом водорода, способный к отщеплению вместе с атомом хлора, в результате чего образуется нитрил:



5. Соединение **H** образуется при метилировании серебряной соли соединения **B** метилиодидом. Можно предложить две формулы такого соединения:



Однако это соединение можно получить также реакцией **Z** с метилатом натрия. Следовательно, метильная группа должна быть связана с атомом кислорода. Молярная масса **Z** равна $61,5n$, где n – число атомов хлора. То есть, простейшая формула вещества: $(\text{CNCl})_x$. Единственно возможный ответ: цианурхлорид (2,4,6-трихлоро-1,3,5-триазин).



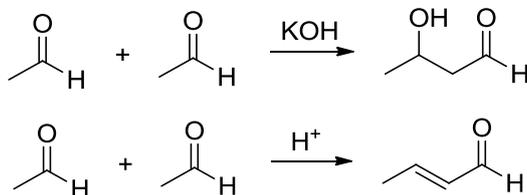
Система оценивания:

1. 5 структурных формул по 2 балла, состав гидрата **D** – 1 балл. Всего 11 баллов.
2. 3 реакции по 2 балла. Всего 6 баллов.
3. 2 структурные формулы по 2 балла. Всего 4 балла.
4. 2 балла.
5. 2 структурные формулы по 1 баллу. Всего 2 балла.

Итого 25 баллов.

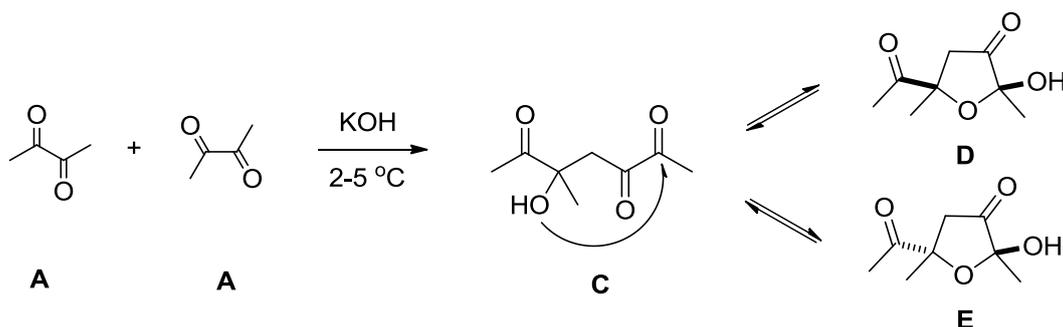
Задача О-2 (авторы Д. В. Кандаскалов, И. В. Трушков)

1.



2. Определим вначале простейшую формулу веществ **A–G**. Расчет дает $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_n$. При этом вещество **A** имеет только один тип атомов водорода и два типа атомов углерода. Единственным карбонильным соединением, удовлетворяющим этому условию, является биацетил, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$. Поскольку из продуктов его трансформаций, указанных на

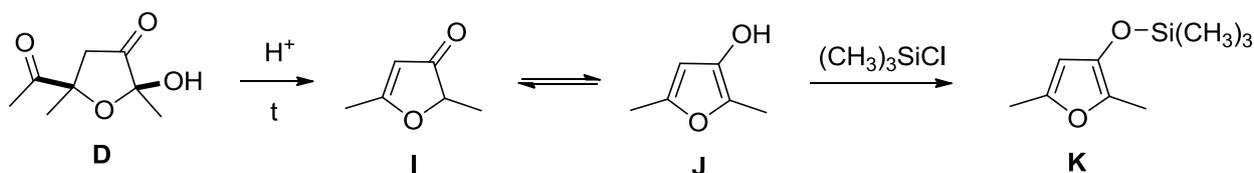
схеме, только вещество **C** является ациклическим, можно предположить, что именно оно является продуктом альдольной конденсации **A**. Это соединение содержит гидроксигруппу в γ -положении к одной из карбонильных групп, благодаря чему появляется возможность для кольчато-цепной таутомерии, хорошо известной для молекул сахаров. О кольчато-цепной таутомерии между **C** и **D** (**E**) говорит тот факт, что первое соединение ациклическое, а два других содержат один цикл. Соединения **D** и **E** являются диастереомерами (аналогично α - и β -аномерам глюкозы). Нужно помнить, что 4-членные циклы имеют высокую энергию напряжения, поэтому аналогичная кольчато-цепная таутомерия с образованием четырехчленного цикла невозможна.



Приведенный спектр соединения **D** полностью согласуется с данной структурой: **D** содержит 3 метильные группы, группу CH_2 и группу OH . Последней соответствует уширенный (вследствие водородных связей разной силы, делающих гидроксигруппы в разных молекулах несколько отличающимися друг от друга) синглет.

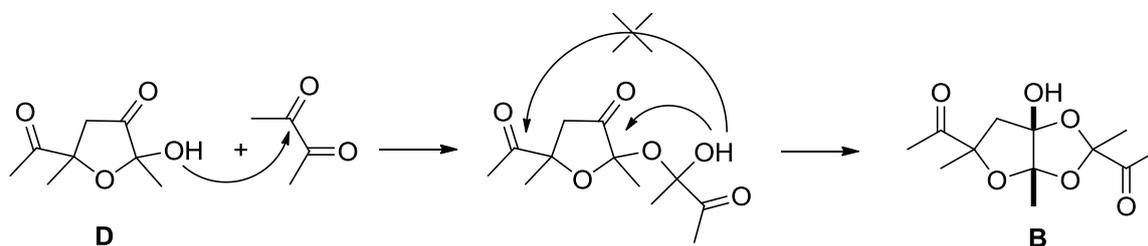
Согласно данным ЯМР спектроскопии, соединение **K** содержит 16 протонов, причем 9 из них входят в состав триметилсилильной группы. Кроме того, в **K** имеется две метильные группы и еще один протон в слабом поле. При этом **K** образовалось из **D** ($\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$) при нагревании в кислой среде с последующим силилированием, при котором вместо атома водорода была введена группа $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. Следовательно, на стадии превращения **D** в **I** произошло отщепление фрагмента или фрагментов, содержащих 4 атома водорода. Один из них, очевидно, входил в состав группы OH .

