

Десятый класс

Решение задачи 10-1 (автор: Соколов С.Н.)

Определим элементы **X** и **Y** исходя из разности массовых долей серы в сульфидах **A₂** и **B₂** одинакового состава. Представим формулы этих веществ в виде **X₂S_n** и **Y₂S_n**, тогда:

$$\Delta\omega(S) = \left| \frac{n \cdot 32.066}{2M(X) + n \cdot 32.066} - \frac{n \cdot 32.066}{2M(Y) + n \cdot 32.066} \right| = \\ = \frac{2n \cdot 32.066 \cdot |M(Y) - M(X)|}{(2M(X) + n \cdot 32.066) \cdot (2M(Y) + n \cdot 32.066)} = 9.3 \cdot 10^{-4}$$

Такая крайне небольшая разница массовых долей серы в сульфидах с одинаковой формулой возможна при очень близких молярных массах элементов **X** и **Y** $M(X) \approx M(Y)$, расположенных в соседних ячейках Периодической системы.

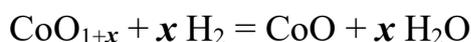
Два соседних элемента, обладающих столь близкими молекулярными массами и одинаковыми степенями окисления в природных сульфидах, могут представлять собой кобальт и никель или пару лантанидов. Однако лантаниды в основном образуют оксидные минералы, в то время как никель и кобальт, напротив, встречаются в мышьяковистых-сернистых рудах. Для никеля характерно образование сульфида в степени окисления +2, тогда это NiS и CoS. Проверим своё предположение путём расчёта массовой доли серы в этих веществах:

$$\omega(S \text{ в } NiS) = \frac{32.066}{58.694 + 32.066} = 0.35330$$

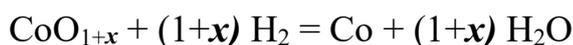
$$\omega(S \text{ в } CoS) = \frac{32.066}{58.933 + 32.066} = 0.35237$$

$$\Delta\omega(S) = 0.35330 - 0.35238 = 0.00093$$

Данная разность массовых долей серы в соединениях соответствует условию задачи, поэтому **X** – Ni, **Y** – Co, **A₂** – NiS, **B₂** – CoS. При обжиге сульфида кобальта CoS образуется оксид **B₁** – CoO_{1+x}, состав которого можно определить исходя из потери массы при нагревании оксида в токе водорода. При этом может происходить как частичное (до CoO), так и полное восстановление (до металла):



или



Потеря массы в первом случае:

$$\frac{15.999x}{58.933 + 15.999(1+x)} = 0.2658; x = 1.697$$

во втором:

$$\frac{15.999(1+x)}{58.933 + 15.999(1+x)} = 0.2658; x = 0.334$$

В первом случае степень окисления кобальта в CoO_{1+x} больше 4-х, что не имеет смысла. Во втором **B₁** – Co₃O₄.

Таким образом, при обжиге сульфида двухвалентного кобальта образуется смешанный оксид $\mathbf{B}_1 - \text{Co}_3\text{O}_4$, тогда оксид никеля \mathbf{A}_1 обладает такими же индексами в формуле: $\mathbf{A}_1 - \text{Ni}_3\text{O}_4$.

При окислении сульфида никеля кислородом воздуха при повышенной температуре образуется оксид двухвалентного никеля $\mathbf{A}_3 - \text{NiO}$. Его растворение в разбавленной соляной кислоте позволяет получить окрашенный раствор хлорида никеля $\mathbf{A}_4 - \text{NiCl}_2$.

Определим молярную массу \mathbf{A}_5 в расчёте на 1 атом никеля:

$$M(\mathbf{A}_5) = \frac{m(\mathbf{A}_5)}{C(\text{Трилон-Б}) \cdot V(\text{Трилон-Б}) \cdot 5} = 91.68 \text{ г/моль}$$

Если вычесть молярную массу никеля: $91.68 - 58.69 \approx 33 \text{ г/моль}$

Таким образом, окисление NiCl_2 щелочным раствором гипохлорита натрия приводит к образованию метагидроксида трёхвалентного никеля $\mathbf{A}_5 - \text{NiOOH}$.

