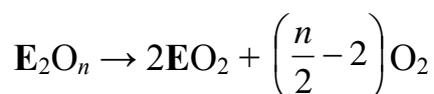


## Десятый класс

### Решение задачи 10-1 (автор: Курамшин Б.К.)

1. Из  $3d$ -элементов только цинк и скандий не могут в силу электронного строения иметь степень окисления +4. Значит, **А** – Sc (устойчив в степени окисления +3), а **Б** – Zn (типичная степень окисления +2).

Определим элемент **Е** по потере массы при прокаливании высшего оксида ( $E_2O_n$ ) с образованием оксида **Е**(IV). Уравнение реакции в общем виде имеет вид:



Потерю массы выразим через молярные массы оксида и кислорода:

$$0.1600 = \frac{\left(\frac{n}{2} - 2\right) \cdot 32}{2M(E) + 16n} = \frac{8n - 32}{M(E) + 8n}$$

$$0.16M(E) + 1.28n = 8n - 32$$

$$M(E) = 42n - 200$$

Возможны значения  $n$  от 5 до 7.

$n$	$M(E)$ , г/моль	<b>Е</b> и $E_2O_n$
5	10	–
6	52	Cr и $CrO_3$
7	94	–

Таким образом, **Е** – Cr.

Оксид четырехвалентного  $3d$ -металла, встречающийся в природе в виде минерала – это пиролюзит, диоксид марганца. Значит, **Ж** – это Mn.

Вещество  $Z_5$ , образующееся при прокаливании вещества  $Z_4$  – скорее всего, оксид. Элемент **З** можно также найти из массовой доли металла в оксиде: пусть он имеет формулу  $Z_2O_m$ .

$$w(Z) = 0.6994 = \frac{2M(Z)}{2M(Z) + 16m} = \frac{M(Z)}{M(Z) + 8m}$$

$$0.6994M(Z) + 5.595m = M(Z)$$

$$M(Z) = 18.61m$$

$m$	$M(\mathbf{З}), \text{ г/моль}$	$\mathbf{З}$ и $\mathbf{З}_2\text{O}_m$
1	18.61	F (???)
2	37.22	–
3	55.83	<b>Fe и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>
4	74.44	As и AsO <sub>2</sub> (?)
5	93.05	<b>Nb и Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>
6	111.66	Cd и CdO <sub>3</sub> (?)

Получаем 2 разумных варианта – железо и ниобий. Однако ниобий не расположен в третьем периоде, таким образом, **З** – Fe.

Устойчивые растворимые в воде соединения в степени окисления +4 образуют ванадий и титан. Бесцветный хлорид, раствор которого восстанавливается с образованием сиренево-фиолетового раствора, - это TiCl<sub>4</sub>, а VCl<sub>4</sub> в воде гидролизует с образованием голубого раствора VO<sup>2+</sup>. То есть **К** – это V, **И** – Ti.

Осталось только три переходных элемента 3 периода: медь, никель и кобальт, и нерасшифрованные **В**, **Г** и **Д**. Цезиевые соли **В**<sub>1</sub>, **Г**<sub>1</sub>, **Д**<sub>1</sub> содержат октаэдрические комплексные частицы, содержащие атомы металла в степени окисления +4. То есть их общая формула – Cs<sub>2</sub>[MF<sub>6</sub>]. Молярные массы металлов растут в ряду Ni, Co, Cu, поэтому массовая доля цезия будет возрастать в обратном порядке: Cs<sub>2</sub>[CuF<sub>6</sub>], Cs<sub>2</sub>[CoF<sub>6</sub>], Cs<sub>2</sub>[NiF<sub>6</sub>], что соответствует ряду **Д**<sub>1</sub>, **Г**<sub>1</sub>, **В**<sub>1</sub> в условии. Значит, **В** – Ni, **Г** – Co, **Д** – Cu.

В итоге получаем:

<b>А</b>	<b>Б</b>	<b>В</b>	<b>Г</b>	<b>Д</b>	<b>Е</b>	<b>Ж</b>	<b>З</b>	<b>И</b>	<b>К</b>
Sc	Zn	Ni	Co	Cu	Cr	Mn	Fe	Ti	V

2. Фторидные комплексы были соотнесены в п.1: **В**<sub>1</sub> – Cs<sub>2</sub>[NiF<sub>6</sub>], **Г**<sub>1</sub> – Cs<sub>2</sub>[CoF<sub>6</sub>], **Д**<sub>1</sub> – Cs<sub>2</sub>[CuF<sub>6</sub>].

Пероксид натрия реагирует с одним из оксидов железа (**З**<sub>2</sub>). Это либо FeO, либо Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Найдем мольное соотношение Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : **З**<sub>2</sub> для обоих случаев из навесок, данных в условии.

$$n(\text{Na}_2\text{O}_2) : n(\text{FeO}) = \frac{m(\text{Na}_2\text{O}_2)}{M(\text{Na}_2\text{O}_2)} : \frac{m(\text{FeO})}{M(\text{FeO})} = \frac{2.84}{77.98} : \frac{1.31}{71.85} = 2.00 : 1$$

$$n(\text{Na}_2\text{O}_2) : n(\text{Fe}_3\text{O}_4) = \frac{m(\text{Na}_2\text{O}_2)}{M(\text{Na}_2\text{O}_2)} : \frac{m(\text{Fe}_3\text{O}_4)}{M(\text{Fe}_3\text{O}_4)} = \frac{2.84}{77.98} : \frac{1.31}{231.55} = 6.43 : 1$$

Как видим, отношение целых чисел получается только в случае оксида FeO, значит,  $\text{З}_2$  – это FeO. Тогда реагируют  $\text{Na}_2\text{O}_2$  с FeO в соотношении 2 : 1, то есть в  $\text{З}_1$  на 1 атом Fe приходится 4 атома Na. Поскольку степень окисления железа по условию +4, а натрия – +1, то формула  $\text{З}_1$  –  $\text{Na}_4\text{FeO}_4$ .