Еще три могли быть либо в группе CH_3 , либо в группе CH_3CO . Поскольку **K** не взаимодействует с 2,4-динитрофенилгидразином, можно сделать вывод, что в **K** нет группы CH_3CO . Тогда:

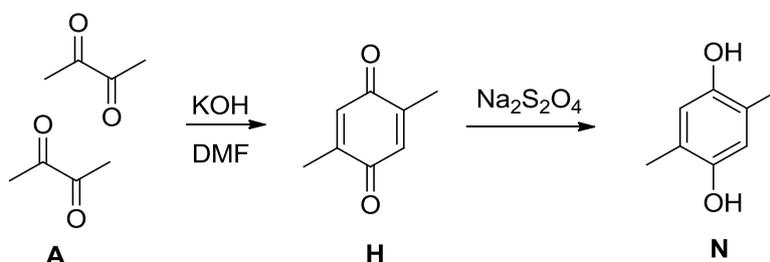


Соединение **B** является тримером **A** (имеет ту же простейшую формулу, но содержит

18 атомов водорода), содержит 5 метильных групп, группу CH_2 и полуацетальный фрагмент. Последний вывод следует из наличия в спектре **B** уширенного синглета, соответствующего OH -группе и обратимости образования **B** из **A** и **D**. Так как одна CH_2 группа уже присутствует в **D**, образование **B** из **A** и **D** не может быть альдольной конденсацией (при этом вместо одной из метильных групп должна появиться группа CH_2). Тогда **B** образуется в результате нуклеофильной атаки гидроксигруппы в **D** на карбонильную группу диацетила. Соединение **B** содержит как минимум 2 цикла. Это может произойти только в том случае, если гидроксигруппа образовавшегося при взаимодействии **A** и **D** полуацетала далее сама атакует карбонильную группу, присутствовавшую в **D**. Поскольку восьмичленные циклы обычно образуются плохо, атака идет таким образом, чтобы получился новый пятичленный цикл. Тогда:

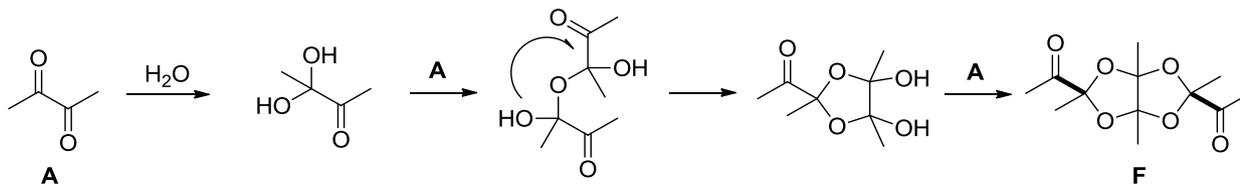


Соединение **H** содержит один цикл, два типа атомов водорода в соотношении 3:1 и четыре типа атомов углерода. Восстановление **H** дает соединение **N**, которое при взаимодействии с эквимолярным количеством **H** дает интенсивное, почти черное окрашивание, исчезающее при добавлении уксусной кислоты. Такое окрашивание наблюдается при взаимодействии хинонов с гидрохиноном (образование хингидрона). Действительно, двойная альдольно-кетоновая конденсация **A** может привести к 2,5-диметилбензохинону (**H**), содержащему метильную группу и протон двойной связи, сопряженной с карбонильной группой, (два типа атомов водорода) и 4 типа атомов углерода. Восстановление **H** дает 2,5-диметилгидрохинон **N**, который при взаимодействии с **H** образует аналог хингидрона.

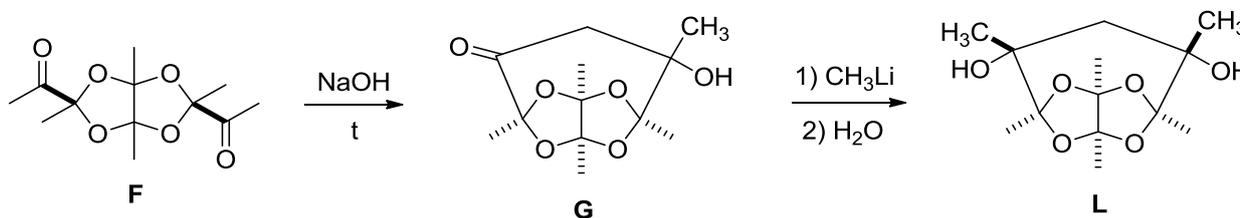


F имеет простейшую формулу $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ и образуется конденсацией биацетила, содержащего 4 атома углерода. При этом в ПМР спектре соединения **F** присутствуют только три синглета интенсивностью 1:1:1. Это может быть только в том случае, если **F** –

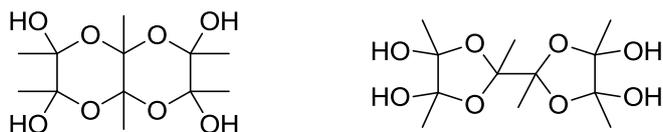
тример биацетила, т. е. имеет формулу $C_{12}H_{18}O_6$. Степень ненасыщенности для **F** равна 4. Из спектральных данных можно сделать вывод, что соединение **F** содержит 6 метильных групп. Две из них входят в состав групп CH_3CO , наличие которой следует из реакции с динитрофенилгидразином. Кроме того, в молекуле должны присутствовать два цикла и 4 метильные группы, но нет фрагментов 1,2-диола, 1,2-дикетона или α -гидроксикетона (нет реакции с $NaIO_4$). Единственная формула, удовлетворяющая этому условию, приведена ниже. Очевидно, **F** образуется в результате гидратации биацетила и последовательных реакций гидроксильных групп с группами $C=O$.