При растворении смешанного оксида кобальта в концентрированной соляной кислоте образуется насыщенно-синий раствор тетрахлокобальтата (II) водорода $\mathbf{B}_3 - \text{H}_2[\text{CoCl}_4]$. Его окисление с помощью гипохлорита натрия в щелочной среде позволяет получить метагидроксид $\mathbf{B}_4 - \text{CoOOH}$. При обработке тетрахлокобальтата (II) водорода избытком гидроксида натрия образуется окрашенный в интенсивно-синий цвет тетрагидроксокобальтат (II) натрия $\mathbf{B}_5 - \text{Na}_2[\text{Co}(\text{OH})_4]$.

Уравнения реакций 1-8:

1. $3\text{CoS} + 5\text{O}_2 \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4 + 3\text{SO}_2$
2. $2\text{NiS} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{NiO} + 2\text{SO}_2$
3. $\text{NiO} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{NiCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
4. $2\text{NiCl}_2 + \text{NaClO} + 4\text{NaOH} \rightarrow 2\text{NiOOH}\downarrow + 5\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
5. $12\text{NiOOH} \rightarrow 4\text{Ni}_3\text{O}_4 + 6\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
6. $\text{Co}_3\text{O}_4 + 14\text{HCl} \rightarrow 3\text{H}_2[\text{CoCl}_4] + \text{Cl}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$
7. $2\text{H}_2[\text{CoCl}_4] + \text{NaClO} + 8\text{NaOH} \rightarrow 2\text{CoOOH}\downarrow + 9\text{NaCl} + 5\text{H}_2\text{O}$
8. $\text{H}_2[\text{CoCl}_4] + 6\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2[\text{Co}(\text{OH})_4] + 4\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$
или $\text{H}_2[\text{CoCl}_4] + 8\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_4[\text{Co}(\text{OH})_6] + 4\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$

Смешанный оксид кобальта Co_3O_4 относится к структурному типу прямой (нормальной) шпинели. Один атом кобальта в его составе обладает степенью окисления +2 и находится в тетраэдре из кислородов (КЧ = 4), в то время как два оставшихся характеризуются степенью окисления +3 и занимают октаэдрические позиции (КЧ = 6). Причиной этого является большая энергия предпочтения октаэдрического окружения для Co^{3+} в сравнении с Co^{2+} .

Система оценивания:

1	Определение элементов X и Y по 0.5 балла	1 балл
2	Формулы соединений A ₂ и B ₂ по 0.5 балла Формулы соединений A ₁ , A ₃ -A ₅ , B ₁ , B ₃ -B ₄ по 1 баллу	8 баллов
3	Уравнения реакций 1 – 7 по 1 баллу	7 баллов
4	Определение формулы вещества B ₅ – 1 балл Указание на цвет образующегося раствора – 1 балл Уравнение реакции 8 – 1 балл	3 балла
5	Степени окисления Co и Kч – 0.5 балла Упоминание шпинели – 0.5 балла	1 балл
Итого: 20 баллов		

Решение задачи 10-2 (автор: Беззубов С.И.)

1. Рассчитаем $\frac{\Delta H^\circ}{R}$ по данным таблицы

$$\frac{\Delta H^\circ}{R} = \frac{\ln \frac{p_2}{p_1}}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)} = \frac{\ln \frac{55}{38}}{\left(\frac{1}{329} - \frac{1}{338}\right)} = \frac{0.38}{0.000081} = 4691.$$

Теперь рассчитаем температуру кипения, которая могла бы быть при давлении 760 мм.рт.ст.:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\ln \frac{p_2}{p_1}}{\frac{\Delta H^\circ}{R}} + \frac{1}{T_2} = \frac{\ln \frac{55}{760}}{4691} + \frac{1}{338} = 0.0024,$$

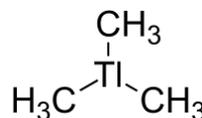
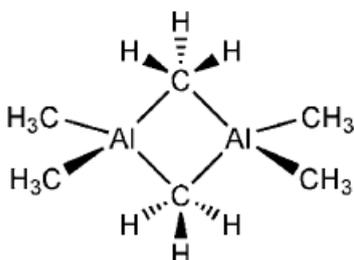
следовательно, $T_{\text{кип}} (760 \text{ мм.рт.ст.}) = 144^\circ\text{C}$.