При гидролизе  $\text{Na}_4\text{FeO}_4$  образуется красно-фиолетовый раствор  $\text{З}_3$  и бурый осадок  $\text{З}_4$ , при прокаливании образующий  $\text{З}_5$  ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).  $\text{З}_4$  – это  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (или  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ). Тогда в  $\text{З}_3$  степень окисления железа должна быть выше +4. Такой солью является феррат(VI) натрия, устойчивый только в сильнощелочной среде, а потому при пропускании углекислого газа окисляющий воду.  $\text{З}_3$  –  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$ .

Итого:

$\text{В}_1$	$\text{Г}_1$	$\text{Д}_1$	$\text{З}_1$	$\text{З}_2$	$\text{З}_3$	$\text{З}_4$	$\text{З}_5$
$\text{Cs}_2[\text{NiF}_6]$	$\text{Cs}_2[\text{CoF}_6]$	$\text{Cs}_2[\text{CuF}_6]$	$\text{Na}_4\text{FeO}_4$	FeO	$\text{Na}_2\text{FeO}_4$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$

### 3. Уравнения реакций:



или другие варианты с образованием фторидов хлора ( $\text{ClF}$ ,  $\text{ClF}_3$  или  $\text{ClF}_5$ );



### Система оценивания:

1	Элементы А – К по 1 баллу Cr и Fe без подтверждения расчетом – по 0.5 балла.	10 баллов
2	Вещества $\text{В}_1$ , $\text{Г}_1$ , $\text{Д}_1$ , $\text{З}_1$ – $\text{З}_5$ – по 1 баллу. $\text{Na}_4\text{FeO}_4$ без расчета – 0.5 балла.	8 баллов
3	Уравнения реакций а) – г) – по 0.5 балла.	2 балла
<b>ИТОГО: 20 баллов</b>		

### Решение задачи 10-2 (автор: Трофимов И.А.)

1. Наиболее разумно предположить, что раз выделяющийся при

растворении в HCl газ даёт осадок с баритовой водой, то это либо углекислый либо сернистый газ. Согласно условию, всего выделилось моль газа:

$$v(\text{газа}) = \frac{pV}{RT} = \frac{1 \text{ атм} \cdot 0.123 \text{ л}}{0.082 \frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 300 \text{ К}} = 0.005 \text{ моль.}$$

Из условий можно понять, что масса выделившегося газа **G** равна 0.22 г. Получим, что его молярная масса – 44 г/моль, а значит **G** – CO<sub>2</sub>. Другой продукт реакции **A** с соляной кислотой – это раствор соли **B**, которая при взаимодействии с сероводородом даёт осадок.

Установить металл, входящий в состав веществ на схеме можно предположив, что лёгкий элемент, входящий в состав **F** (X<sub>m</sub>S<sub>n</sub>) – это сера. Исходя из этого можно рассчитать молярную массу металла:

$$M_r(\text{X}) = \frac{1}{m} \left( \frac{32.06n \text{ г/моль}}{0.18709} - 32.06n \text{ г/моль} \right) = \frac{139.3n}{m} \text{ г/моль.}$$

<i>m</i> \ <i>n</i>	1	2	3
1	139.3 (Ce?)	278.6 (Mt?)	417.9 (–)
2	69.65 (Ga?)	139.3 (Ce?)	209.0 ( <b>Bi!</b> )

Из полученных расчётом четырёх вариантов однозначно можно отместить церий, поскольку для него характерны степени окисления +3 и +4, а не +2. Мейтнерий не образует устойчивых соединений, потому обсуждение его химических свойств имеет лишь умозрительный характер. Наконец, галлий в степени окисления +1 образует лишь галогениды, которые разлагаются водой; значит, необходимо исключить этот вариант. Получаем, что **X** – висмут **Bi**.

По данным о выделении CO<sub>2</sub> из известной навески минерала устанавливается его молярная масса – 510 г/моль, из чего получаем, что **A** – Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>). Тогда, так как висмут в основном проявляет степень окисления +3, **B** – BiCl<sub>3</sub>, **C** – Bi(OH)<sub>3</sub>, **E** – H[BiI<sub>4</sub>].

При окислении гидроксида висмута(III) персульфатом калия в кислой среде образуется висмутат калия **D** (KBiO<sub>3</sub>), который способен в кислой среде окислять ионы Mn<sup>2+</sup> до ионов MnO<sub>4</sub><sup>–</sup>.

Для смешанного оксида **I** определим молярную массу:

$$V_{\text{ячейки}} = (10.105 \text{ \AA})^3 = 1.0317 \cdot 10^{-27} \text{ м}^3;$$

$$\begin{aligned}
 M_r(\mathbf{I}) &= \rho \cdot V_M = \rho \cdot \frac{N_A}{2} \cdot V_{\text{ячейки}} \\
 &= 9.20 \text{ г/см}^3 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot \frac{1}{2} \cdot 1.0317 \cdot 10^{-27} \text{ м}^3 = \\
 &= 9.20 \cdot 10^6 \text{ г/м}^3 \cdot 3.105 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{моль} \approx 2856 \text{ г/моль}.
 \end{aligned}$$

Так как это стехиометрический оксид типа  $k\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot l\text{SiO}_2$ , для определения состава решим уравнение:

$$\begin{aligned}
 466k + 60l &= 2856 \\
 l &= 47.60 - 7.767k \quad (0 < k \leq 6)
 \end{aligned}$$

$k$	$l$	$k$	$l$
6	1.00	3	24.3
5	8.77	2	32.1
4	16.5	1	39.8

Единственное целочисленное решение при  $k = 6$ , а значит **J** –  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}^{\dagger\dagger}$ .