На схеме остались только четыре нерассмотренные реакции: превращение **F** в **G**, **A** в **G**, **A** в **M** и **G** в **L**. Последняя не может быть альдольной конденсацией. То же можно сказать и о реакциях **A**, поскольку альдольная конденсация **A** уже была рассмотрена. Следовательно, альдольная конденсация – превращение **F** в **G**. Для этого ацетильные группы в **F** должны находиться по одну сторону от бициклической основы. При взаимодействии **G** с метиллитием образуется диол **L**, имеющий плоскость симметрии:



3. Поскольку **M** не может иметь 11 атомов водорода, можно сделать вывод, что атомов водорода 22: 6 метильных групп и 4 гидроксигруппы. Можно предположить, что **M** образуется из трех молекул **A** (по 2 метильные группы в каждой) и (с учетом числа атомов водорода) – двух молекул воды. При этом соединение **M** должно иметь один (и только один) из следующих элементов симметрии: 1) центр симметрии; 2) плоскость симметрии или 3) ось симметрии второго порядка. Тогда возможный ответ – один из дастереомеров приведенных ниже структур, имеющий указанный элемент симметрии.



Система оценивания

1. 2 уравнения по 1 баллу. Всего 2 балла.

2. Структурные формулы **A, C–E, H, N** – по 1 баллу. Структуры **B, F, G, I–M** – по 2 балла.

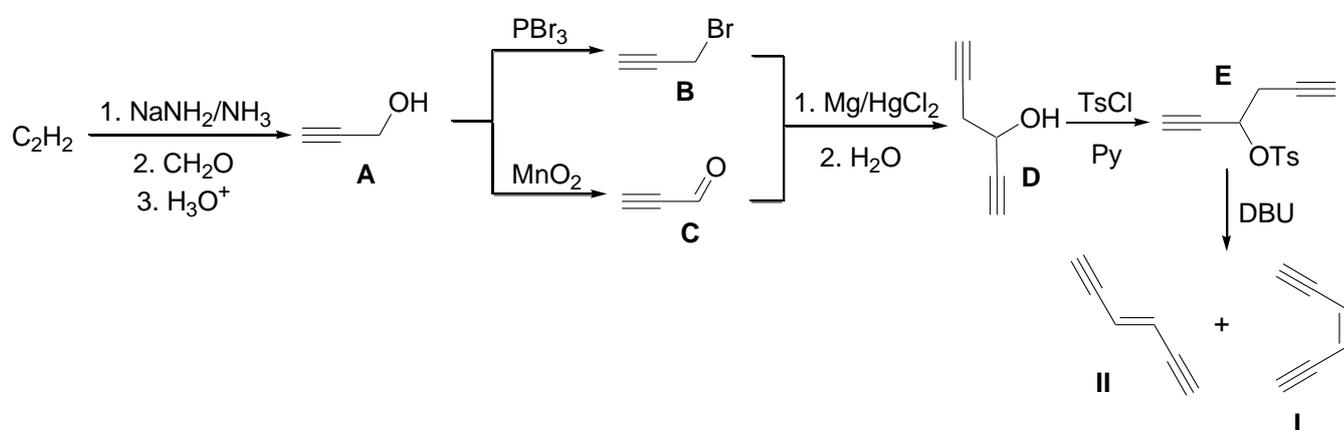
Всего 22 балла.

3. 1 структура – 1 балл.

Итого: 25 баллов

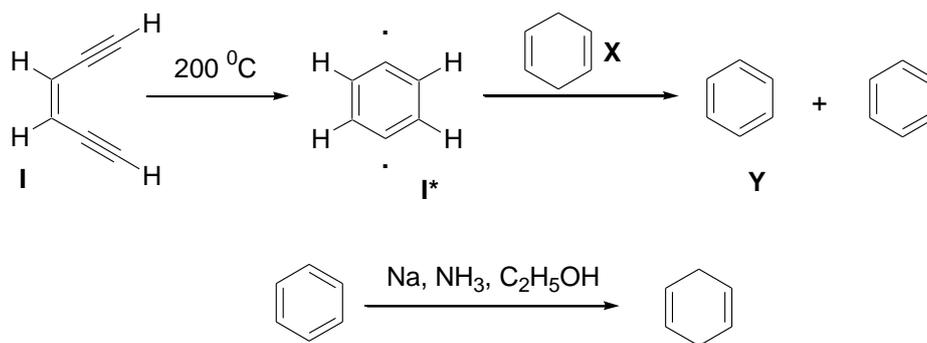
Задача О-3 (авторы И. В. Трушков, С. Г. Бахтин):

1.



II – это *транс*-изомер, поскольку, являясь более стабильным, образуется в большем количестве.

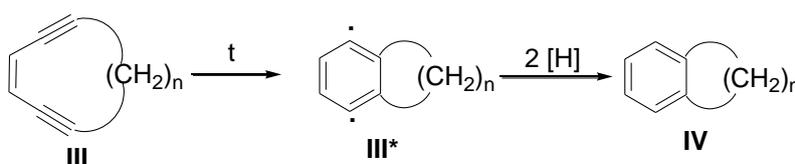
Характерная особенность сопряженных эндинов – их циклизация в 1,4-дегидробензолы, являющиеся бирадикалами (реакция Бергмана). Очевидно, что углеводород **Y**, в который превращается **I*** за счет отрыва двух атомов H от соединения **X**, может быть только бензол. Поскольку количество образовавшегося бензола равно сумме количеств **I** и **X**, можно сделать вывод, что структура **X** близка к структуре бензола, а его формула будет $C_6H_6 + 2H = C_6H_8$ (циклогексадиены или циклогексин). Однако циклогексин очень неустойчив. Из изомерных циклогексадиенов в одну стадию из бензола можно получить только циклогексадиен-1,4 путем восстановления по Берчу.