2. Легко обнаружить две группы расстояний $d_1(\text{Э}^3\text{-C}) = 1.96 \text{ \AA}$ и $d_2(\text{Э}^3\text{-C}) = 2.12 \text{ \AA}$. Эти расстояния нельзя усреднять между собой, поскольку разница между ними больше погрешности, и они соответствуют разным типам связей – терминальным (концевым) и мостиковым.

3. При движении вниз по группе элементов в однотипных элементоорганических соединениях (и не только в них) обычно наблюдаются 2 тенденции – увеличение температур кипения (за счет увеличения массы и в отсутствие направленных межмолекулярных взаимодействий, например, водородных связей) и удлинение расстояний элемент-углерод за счет увеличения радиусов элементов. В этой связи рассмотрим $\text{Э}^2(\text{CH}_3)_n$. В этом соединении наикратчайшее расстояние элемент-углерод и наименьшая $T_{\text{кип}}$ в серии. Разумно предположить, что Э^2 – это самый легкий из группы элементов. Учитывая окраску пламени, элемент Э^2 – **бор**. В таком случае, Э^4 – это **таллий**, в метил-производном которого наибольшая длина связи элемент-углерод, а рассчитанная $T_{\text{кип}}$ соединения также наибольшая. Соответственно, чуть меньшее расстояние Э–С и несколько более низкая $T_{\text{кип}}$ $\text{Э}^5(\text{CH}_3)_n$ указывает на то, что Э^5 – это **индий**. Это также подтверждается окраской пламени.

Если опираться только на $T_{\text{кип}}$, то Э^1 должен быть алюминий, а Э^3 – галлий. Однако, метил-производное Э^3 явно выбивается из ряда, поскольку имеет две

существенно различные длины связи Э–С. Рассмотрение карты электронной плотности в кристалле этого соединения показывает, что на 2 более тяжелых атома в одной плоскости (0xz) лежат 2 более легких, а в ортогональной плоскости (0yz) еще 4 таких же. То есть, суммарно на 2 более тяжелых 6 более легких. Соотношение максимумов электронной плотности составляет в среднем 2.16/1. Учитывая то, что один из атомов – углерод, можно с уверенностью заключить, что второй (более тяжелый, Э³) – это **алюминий**. В итоге, соединение Э³(CH₃)_n – это димер триметилалюминия Al₂(CH₃)₆, который имеет «аномально» высокую T_{кип} в серии, где другие соединения мономерные. Набор из двух связей Al–C объясняется тем, что более короткие – связи с терминальными метилами, а более длинные – с мостиковыми. Соответственно, Э¹ – это **галлий**, а n = 3 в простейших формулах рассматриваемых соединений.

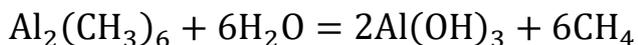


4.

Стереорепрезентация атомов водорода в мостиковых метильных группах необязательно. Важно показать пять связей, образуемых атомами углерода мостиковых фрагментов.

5. В Al₂(CH₃)₆, конечно, мостиковые атомы углерода не образуют 5 ковалентных связей. Ковалентными (2-х-центровыми 2-х-электронными) являются только связи с терминальными метильными группами. Мостиковые связи с алюминием 3-х-центровые 2-х-электронные, что отражается в их большей длине (то есть, меньшей кратности).

6. Реакции полного гидролиза и полного сгорания представлены ниже.



Система оценивания:

1	Расчет температуры кипения триметилгаллия – 2 балла (принимается погрешность ±5 °С, если отклонение больше, то по 1 балл)	2 балл
2	За верные расстояния – 4 балла (по 2 балла за каждое расстояние, принимается погрешность ±0,07 Å, если отклонение больше, то по 1 баллу)	4 балла
3	За каждый элемент по 1 баллу Объяснение изменений T _{кип} – 1 балл , и длин связей Э–С в группе элементов – 1 балл	7 баллов
4	Структурная формула Tl(CH ₃) ₃ – 1 балл Структурная формула (стерео-вид) Al ₂ (CH ₃) ₆ – 2 балла	3 балла

	<i>(1 балл, если плоская)</i>	
5	Указание 2ц-2е связей с терминальными – 1 балл , и 3ц-2е связей с мостиковыми атомами углерода – 1 балл	2 балла
6	За каждую реакцию по 1 баллу	2 балла
ИТОГО: 20 баллов		

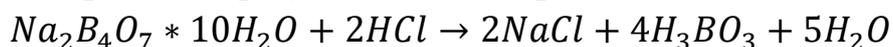
Решение задачи 10-3 (автор: Матвеев М.В.)