Осталось установить состав веществ **H** и **I**. Исходя из массовых долей иода и висмута можем найти их атомное соотношение в веществе **I**:

$$\begin{aligned}
 M_r(\mathbf{I}) &= \frac{208.98n \text{ г/моль}}{0.25235} = \frac{126.905m \text{ г/моль}}{0.68957} \Rightarrow \frac{m}{n} = \frac{0.68957 \cdot 208.98}{0.25235 \cdot 126.905} \\
 &= 9 : 2.
 \end{aligned}$$

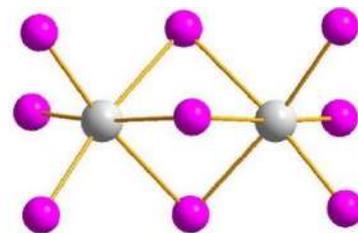
В наиболее простом случае в состав **I** входит два атома висмута и девять атомов иода (суммарный заряд 3–), тогда молярная масса вещества составляет 1656.32 г/моль. За вычетом массы атомов висмута и иода остаётся 96.22 г/моль, что должно приходиться на три однозарядных катиона или же один трёхзарядный. Обычно катионы органических соединений представлены алкиламинами, так что рассмотрим возможность существования  $\text{R}(\text{NH}_3)_3^+$  (с молярной массой 96.22 г/моль) или  $\text{RNH}_3^+$  (с молярной массой 32.07 г/моль). В первом случае на алкильный остаток приходится 45.127 г/моль (тогда **H** –  $\text{C}_3\text{H}_9(\text{NH}_2)_3$ , что невозможно из-за ограничений валентности атомов С и N), а во втором – 15.039 г/моль, что соответствует метильной группе (**H** – метиламин). Тогда **H** –  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  и **I** –  $[\text{CH}_3\text{NH}_3]_3[\text{Bi}_2\text{I}_9]^{\ddagger\dagger}$ .

<sup>††</sup> J.-L. Ortiz-Quinonez, I. Zumeta-Dube, D. Díaz, N. Nava-Etzana, E. Cruz-Zaragoza and P. Santiago-Jacinto. *Inorg. Chem.* 2017, **56**, pp. 3394–3403.

<sup>‡‡</sup> M.E. Kamminga, A. Stroppa et al. *Inorg. Chem.* 2017, **56**, pp. 33–41.

Шифр	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>
Вещество	Bi <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> )	BiCl <sub>3</sub>	Bi(OH) <sub>3</sub>	KBiO <sub>3</sub>	H[BiI <sub>4</sub> ] или BiI <sub>3</sub>
Шифр	<b>F</b>	<b>G</b>	<b>H</b>	<b>I</b>	<b>J</b>
Вещество	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	[CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> [Bi <sub>2</sub> I <sub>9</sub> ]	Bi <sub>12</sub> SiO <sub>20</sub>

Анион [Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub>]<sup>3-</sup> представляет собой два октаэдра [BiI<sub>6</sub>], «склеенных» по одной из граней.



Строение аниона [Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub>]<sup>3-</sup>

## 2. Уравнения реакций:

- 1) Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>) + 6HCl → 2BiCl<sub>3</sub> + CO<sub>2</sub>↑ + 3H<sub>2</sub>O;
- 2) 2BiCl<sub>3</sub> + 3H<sub>2</sub>S → Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>↓ + 6HCl;
- 3) CO<sub>2</sub> + Ba(OH)<sub>2</sub> → BaCO<sub>3</sub>↓ + H<sub>2</sub>O;
- 4) BiCl<sub>3</sub> + 3NaOH → Bi(OH)<sub>3</sub>↓ + 3NaCl;
- 5) Bi(OH)<sub>3</sub> + K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> + 3KOH  $\xrightarrow{\text{Ag}^+, t^0}$  KBiO<sub>3</sub> + 2K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 3H<sub>2</sub>O;
- 6) 4MnSO<sub>4</sub> + 10KBiO<sub>3</sub> + 14H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> → 4KMnO<sub>4</sub> + 5Bi<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + 3K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 14H<sub>2</sub>O;
- 7) Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>) + 8HI → 2H[BiI<sub>4</sub>] + CO<sub>2</sub>↑ + 3H<sub>2</sub>O;  
или Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>) + 6HI → 2 BiI<sub>3</sub> + CO<sub>2</sub>↑ + 3H<sub>2</sub>O;
- 8) 2H[BiI<sub>4</sub>] + 3CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> + HI → [CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>]<sub>3</sub>[Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub>];  
или 2BiI<sub>3</sub> + 3CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> + 3HI → [CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>]<sub>3</sub>[Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub>];
- 9) 6Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>) + SiO<sub>2</sub>  $\xrightarrow{650\text{ }^\circ\text{C}}$  Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub> + 6CO<sub>2</sub>↑.

## 3. Формула для расчёта выглядит следующим образом:

$$M_r(\mathbf{A}) = \rho \cdot V_M = \frac{\rho N_A abc}{z} \Rightarrow z = \frac{\rho N_A abc}{M_r(\mathbf{A})}.$$

При подстановке численных данных задачи получим:

$$abc = 3.865 \text{ \AA} \cdot 3.862 \text{ \AA} \cdot 13.68 \text{ \AA} = 2.04 \cdot 10^{-28} \text{ м}^3 = 2.04 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3;$$

$$z = \frac{8.15 \text{ г/см}^3 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 2.04 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3}{510 \text{ г/моль}} = 1.96 \approx 2.0.$$

## 4. Определим брутто-формулу К.

Элемент	C	H	S	N
ω, %	26.47	2.54	5.05	15.43
M <sub>r</sub> , г/моль	12.011	1.008	32.066	14.007
моль эл-та в 100 г К	2.204	2.520	0.1574	1.102
моль эл-та в 1 моль К	14.00	16.01	1.000	7.001

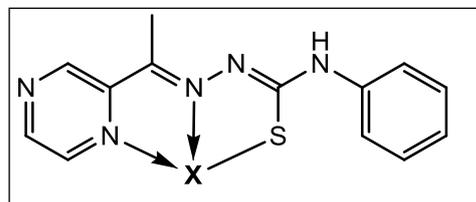
С учётом округления находим брутто-формулу остатка  $C_{14}H_{16}SN_7$ . Также в состав соединения **K** должны входить атомы висмута и, возможно, кислорода. Молярная масса **K** по полученному остатку составляет 635.3 г/моль. За вычетом остатка  $C_{14}H_{16}SN_7$  молярная масса составляет 320.9 г/моль. С учётом содержания хотя бы одного атома висмута получаем остаточную массу, равную 111.9 г/моль, что соответствует семи атомам кислорода. Значит, **K** –  $BiC_{14}H_{16}SN_7O_7$ .