Независимо от среды, в которой осуществляют нагревание **I**, образующийся интермедиат **I*** будет присоединять 2 фрагмента в 1,4-положения бензольной системы:



2. Представим превращения, происходящие с **III**, следующим образом:



Здесь источником двух атомов H служит углеводородный растворитель. Мультиплет в спектре ПМР **IV** при 7.4 м. д. – это сигнал ароматических протонов. Легко видеть, что молекула **IV** содержит 4 таких атома. Тогда с учетом соотношения интенсивностей, остается еще $4 + 4 = 8$ атома H, т. е. $n = 8/2 = 4$ (1,2,3,4-тетрагидронафталин).

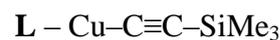
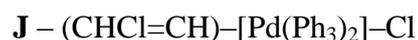
3. Для **I** $A = 1.45 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1} = 5.22 \cdot 10^{16} \text{ час}^{-1}$. $E_A = 134 \text{ кДж/моль}$. $k_I = A \cdot \exp(-E_A/RT) = 5.22 \cdot 10^{16} \cdot \exp(-134000/8.314 \cdot 310) = 1.37 \cdot 10^{-6} \text{ час}^{-1}$. С другой стороны, для реакции первого порядка:

$$k = t^{-1} \ln(C_0/C_{\text{тек}}).$$

Из значения $\tau_{90\%}$ (когда $C_0/C_{\text{тек}} = 100/10 = 10$), находим, что $k_{III} = 59^{-1} \ln 10 = 3.90 \cdot 10^{-2} \text{ час}^{-1}$. В итоге, $k_{III} \gg k_I$. Это объясняется тем, что главным фактором, определяющим скорость циклизации, является достаточная близость терминальных *sp*-центров реагирующей системы. В 10-членном циклическом **III** это расстояние значительно меньше, чем в ациклическом **I**.

4. Для установления **M** применим к его комплексу правило Сиджвика (правило 18 электронов), учитывая, что каждый лиганд PPh_3 является донором двух электронов: $N + 4 \cdot 2 = 18$ (здесь N – число валентных электронов **M**). Отсюда $N = 10$. Десятым элементом в 5 периоде является палладий Pd. Теперь расшифруем **W**. Из каталитического цикла видно, что при взаимодействии $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{W}$ с CuCl в присутствии BuNH_2 образуется **L** и отщепляется HCl . Тогда формула **L** – $\text{C}_5\text{H}_9\text{CuW}$. Из массовой доли Cu в **L** рассчитываем, что $A_W = 28$ г/моль. Это кремний Si.

$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ может быть или 1,1-дихлорэтиленом, или 1,2-дихлорэтиленом. Из структуры и стереохимии **I** делаем вывод, что это (*Z*)-1,2-дихлорэтилен. Тогда фрагмент $\text{C}\equiv\text{C}$ в **I** был получен из $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Si}$. Несложно догадаться, что речь идет об $\text{HC}\equiv\text{CSiMe}_3$. Теперь можно записать строение оставшихся веществ:



Примечание. Во всех соединениях двойная связь сохраняет *Z*-конфигурацию. Строение промежуточных металлоорганических соединений считать верным при их изображении в общем виде, как это показано выше (без учета геометрии квадратных комплексов Pd).

Система оценивания

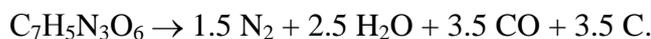
1. Структурные формулы 12 соединений по 1 баллу. Всего 12 баллов.
2. Структурные формулы **III** и **IV** – по 1 баллу. Всего 2 балла.
3. Расчет констант скоростей для **I** и **III** – по 1 баллу. Объяснение – 1 балл. Всего 3 балла.
4. Элементы **M** и **W** – по 1 баллу. Структурные формулы **F–H**, **J–L** – по 1 баллу. Всего 8 баллов.

Итого: 25 баллов.

ХИМИЯ И ЖИЗНЬ

Задача «Химия и жизнь»-1 (авторы И. В. Трушков, В. В. Ерёмин)

1. При быстропотекающем разложении одного моля **У** выделяется $4570 / (1000/227) = 1037$ кДж теплоты. Такой тепловой эффект соответствует реакции разложения:



$$Q = 2.5 \cdot 286 + 3.5 \cdot 110 - 63 = 1037 \text{ кДж/моль}$$

2. Уравнение разложения нитрата аммония в обычных условиях:



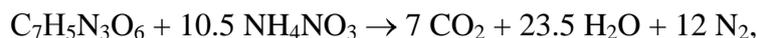
В присутствии восстановителя N_2O окисляет его, отдавая атом кислорода. Согласно уравнению разложения **У**, для полного окисления одного моля **У** до углекислого газа, азота и воды требуется 10.5 молей атомов O:



то есть 10.5 молей NH_4NO_3 . Массовая доля нитрата аммония в такой смеси:

$$\omega(NH_4NO_3) = \frac{10.5 \cdot 80}{10.5 \cdot 80 + 227} = 0.787 = 78.7\% .$$

Согласно уравнению реакции



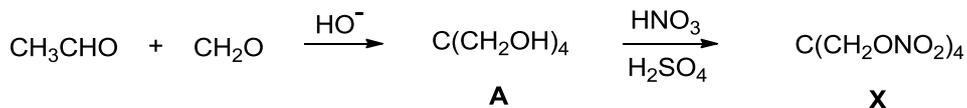
из 1 моля **У** и 10.5 молей NH_4NO_3 , занимающих объем $(227 + 10.5 \cdot 80) / 2.0 = 533.5 \text{ см}^3$, выделяется 19 молей газов общим объемом

$$V = nRT / p = 19 \cdot 8.314 \cdot 298 / 101.3 \approx 465 \text{ л},$$

что превышает объем исходной твердой смеси в $465 / 0.5335 \approx 870$ раз.