1. Определим брутто-формулы катиона и аниона. По условию анион является молекулярным, поэтому достаточно посчитать по картинке входящие в состав атомы: Зел₄Красн₉Бел₄. Красные и белые атомы относятся к кислороду и водороду соответственно, это можно понять по молекулам воды в составе катиона. В таком случае формулу аниона можно представить как X₄O₉H₄ или X₄O₅(OH)₄. Катион является бесконечным, поэтому для определения его брутто-формулы можно использовать подходы из кристаллохимии. Каждый атом натрия находится в октаэдрическом окружении молекул воды. Исходя из рисунка, четыре молекулы воды в каждой координационной сфере являются мостиковыми между соседними ионами натрия, а две молекулы воды являются концевыми (координированы только с одним ионом натрия). Используя кристаллохимическую аналогию, можно сказать, что мостиковые молекулы воды принадлежат на 1/2 центральному атому, в таком случае на каждый ион натрия приходится $2 + 4 \cdot \frac{1}{2} = 4$ молекулы воды, а брутто формула катиона: Na(H₂O)₄⁺.

Используем соотношение катионов к анионам 2:1 и получаем [Na(H₂O)₄]₂[X₄O₅(OH)₄]. По балансу зарядов X имеет заряд «3+», кроме того можно использовать информацию о молекулярности иона и низких координационных числах X – 3 и 4. Данные факты приводят к выводу, что X это **бор**, и тогда A имеет формулу Na₂[B₄O₅(OH)₄]*8H₂O. Если вынести из состава аниона молекулы воды, то можно получить брутто-формулу Na₂B₄O₇*10H₂O, которая известна под тривиальным названием **бура**.

(для A в ответе засчитываются обе формы)

2. Бура используется для стандартизации сильной кислот (HCl или H₂SO₄), поскольку при гидролизе образуется слабая борная кислота H₃BO₃:



(уравнение принимается и в любой другой подходящей форме)

3. Судя по графику, соединения I и II являются наиболее устойчивыми формами B³⁺ в кислой и щелочной среде соответственно, а значит это H₃BO₃ (I) и [B(OH)₄]⁻ (II). Нагревание H₃BO₃ до 80 - 100°C приводит к образованию В, температура процесса позволяет предположить о дегидратации, но не дает точную информацию о строении В. Частицы IV и V являются сопряженными основаниями кислоты В. О частице IV в условии больше не дано никакой информации, поэтому вывод о ее строении можно сделать только исходя из структуры В или V.

Все представленные частицы можно описать обобщенной брутто-формулой $(B_xO_yH_z)^n$. Также следует отметить, что равновесия между приведенными частицами не относятся к окислительно-восстановительным, поэтому для всех частиц состав частицы однозначно задает ее заряд. В масс-спектре анионы V и VI дают сигналы с $m/z = 83$ и 219 соответственно. Определение состава частиц можно проводить как перебором, так и с учетом зарядового баланса в виде отдельного уравнения. На примере $m/z = 83$ можно продемонстрировать одну из методик перебора состава частицы по числу атомов бора ($M = 11$) в предположении ее заряда «1-»:

Число атомов В	1	2	3	4
M (за вычетом В)	72	61	50	39
Предполагаемый остаток (O+H)	O ₄ H ₈	O ₃ H ₁₃	O ₃ H ₂	O ₂ H ₇
Заряд частицы	3+	13+	5+	15+

Как видно из таблицы, ни для какой из полученных частиц заряд не «1-». Что не удивительно, т.к. наличие полуцелых m/z явно намекают, что заряд частицы чётный. Можно провести аналогичный перебор для аниона «2-» с молекулярной массой $83 \cdot 2 = 166$. Данное предположение можно изначально взять за основу ещё и по следующей причине: кислота В является нейтральной, поэтому анионы IV и V вероятно имеют заряды «1-» и «2-» соответственно. Перебор для «2-»:

Число атомов В	2	3	4	5
M (за вычетом В)	144	133	122	111
Предполагаемый остаток (O+H)	O ₉ ; O ₈ H ₁₆	O₈H₅	O ₇ H ₁₀	O ₆ H ₁₅
Заряд частицы	12-; 4+	2-	8+	18+

Таким образом, частице V соответствует брутто-формула $(B_3O_8H_5)^{2-}$.