Веществу **HL** соответствует брутто-формула  $C_{13}H_{13}SN_5$ , значит остатку  $L^-$  –  $C_{13}H_{12}SN_5^-$ . Тогда формулу **K** перепишем в виде  $Bi(L)CH_4N_2O_7$ . Так как в ходе синтеза применялась азотная кислота, можно предположить, что в составе комплекса могут находиться нитрат-ионы (тем более, что висмут, скорее всего, имеет в соединении степень окисления +3, ему необходимы другие противоионы, помимо  $L^-$ ). Тогда формулу **K** перепишем как  $Bi(L)(NO_3)_2CH_4O$ , что соответствует формуле  $Bi(L)(NO_3)_2(CH_3OH)^{\S\S}$ .

Поскольку анион  $L^-$  имеет большое количество неподелённых электронных пар, которые могут быть донированы центральному атому  $Bi^{3+}$ , логично предположить, что его дентатность  $l$  больше 1. Молекула метанола может проявлять единственную дентатность  $m - 1$ . Из этих соображений установим дентатность нитрат-ионов  $n$ , которые могут быть как моно-, так и бидентатными лигандами.

$$\begin{cases} l + m + 2n = 6 \\ l > 1, m = 1 \end{cases} \Rightarrow l + 2n = 5 \Rightarrow n < 2.$$

Так как дентатность нитрат-ионов меньше двух, в данном соединении они монодентатны, а лиганд  $L^-$  – тридентатный, как это показано на рисунке справа.



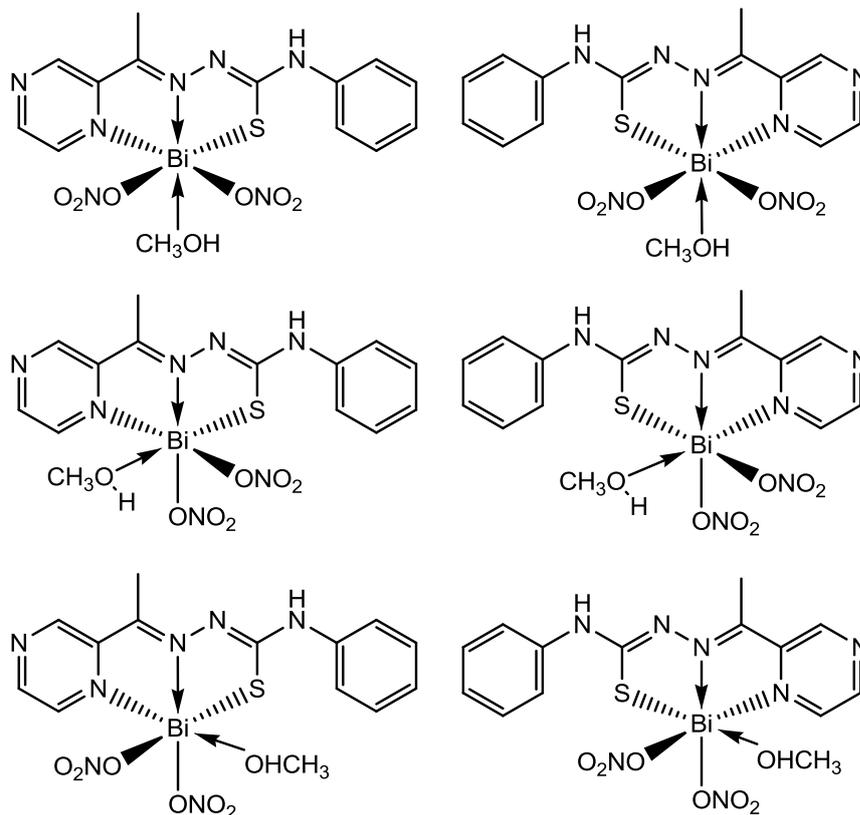
Тогда для этого комплекса возможны

нижеприведённые структурные формулы. Приведение любой из них

---

$\S\S$  M.-X. Li, L.-Z. Zhang, M. Yang, J.-Y. Niu, J. Zhou. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2012 (22), 7, pp. 2418–2423.

оценивается полным баллом.