3. Катализируемое кислотой взаимодействие двух карбонильных соединений – реакция альдольной конденсации. В зависимости от соотношения $CH_2O:CH_3CHO$ она может приводить к 3-гидрокипропионовому альдегиду (1:1), 3-гидрокси-2-(гидроксиметил)-пропионовому альдегиду (2:1) и 3-гидрокси-2,2-бис(гидроксиметил)пропионовому альдегиду (3:1), а при большем избытке CH_2O последний может вступать в реакцию

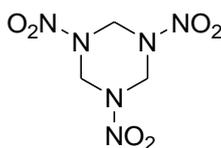
Каннищаро с образованием пентаэритрита и соответствующей кислоты. Вторая стадия – превращение гидроксигруппы –ОН в соответствующий нитрат –ONO₂. Содержанию С и Н удовлетворяет формула C₅H₈N₄O₁₂ – пентаэритриттетранитрат.



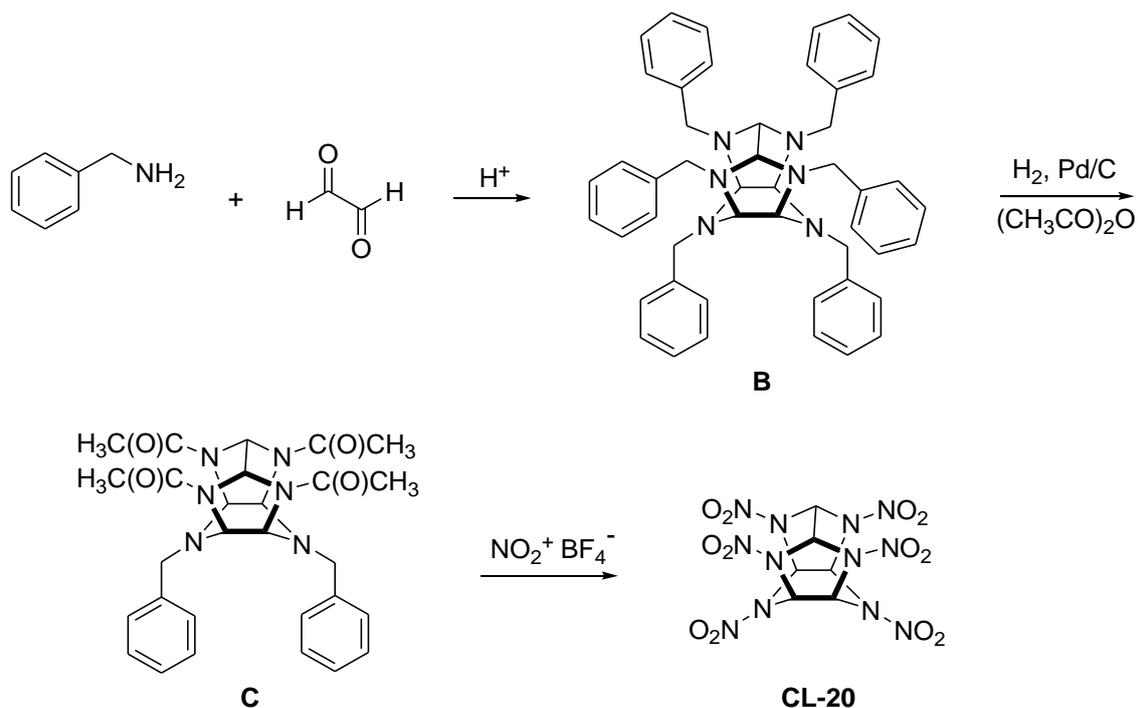
4. Исходя из содержания элементов, формула **Т4** – (CH₂N₂O₂)_n, причем все атомы углерода и водорода в нем эквивалентны. Учитывая методы получения **Т4**, можно сделать вывод, что это – циклическое соединение, состоящее из повторяющегося фрагмента (–CH₂N(NO₂)–). Для определения количества таких фрагментов, рассчитаем количество газов, выделяющихся при быстром разложении 1 моля **Т4**. $v = pV/RT = 163 \cdot 100 / (8.314 \cdot 327) = 6$ моль. Уравнение быстрого разложения:



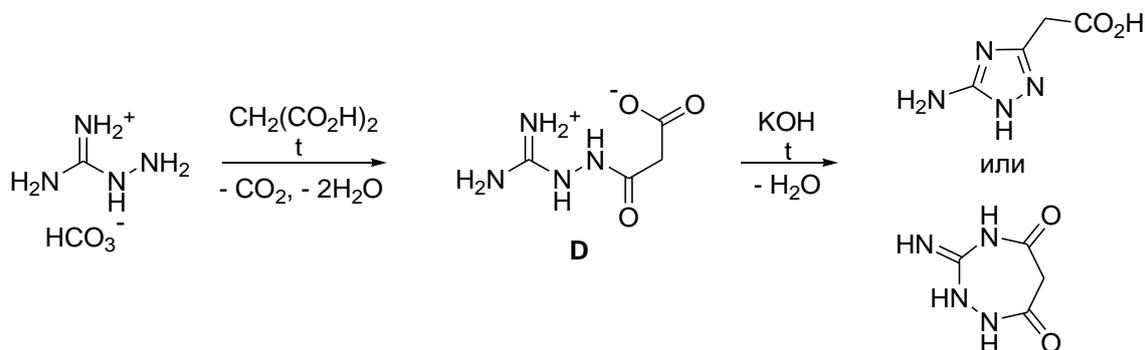
Отсюда $n = 3$ (вода при указанных условиях – жидкость). Формула **Т4**:



Соединения **В** и **С** имеют, очевидно, скелет CL-20, однако вместо нитрогрупп на атомах азота находятся другие заместители. Значит, вещество **С** содержит 6 групп СН и 6 атомов азота, с которыми, учитывая метод получения, могут быть соединены либо бензильные группы (C₆H₅CH₂), либо ацетильные фрагменты (CH₃CO). Наличие в веществе **С** четырех атомов кислорода однозначно приводит к выводу о том, что 4 атома азота присутствуют в виде амида (NC(O)CH₃), а еще два несут бензильные группы, что согласуется с формулой C₂₈H₃₂N₆O₄. В молекуле CL-20 имеется два типа атомов азота – 4 атома одного типа и 2 другого. Можно предположить, что 4 ацетильных группы соединены с атомами первого типа, а 2 бензильных – с атомами азота второго типа. **С** образуется в результате гидронолиза связей N–CH₂C₆H₅, сопровождающегося ацилированием образовавшихся групп NH. Иначе говоря, в **В** на всех атомах азота находятся бензильные группы, что согласуется с методом его получения. Итак,

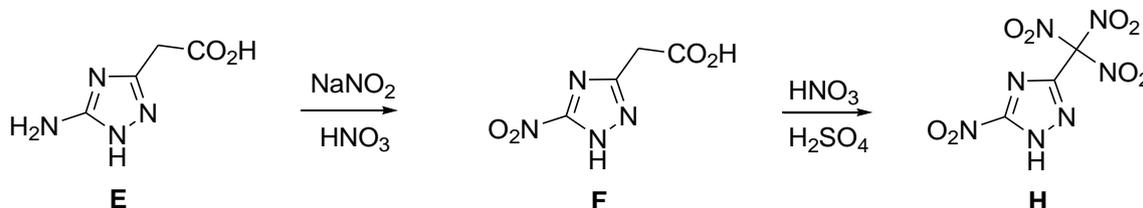


5. Вещество **D** образуется при взаимодействии гидрокарбоната гуанидиния ($C_2H_8N_4O_3$) с малоновой кислотой ($C_3H_4O_4$) с отщеплением одной молекулы CO_2 и двух молекул H_2O . Следовательно, молекулярная формула **D** – $C_4H_{10}N_4O_3$. Логично предположить, что отщепление CO_2 и одной молекулы H_2O соответствует превращению соли гуанидиния в гуанидин, который далее реагирует с малоновой кислотой с отщеплением молекулы H_2O . Очевидно, речь идет об образовании моноамида. Поскольку в молекуле гуанидина наиболее активной является группа $-NNH_2$, именно она и будет вступать в реакцию. На следующей стадии происходит отщепление еще одной молекулы воды. Можно предположить два варианта: а) образование семичленного цикла с двумя амидными связями в результате взаимодействия NH_2 -группы с фрагментом $-COOH$; и б) ароматизация в результате взаимодействия NH_2 -группы с амидным карбонилем:

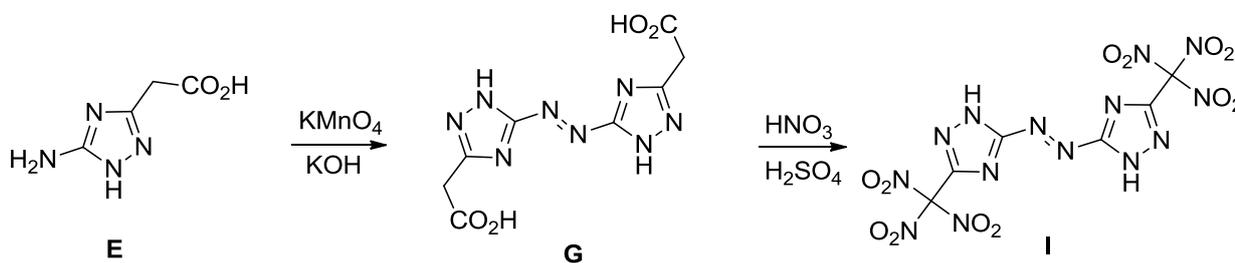


Чтобы выбрать между этими структурами, рассмотрим данные о соединениях **F** и **H**. Во-первых, **F** по сравнению с **E** содержит два дополнительных атома кислорода, но на два атома водорода меньше. Это согласуется с окислением ароматической группы $-NH_2$ до

–NO₂ (верхняя структура) либо с окислением группы CH₂ до кетона (нижняя структура). Во-вторых, **Н** является продуктом нитрования **Ф**, однако из молекулярных формул **Ф** и **Н** следует, что при нитровании **Ф** теряет не только три атома водорода, но и фрагмент CO₂, что возможно, если одна нитрогруппа замещает –CO₂H. Следовательно, **Ф** содержит карбоксильную группу. Тогда **Н** – 5-нитро-3-(тринитрометил)-1,2,4-триазол, а **Ф** – 2-(5-амино-1,2,4-триазол-3-ил)уксусная кислота.