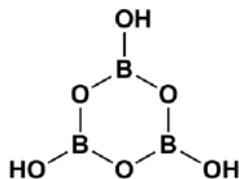
Аналогичный расчет можно провести и для частицы VI. Высокое значение m/z сигнала позволяет в качестве первого предположения использовать заряд аниона «1-»:

Число атомов В	3	4	5	6	7
M (за вычетом В)	186	175	164	153	142
Остаток (O+H)	O ₁₁ H ₁₀	O ₁₀ H ₁₅	O₁₀H₄	O ₉ H ₉	O ₈ H ₁₄
Заряд частицы	3-	7+	1-	9+	19+

Таким образом, частице VI соответствует брутто-формула $(B_5O_{10}H_4)^-$.

Остается определить состав В и IV. Для достижения нейтральности В необходимо либо присоединить $2H^+$ к аниону $(B_3O_8H_5)^{2-}$ либо отнять у него $2OH^-$. В первом случае мы получим $B_3O_8H_7$, во втором – $B_3O_6H_3$. Обе частицы формально могут получиться при дегидратации H_3BO_3 , поэтому стоит воспользоваться

наличием в структуре **B** оси симметрии третьего порядка. Если атом не будет располагаться на оси симметрии, то ему будут соответствовать еще два, в которые он переходит при вращении. Атом, находящийся на оси, переходит сам в себя. Состав кислоты $B_3O_6H_3$ кратен трем и для нее нетрудно определить подходящую структуру:

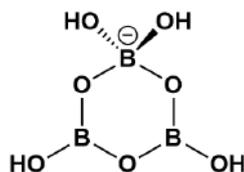


Для частицы $B_3O_8H_7$ найти ненапряженную структуру, подходящую также и по валентностям/координационным числам элементов, затруднительно. Таким образом, **B** имеет брутто-формулу $B_3O_6H_3$, а **IV** – $(B_3O_7H_4)^-$.

Результаты сведены в таблице:

Частица	I	II	B	IV	V	VI
Формула	H_3BO_3	$[B(OH)_4]^-$	$B_3O_6H_3$	$(B_3O_7H_4)^-$	$(B_3O_8H_5)^{2-}$	$(B_5O_{10}H_4)^-$

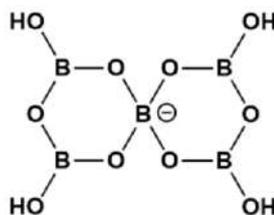
Остается изобразить строение $(B_3O_7H_4)^-$ (**IV**) и $(B_5O_{10}H_4)^-$ (**VI**). Первая частица получается присоединением OH^- к **B**, структура которого изображена выше. Присоединение вероятно происходит по свободным p-орбиталям бора:



Для определения строения второй частицы можно воспользоваться следующими фактами и предположениями:

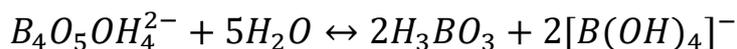
- схожим структурным фрагментом с **IV**, судя по структуре **IV**, является шестичленное кольцо B_3O_3 ;
- в структуре **VI** есть два типа атомов бора;
- четыре атома водорода скорее всего входят в состав OH групп, которые равномерно распределены по молекуле.

Суммируя приведенную информацию, можно предположить следующую структуру **VI**:



4. Из условия следует, что частицы **I-VI** находятся в термодинамическом равновесии, соответственно для ответа на вопрос можно руководствоваться

принципом Ле-Шателье. Рассмотрим на примере равновесия между анионом III и частицами, содержащими один атом бора:



При уменьшении общей концентрации бора равновесие в указанном процессе сдвигается в сторону большего количества борсодержащих частиц (уменьшается степень олигомеризации), то есть вправо. Более математически корректно это можно показать и с использованием константы равновесия. Таким образом, при уменьшении общей концентрации бора доля маленьких частиц H_3BO_3 и $[B(OH)_4]^-$ возрастет при всех рН, а остальные линии понизятся.