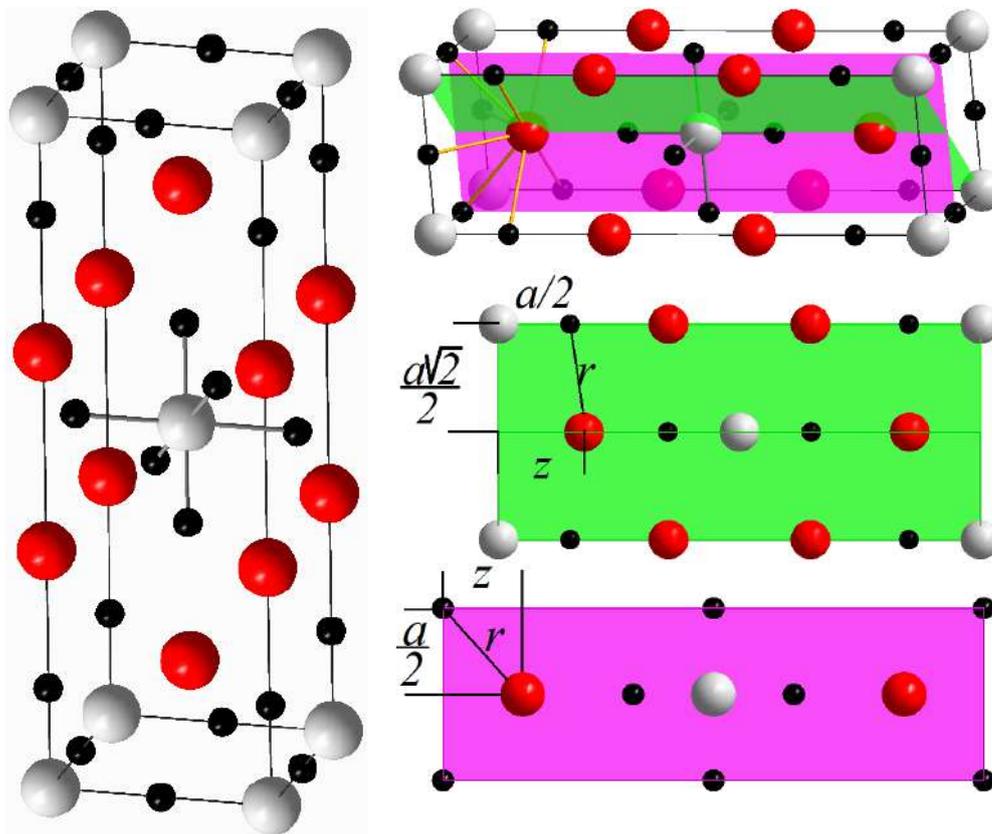


**Система оценивания:**

1.	Вещества А – J – по 0.5 балла Структурная формула аниона J	5 баллов 1 балл
2.	Уравнения реакций – по 1 баллу	9 баллов
3.	Расчёт числа формульных единиц А в элементарной ячейке <i>Общая формула, если вещество А не установлено – 1 балл</i>	2 балла
4.	Определение брутто-формулы K Дентатность лиганда L <sup>-</sup> Структурная формула K	1 балл 1 балл 1 балл
	<b><u>ИТОГО:</u></b>	<b>20 баллов</b>

**Решение задачи 10-3 (автор: Долженко В.Д.)**

Ответ на вопрос 4 не требует знания того структуры каких соединений изображены на рисунке и даже каков их состав. Начнем с ответа на этот вопрос.



Структура вещества **D** и сечения

Рассмотрим нижнюю грань параллелепипеда элементарной ячейки, т.к. по условию все расстояния между белыми и черными шарами одинаковы, черные шары лежат в центре ребер, т.е. расстояния между белыми и черными шарами составляет  $\frac{1}{2}a$ . Вдоль длинного ребра ячейки это расстояние должно сохраниться, т.е. координата будет  $(\frac{1}{2}a) / c = 0.160$  или  $1 - 0.160 = 0.840$ ). Таким образом, в зависимости от выбора начала координат любой из приведенных наборов координат является верным ответом на вопрос о координатах выделенного черного шара:  $(0; 0; 0.160)$ ,  $(0; 0; 0.840)$ ,  $(0; 1; 0.160)$ ,  $(0; 1; 0.840)$ ,  $(1; 0; 0.160)$ ,  $(1; 0; 0.840)$ ,  $(1; 1; 0.160)$ ,  $(1; 1; 0.840)$ .

По условию задачи (см. примечание) белый атом лежит строго в центре ячейки. Рассмотрим изображенные на рисунке сечения ячейки вещества **D**.

Расстояния между красным и черными шарами, используя теорему Пифагора, могут быть выражены следующим образом:

$$r^2 = (a/2)^2 + z^2$$

$$r^2 = (z - a/2)^2 + (a\sqrt{2}/2)^2$$

$$(a/2)^2 + z^2 = (z - a/2)^2 + (a\sqrt{2}/2)^2$$

$$\underline{a^2/4} + \underline{z^2} = \underline{z^2} - z a + \underline{a^2/4} + a^2/2$$

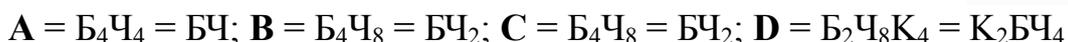
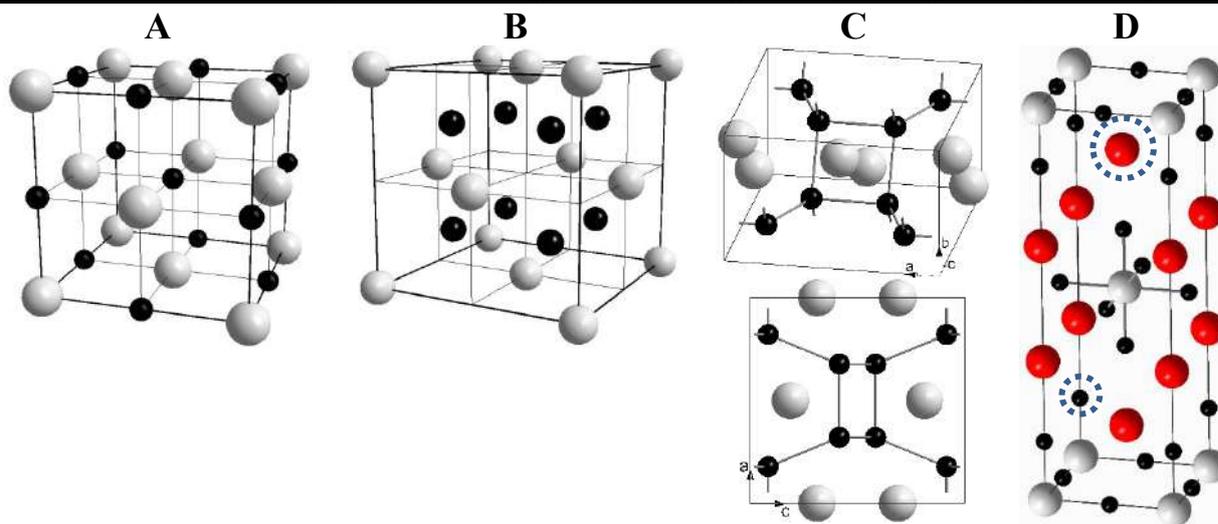
$$z = a/2$$