Соединение **И** отличается от **Н** тем, что содержит в 2 раза больше атомов углерода, водорода и азота, но 12, а не 16 атомов кислорода. Иначе говоря, **И** – димерный аналог **Н**, но содержит на 4 атома кислорода меньше, то есть меньше на две нитрогруппы. При этом последняя стадия аналогична таковой для получения **Н**. Это возможно только в том случае, если **Г** – димерный аналог **Ф**, но также содержит меньше нитрогрупп. Поскольку **Г** образуется при окислении **Е**, можно сделать вывод, что это – продукт окисления аминотриазола в азопроизводное:



6. Уравнения сгорания и удельные теплоты сгорания веществ **И**, **Ж**·1/2 H₂O, **К**·2H₂O:



$$Q = 6 \cdot 394 + 286 - (-555) = 3205 \text{ кДж/моль}$$

$$V_m = M / \rho = 462 / 1.83 = 252 \text{ см}^3/\text{моль}$$

$$Q = 3205 / 252 = 12.7 \text{ кДж/см}^3$$

Ж·1/2 H₂O Формула кристаллогидрата: C₃HN₇O₈ + C₄H₈N₁₀ + 1/2H₂O = C₇H₁₀N₁₇O_{8.5}

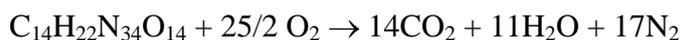


$$Q = 7 \cdot 394 + 5 \cdot 286 - (-626) = 4814 \text{ кДж/моль}$$

$$V_m = M / \rho = 468 / 1.81 = 259 \text{ см}^3/\text{моль}$$

$$Q = 4814 / 259 = 18.6 \text{ кДж/см}^3$$

К·2Н₂О Формула кристаллогидрата: $C_6H_2N_{14}O_{12} + 2C_4H_8N_{10} + 2H_2O = C_{14}H_{22}N_{34}O_{14}$



$$Q = 14 \cdot 394 + 11 \cdot 286 - (-1630) = 10292 \text{ кДж/моль}$$

$$V_m = M / \rho = 890 / 1.94 = 459 \text{ см}^3/\text{моль}$$

$$Q = 10292 / 459 = 22.4 \text{ кДж/см}^3$$

$$E_{\text{кин}} = 1000 \cdot (2000)^2 / 2 = 2 \cdot 10^9 \text{ Дж} = 2 \cdot 10^6 \text{ кДж}$$

$$Q_{\text{сгор}} = 4 \cdot 10^6 \text{ кДж}$$

Удельная теплота сгорания: $4 \cdot 10^6 / (220 \cdot 10^3) = 18 \text{ кДж/см}^3$ – вещество **Ж**·1/2 Н₂О

Система оценивания:

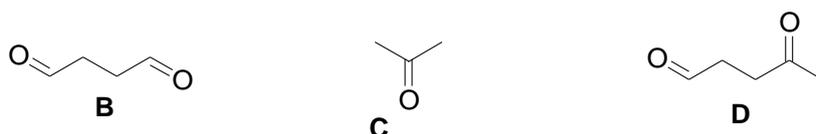
1. Уравнение реакции разложения **У** – 1 балл. Подтверждение термохимическим расчетом – 2 балла. Всего – **3 балла**.
2. Расчет массовой доли нитрата аммония – 2 балла (из них 1 балл – за уравнение реакции). Расчет отношения объемов – 2 балла. **Всего 4 балла**.
3. Структурные формулы **А** и **Х** по 1 баллу. **Всего 2 балла**.
4. Структурные формулы **В** и **С** по 1.5 балла. **Всего 3 балла**.
5. Структурные формулы **Д-И** по 1.5 балла. **Всего 9 баллов**.
6. Правильный ответ – **4 балла** при условии, что он подтвержден уравнением сгорания и расчетом удельной теплоты. Частичные баллы: молекулярные формулы веществ **Ж** и **К** или их кристаллогидратов – по 0.5 балла; уравнения сгорания – еще по 0.5 балла. Правильный ответ без расчета – 0 баллов.

Всего – 25 баллов

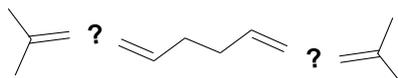
Задача «химия и жизнь»-2 (автор С. Г. Бахтин)

1. При озонировании **A** получили $1 + 2 + 4 = 7$ молекул продуктов, значит **A** содержит 6 двойных связей. Формула алканов – C_nH_{2n+2} , а каждая двойная связь уменьшает число атомов H на два. Тогда формула класса полиенов, к которому относится **A** – C_nH_{2n-10} .

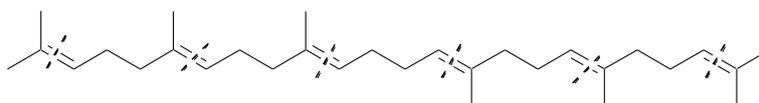
2. Для C_nH_{2n-10} $\omega(C) = 87.8\%$, отсюда $n = 30$, формула сквалена $C_{30}H_{50}$. Исходя из элементного состава, получаем следующие формулы продуктов озонирования: **B** – $(C_2H_3O_2)_a$, **C** – $(C_3H_6O)_b$, **D** – $(C_5H_8O_2)_c$. Сразу можно видеть, что $a \geq 2$, ведь вещества с формулой $C_2H_3O_2$ не существует. Из мольного соотношения продуктов, $C_{2a} + 2C_{3b} + 4C_{5c} = C_{30}$. С учетом ограничений, наложенных на a , единственно возможный вариант, когда $a = 2$, $b = 1$, $c = 1$. Йодоформная проба говорит о наличии в веществе $CH_3C=O$ группы, реакция серебряного зеркала – о наличии в веществе альдегидной группы. Все продукты, согласно условию, неразветвленные. Итак:



вещество **B** образуется в количестве 1 моль, значит фрагмент $=CH-CH_2-CH_2-CH=$ находится в центре молекулы **A**. Поскольку ацетон имеет только одну карбонильную группу, то фрагмент $(CH_3)_2C=$ находится «на краю» молекулы **A**, с двух сторон (т. к. получили 2 моль **C**). Предварительная структура **A**:

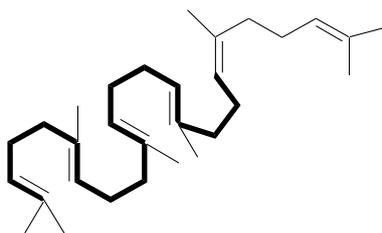


Поскольку молекула симметрична, то оставшиеся четыре фрагмента из **D** ($=C(CH_3)-CH_2-CH_2-CH=$) следует поместить по два на место каждого вопросительного знака «?». Существует только один способ такого сочленения фрагментов, чтобы вся молекула содержала только одинаково замещенные двойные связи:

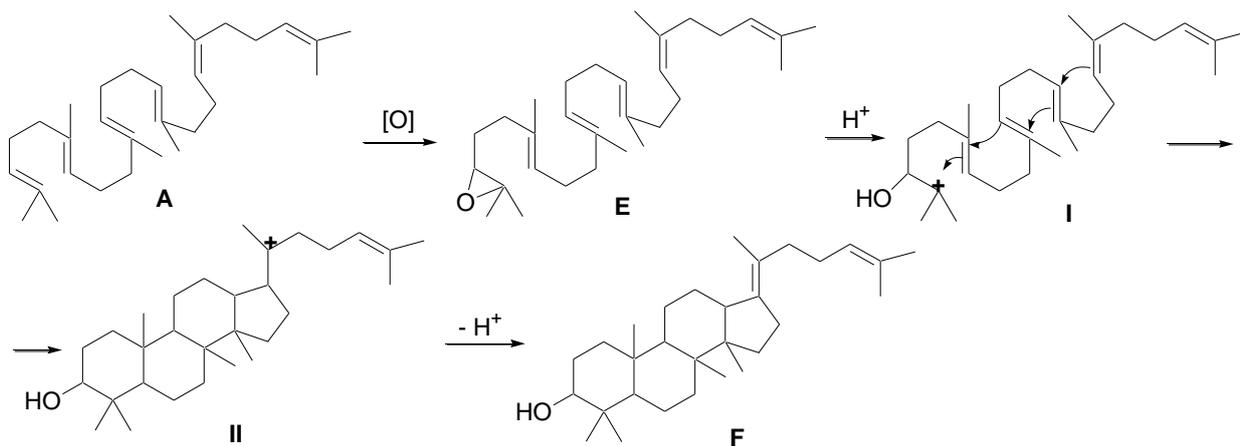


Все двойные связи тризамещенные, имеют *транс*-конфигурацию (самый стабильный геометрический изомер).

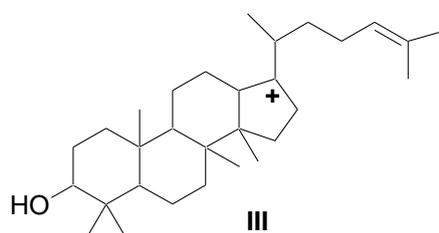
3.



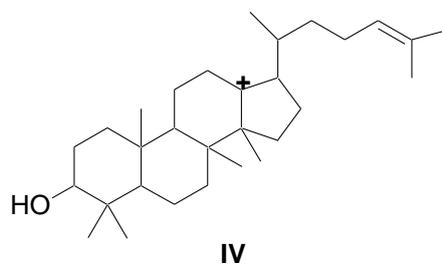
4.



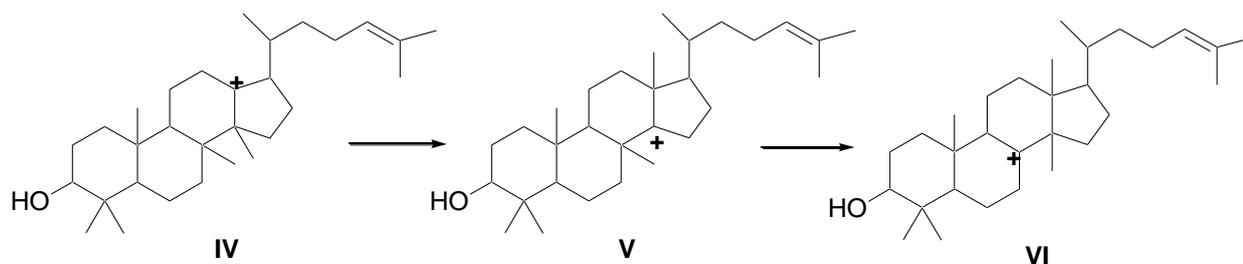
Согласно условию, протонирование **F** дает катион, отличный от **II**:



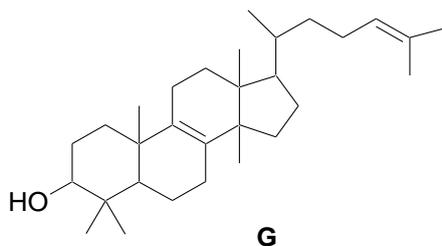
Для него есть только один вариант миграции H^+ , чтобы получился новый третичный катион:



Миграция двух метильных групп:



Отщепление H^+ из **VI** и дает искомый продукт **G**, то есть ланостерин:



5. а) Гидрофильной частью молекулы холестерина является OH -группа.

б) Холестерин, в связи с высокой температурой плавления, обладает меньшей подвижностью и будет уменьшать «текучесть» мембраны, то есть будет уменьшать подвижность цепей жирных кислот, из которых состоит гидрофобная часть мембраны. Следовательно, чем больше холестерина в составе мембраны, тем меньше ее проницаемость.

Система оценивания:

1. Расчет числа двойных связей, содержащихся в молекуле **A** – 2 балла. Общая формула класса полиенов, к которому принадлежит **A** – 2 балла. Всего 4 балла.
2. Структурные формулы соединений **A–D** – по 2 балла. Всего 8 баллов.
3. Структурная формула сквалена – 3 балла.
4. Структурные формулы соединений **E, G, I – VI** – по 1 баллу. Всего 6 баллов.

5. а) 2 балла, б) 2 балла.

Итого – 25 баллов.