Система оценивания:

1	Формула А - 3 балла (если формула А определена неверно, то ставится по 1 баллу за состав аниона, катиона и идею о боре – не более 3 баллов) Качественное название – 1 балл	4 балла
2	Применение для стандартизации кислот – 1 балл Уравнение реакции стандартизации – 1 балл	2 балла
3	Формулы I, II, IV, V, VI и В – по 1,5 балла Структуры IV и VI – по 1,5 балла Структура неверно определенного соединения оценивается в 0 баллов	12 баллов
4	Верное обоснование – 1 балл Уравнение реакции равновесия между частицами с разным количеством атомов бора – 1 балл	2 балла
	ИТОГО:	20 баллов

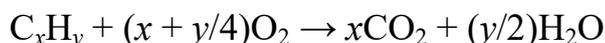
Решение задачи 10-4 (автор: Бахтин С.Г.)

1. Найдём количество вещества углеводорода C_xH_y и воды:

$$v(C_xH_y) = PV/RT = (101325 \cdot 1.175 \cdot 10^{-3}) / (8.31 \cdot 573) = 0.025 \text{ моль}$$

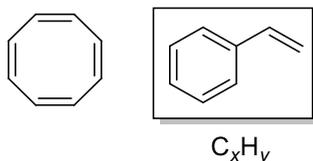
$$v(H_2O) = m/M = 1.8/18 = 0.1 \text{ моль}$$

Уравнение реакции сгорания углеводорода в общем виде:

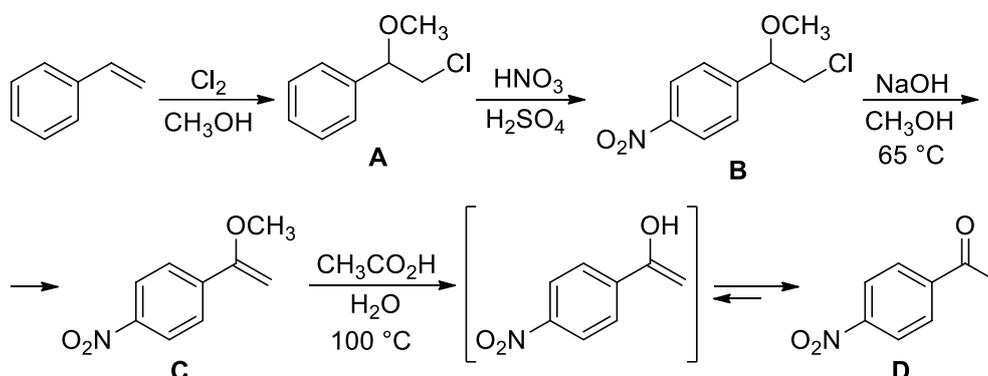


Видно, что $v(H_2O)/v(C_xH_y) = 4 = y/2$, откуда $y = 8$. Из относительного уменьшения давления следует, что $1.375 = (1 + x + y/4)/x = (1 + x + 2)/x$, откуда $x = 8$. Таким образом, углеводород имеет брутто-формулу C_8H_8 .

Из достаточно распространённых соединений под брутто-формулу C_8H_8 подходят циклооктатетраен или стирол. Но продуктом крупнотоннажного производства может быть только стирол. Кроме того, в схеме на второй стадии используется нитрующая смесь, которую применяют в случае ароматических субстратов.