Таким образом, координаты красного шара, по аналогии с черным:

$$(0.5; 0.5; 0.160) \text{ или } (0.5; 0.5; 0.840)$$

Теперь определим состав соединений структуры, которых приведены в условии задачи. В таблице ниже приведены для шариков каждого цвета число атомов данного типа на рисунке и их количество в ячейке

	Доля	А		В		С		D		
		Б	Ч	Б	Ч	Б	Ч	Б	Ч	К
В вершинах	1/8	8	0	1	1			8	1	
На рёбрах	1/4		12	3					16	4
На грани	1/2	6	3		6	3	4	2	4	2
В объёме	1		1	1	8	8	2	2	8	8
ИТОГО:		4	4	4	8	8	4	8	2	8



Структуры **A**, **B** и **D** ионные. В связи с этим логично предположить, что **X** – это кислород или галоген. Тогда в **Y** – двухвалентный или одновалентный металл, соответственно.

Расстояние между атомами **X** и **Y** в структуре **A** составляет  $a/2 = 3.004 \text{ \AA}$ . Расстояние между атомами в ионных соединениях – это сумма ионных радиусов. Если **X** – это кислород, то радиус двухзарядного катиона равен  $3.004 \text{ \AA} - 1.40 \text{ \AA} \approx 1.60 \text{ \AA}$ . Таких крупных катионов нет в приведенной в приложении таблице ионных радиусов.

Если X – галоген, то радиус однозарядного катиона:

X	F	Cl	Br	I
r(X), кч=6, Å	1.33	1.81	1.96	2.20
r(Y), кч=6, Å	1.67	1.19	1.04	0.80
<b>A</b>	CsF	AgCl	NaBr, AgBr	LiI

В структуре **B** черный атом находится в центре тетраэдра, таким образом расстояние между атомами Y и Z может быть вычислено по следующей формуле:

$$r(YZ) = \frac{1}{2} \frac{a\sqrt{3}}{2} = \frac{5.660\sqrt{3}}{4} = 2.45 \text{ Å}$$

Можно вычислить ионный радиус двухзарядного катиона Z и сопоставить с таблицей ионных радиусов:

X	F	Cl
r(X), кч=4, Å	1.31	1.75
r(Y), кч=8, Å	1.14	0.70
<b>B</b>	CaF <sub>2</sub> , YbF <sub>2</sub> , HgF <sub>2</sub>	—

Таким образом, X = F, а Y = Cs, **A** = CsF, **B** = ZF<sub>2</sub>, **C** = CsZ<sub>2</sub> (по условию задачи атомы Z в этом соединении связаны между собой), **D** = Cs<sub>2</sub>ZF<sub>4</sub>, в противном случае нарушается электронейтральность.

Плотность **D** можно выразить следующим образом:

$$\rho(\mathbf{D}) = \frac{m_{\text{я}}}{V_{\text{я}}} = \frac{2 \cdot M(\mathbf{D})/N_A}{a^2 c} =$$

$$= \frac{2 \cdot M(\mathbf{D})}{(6.02 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{моль}}) \cdot (4.64 \cdot 10^{-8} \text{ см})^2 \cdot (14.518 \cdot 10^{-8} \text{ см})} = 5.8 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$$

откуда

$$M(\mathbf{D}) = \frac{6.02 \cdot 4.64^2 \cdot 14.518 \cdot 5.8}{2 \cdot 10} \approx 546 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

$$M(\mathbf{Z}) \approx 546 - 133 \cdot 2 - 19 \cdot 4 = 204 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

Из подходящих по размеру катионов, только ртуть имеет близкую массу.

**Итого:**

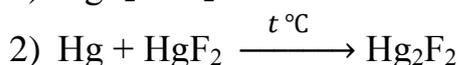
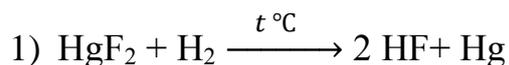
X	Y	Z	A	B	C***	D
---	---	---	---	---	------	---

\*\*\* Deiseroth, H.J., Strunck, A. and Bauhofer, W., “RbHg<sub>2</sub> und CsHg<sub>2</sub>, Darstellung, Kristallstruktur, elektrische Leitfähigkeit” // Z. anorg. allg. Chem. (1988), 558: 128-136. doi:[10.1002/zaac.19885580112](https://doi.org/10.1002/zaac.19885580112)

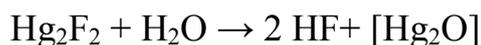
F	Cs	Hg	CsF	HgF <sub>2</sub>	CsHg <sub>2</sub>	Cs <sub>2</sub> HgF <sub>4</sub>
---	----	----	-----	------------------	-------------------	----------------------------------

Другое соединение, содержащее Hg и F, в котором присутствуют ковалентные связи Hg-Hg – это Hg<sub>2</sub>F<sub>2</sub>.

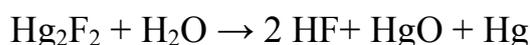
Синтез необходимо проводить в неводной среде по реакции сопорционирования металлической ртути и HgF<sub>2</sub>. Так как фторид ртути(II) является единственным источником ртути, металл нужно получить восстановлением:



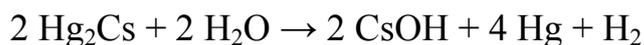
Так как Hg<sub>2</sub>F<sub>2</sub> – это соль слабой кислоты и слабого основания, то она будет подвергаться гидролизу, образуя гидратированный оксид ртути(I) неустойчив и диспропорционирует:



или суммарно:



При взаимодействии интерметаллида с водой образуется ртуть и гидроксид цезия, возможно образование амальгамы цезия, но и она будет реагировать с водой, хотя и менее активно чем металлический цезий:



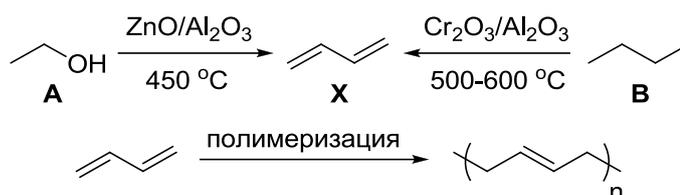
**Система оценивания:**

<b>1.</b>	Элементы X, Y и Z по 1 баллу (3 балла) Вещества A – D по 2 балла (8 баллов) <i>из них 1 балл за определение соотношения элементов</i> Вещество E – 1 балл Расчет плотности D – 1 балл	<b>13 баллов</b>
<b>2.</b>	Метод синтеза Hg <sub>2</sub> F <sub>2</sub> – 2 балла Реакция гидролиза Hg <sub>2</sub> F <sub>2</sub> – 1 балл Реакция гидролиза Hg <sub>2</sub> Cs – 1 балл	<b>4 балла</b>
<b>3.</b>	Координаты черного атома – 1 балл Координаты красного – 2 балла	<b>3 балла</b>
<b>ИТОГО: 20 баллов</b>		

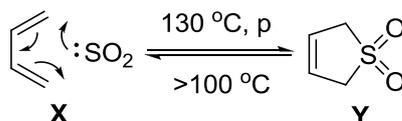


## Решение задачи 10-4 (автор: Плодухин А.Ю.)

1. Из плотности **X** по диоксиду серы можно рассчитать его молярную массу, которая составляет  $M(\mathbf{X}) = 64.1 \cdot 0.844 = 54.1$  г/моль. С учётом того, что **X** имеет особое место в химии полимеров, несложно догадаться, что это 1,3-бутадиен. С.В. Лебедев разработал промышленный способ получения 1,3-бутадиена из этанола **A**. Поскольку газ **B** не обесцвечивает бромную воду, он является насыщенным соединением. Логично предположить, что это бутан, тогда реакция получения из него 1,3-бутадиена является дегидрированием.

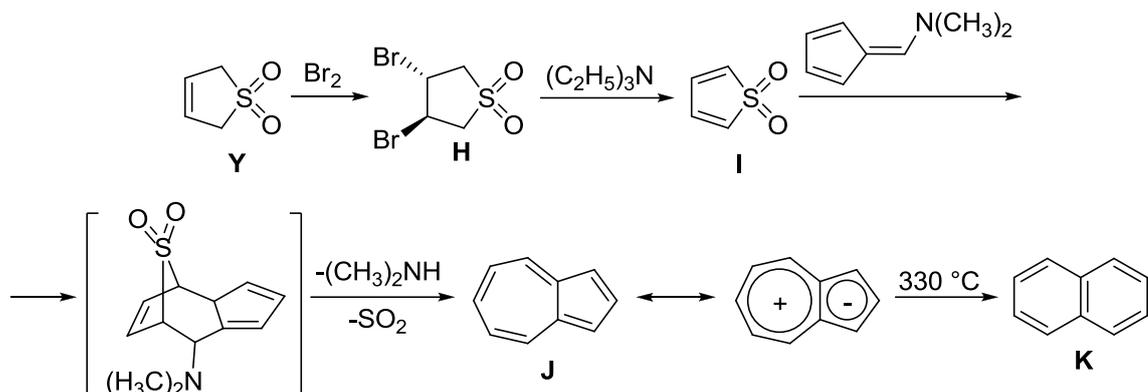


**Y** представляет собой циклическое соединение с двойной связью – продукт циклоприсоединения SO<sub>2</sub> к 1,3-бутадиену (сульфолен или бутадиенсульфон), который легко превращается при нагревании в исходные вещества.



2. Первая стадия синтеза тетрамина **G** – классическая реакция Дильса-Альдера. В молекуле изобензотиофена имеется два диеновых фрагмента, однако в реакцию циклоприсоединения будет вступать гетероциклический фрагмент, поскольку в этом случае происходит энергетически выгодная ароматизация шестичленного цикла. Далее, с учётом выделения SO<sub>2</sub> в ходе превращения **D** в **E**, несложно догадаться, что надуксусная кислота (образующаяся из уксусной кислоты и пероксида водорода) окисляет сульфидную группу в **C** до сульфоновой. Следующая стадия – распад **D** с выделением SO<sub>2</sub> и образованием диена, который сразу же вступает в реакцию Дильса-Альдера аналогично первому превращению. При действии на **E** карбоната калия в водном спирте происходит удаление всех ацетильных групп. Дальнейшее кипячение **F** с водным раствором Ba(OH)<sub>2</sub> приводит к гидролизу карбамидных групп с образованием тетрамина **G**.





### Литература:

- 1) E.N. Pitsinos, J.-M. Lehn, A. De Cian, *Helv. Chim. Acta*, **2001**, 84, 22–31.
- 2) S.E. Reiter, L.C. Dunn, K.N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 4199–4201.