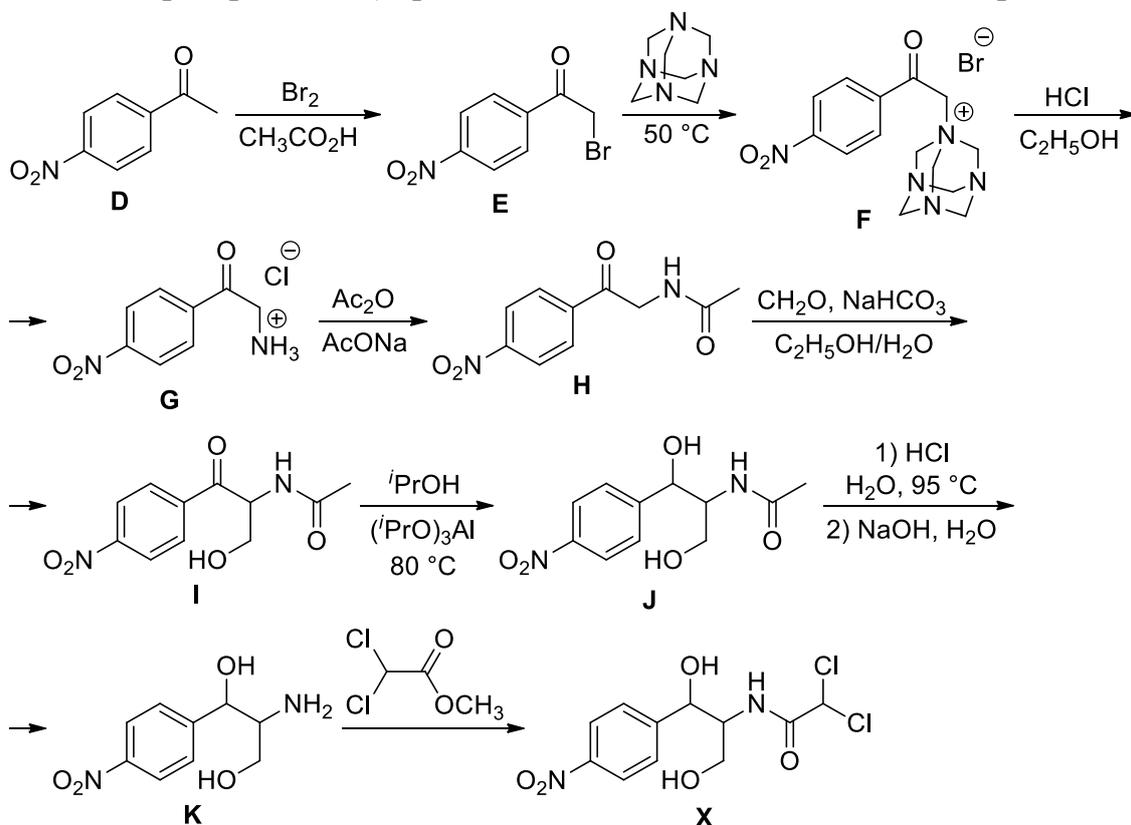


2. Первая стадия выглядит как присоединение галогена по двойной связи $C=C$. Однако если предположить, что **A** – это 1-фенил-1,2-дихлорэтан, то соединение **C** должно быть производным фенилацетилена (поскольку оно не содержит хлор, то вариант производного фенилхлорэтилена не подходит). Для присоединения воды к алкину необходимо использовать не только водный раствор кислоты, но и добавлять соли ртути(II) (реакция Кучерова), значит такой вариант не подходит. Поэтому превращение $C_xH_y \rightarrow A$ – это образование (1-метокси-2-хлорэтил)бензола в результате нуклеофильного раскрытия промежуточного хлорониевого иона растворителем (метанолом). Стадия $A \rightarrow B$ – это нитрование ароматического кольца; боковую цепь можно рассматривать как алкильную группу (*орто/пара*-ориентант). С учётом того, что алкильный заместитель нельзя назвать малым по объёму, *пара*-продукт должен быть основным. Стадия $B \rightarrow C$ – реакция элиминирования (отщепляется HCl). На стадии $C \rightarrow D$ происходит гидролиз винилового эфира в кислой среде. Вначале образуется нестабильный енол, который таутомеризуется в кетон **D** (как и в случае гидратации алкинов по реакции Кучерова).