### Система оценивания:

1. Структуры соединений А, В, Х и Y – по 1.5 балла **6.5 балла**  
Структура элементарного звена полимера – 0.5 балла
2. Структуры соединений С – G – по 1.5 балла **7.5 балла**
3. Структуры соединений Н – K – по 1.5 балла **6 баллов**

**ИТОГО: 20 баллов**

### Решение задачи 10-5 (автор: Курамшин Б. К.)

1. Рассчитаем  $w$  – скорость потери массы в расчете на единицу площади.

$$S = \pi r^2 = \pi (d/2)^2 = 3.14 \cdot (0.05 \cdot 10^{-2})^2 = 7.85 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2$$

$$w = \frac{\Delta m}{t \cdot S} = \frac{6.84 \cdot 10^{-6}}{2 \cdot 3600 \cdot 7.85 \cdot 10^{-7}} = 1.21 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}$$

Из полученного значения  $w$ , температуры и молярной массы бериллия (в единицах СИ:  $M = 9.01 \cdot 10^{-3}$  кг/моль!) найдем давление насыщенного пара бериллия.

$$p = w \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} = 1.21 \cdot 10^{-3} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot 3.14 \cdot 8.314 \cdot 1537}{9.01 \cdot 10^{-3}}} = 3.61 \text{ Па}$$

2. Минимально допустимая длина свободного пробега атомов бериллия составляет

$$l = 10 \cdot 0.1 = 1 \text{ см} = 0.01 \text{ м.}$$

Длина свободного пробега – расстояние между двумя столкновениями. Если частота столкновений в секунду равна  $z$ , то время между столкновениями

равно  $1/z$ , а расстояние, пройденное между двумя столкновениями, равно  $v_{cp}/z$ .

$$l = \frac{v_{cp}}{z} = \frac{v_{cp}}{\sqrt{2\pi d^2 v_{cp} n}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi d^2 n}}$$

Рассчитаем максимально допустимую концентрацию атомов  $n$  и выразим её в моль/м<sup>3</sup>.

$$n = \frac{1}{\sqrt{2\pi d^2 l}} = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot 3.14 \cdot (2.24 \cdot 10^{-10})^2 \cdot 0.01} = 4.49 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3} = \frac{4.49 \cdot 10^{20}}{N_A} \text{ моль/м}^3 = 7.46 \cdot 10^{-4} \text{ моль/м}^3$$

$$pV = nRT \Rightarrow p = nRT = 7.46 \cdot 10^{-4} \cdot 8.314 \cdot 1537 = 9.52 \text{ Па}$$

Поскольку длина свободного пробега должна быть больше найденного значения, то  $n$  должно быть меньше  $7.46 \cdot 10^{-4}$  моль/м<sup>3</sup>, и давление  $p < 9.52$  Па.

3. Энергия связи углерод-углерод в  $C_2$  – это энтальпия реакции  $C_{2(г)} \rightarrow 2C_{(г)}$ .

$$E_{св}(C_2) = 2\Delta H_1 - \Delta H_2 = 601 \text{ кДж/моль}$$

Энергию связи углерод-углерод в графите удобно искать из первой реакции, в которой рвутся все связи в твёрдом графите. Каждый углерод образует 3 ковалентные связи, но поскольку каждая связь образована двумя атомами, то 1 моль атомов углерода в графите суммарно образует 1.5 моль связей. Поэтому, с учётом энергии межслоевого взаимодействия,  $\Delta H_1 = 1.5E_{св}(C_{(гр.)}) + 10$  кДж/моль.

$$E_{св}(C_{(гр.)}) = (726 - 10) : 1.5 = 477 \text{ кДж/моль.}$$

4. Давление каждого из компонентов при 2500 °С:

$$p_1 = x_1 p_{\text{общ}} = 0.21 \cdot 2.49 = 0.52 \text{ Па;}$$

$$p_2 = x_2 p_{\text{общ}} = 0.048 \cdot 2.49 = 0.12 \text{ Па;}$$

$$p_3 = p_{\text{общ}} - p_1 - p_2 = 1.85 \text{ Па.}$$

Выразим изменение давления каждого компонента через энтальпию и температуру.

$$\ln p_{i,T_2} - \ln p_{i,T_1} = \ln \frac{p_{i,T_2}}{p_{i,T_1}} = -\frac{\Delta H_i}{RT_2} + \frac{\Delta H_i}{RT_1} = \frac{\Delta H_i(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}, \quad i = 1, 2, 3$$

$$p_{i,T_2} = p_{i,T_1} e^{\frac{\Delta H_i(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}}, \quad i = 1, 2, 3$$

$$p_{1,2953\text{К}} = p_{1,2773\text{К}} e^{\frac{72600(2953-2773)}{8.314 \cdot 2953 \cdot 2773}} = 3.54 \text{ Па}$$

$$p_{2,2953\text{К}} = p_{2,2773\text{К}} e^{\frac{85100(2953-2773)}{8.314 \cdot 2953 \cdot 2773}} = 1.14 \text{ Па}$$

$$p_{3,2953\text{К}} = p_{3,2773\text{К}} e^{\frac{80300(2953-2773)}{8.314 \cdot 2953 \cdot 2773}} = 15.46 \text{ Па}$$

$$p_{\text{общ}} = 20.14 \text{ Па}$$

$$x_1 = 3.54/20.14 = 17.6 \%$$

$$x_2 = 1.14/20.14 = 5.7 \%$$

$$x_3 = 1 - x_2 - x_3 = 76.7 \%$$

**Система оценивания:**

<b>1</b>	Расчет площади отверстия, скорости эффузии и давления – по 1 баллу	<b>3 балла</b>
<b>2</b>	Расчет минимально допустимой длины свободного пробега – 1 балл Вывод формулы для длины свободного пробега – 2 балла Расчет концентрации (в м <sup>-3</sup> ) – 1 балл Расчет концентрации в моль/м <sup>3</sup> – 1 балл Расчет давления – 1 балл Указания диапазона (меньше рассчитанного значения) – 1 балл	<b>7 баллов</b>
<b>3</b>	Энергия связи в молекуле С <sub>2</sub> – 1 балл Количество связей углерод-углерод в 1 моле графита – 1 балл Расчет энергии связи – 1 балл	<b>3 балла</b>
<b>4</b>	Расчет давлений при 2500°С – 1 балл Расчет давлений при 2953 К – по 1 баллу Расчет общего давления паров – 1 балл Расчет мольных долей – 2 балла	<b>7 баллов</b>
		<b>ИТОГО: 20 баллов</b>