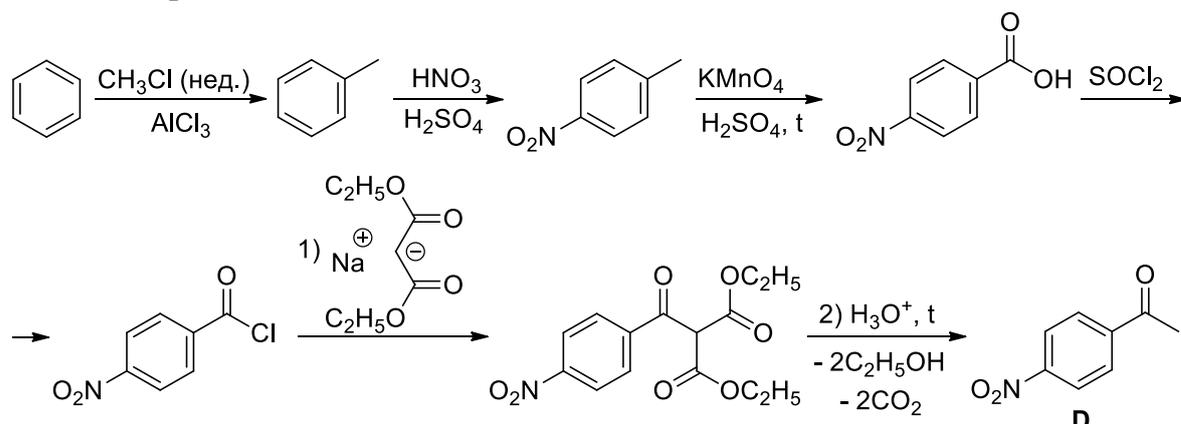
Стадия $D \rightarrow E$ – бромирование в α -положение к карбонильной группе, поскольку для реакции по ароматическому кольцу потребовалась бы кислота Льюиса (например, $AlBr_3$ или $FeBr_3$) как катализатор. Далее воспользуемся данным в условии массовым содержанием хлора в веществе **G**. Вероятно, **G** содержит 1 атом Cl , тогда $M(G) = 35.45/0.1637 = 216.55$ г/моль, откуда масса всех остальных элементов $216.55 - 35.45 = 181.10$ г/моль. С учётом того, что нитрогруппа, кетогруппа и ароматическое кольцо вряд ли реагируют в условиях стадий $E \rightarrow F \rightarrow G$, вычтем массу этих структурных фрагментов: $181.10 - 46.01 - 76.10 - 28.01 = 30.98$ г/моль. Далее несложно подобрать, что этой массе соответствует группа CH_2NH_3 . Таким образом, при действии уротропина на **E** происходит нуклеофильное замещение брома с образованием соответствующей уротропинеовой соли **F**, которая затем расщепляется под действием HCl в

этиловом спирте с образованием алкиламмониевой соли **G** (реакция Делепина). Далее проводят ацилирование аминогруппы при действии уксусного ангидрида в присутствии ацетата натрия, нейтрализующего соль **G**. Стадия **H** → **I** представляет собой альдольную конденсацию, а стадия **I** → **J** – восстановление карбонильной группы в гидроксильную по Меервейну-Понндорфу-Верлею. Однако чтобы установить структуры **I** и **J**, необязательно знать эти реакции, а можно воспользоваться данными элементного анализа для **J**. Вероятно, **J** (как и его предшественники) содержит два атома азота, тогда $M(\mathbf{J}) = 28.01/0.1102 = 254.17$ г/моль. В тоже время $M(\mathbf{H}) = 222.2$ г/моль, то есть за две стадии **H** → **I** → **J** молярная масса увеличилась на 32 г/моль. Это соответствует присоединению формальдегида CH_2O на первой из этих двух стадий и двух атомов Н на второй стадии. Стадия **J** → **K** – гидролиз амида. Заключительная стадия синтеза – ацилирование **K** под действием метилового эфира дихлоруксусной кислоты. Ацилировать в **K** можно или спиртовые группы, или аминную. Однако азот менее электроотрицателен, чем кислород, и поэтому будет «охотнее» предоставлять свою неподелённую пару электронов в ходе ацилирования (то есть аминогруппа – более сильный нуклеофил по сравнению с гидроксильной группой). Вещество **X** – это антибиотик хлорамфеникол (торговые названия – левомицетин, хлоромицетин).



3. Поскольку $y/x = m/n$, то углеводород C_nH_m имеет простейшую формулу $(\text{CH})_k$. Очевидно, речь идёт о бензоле C_6H_6 . Вещество **D** согласно рассуждениям выше – это 4-нитроацетофенон, и оно интересно тем, что оба заместителя – ориентанты второго рода (*мета*-ориентанты), а значит прямой двухстадийный синтез **D** из

бензола невозможен. Поэтому нужно, чтобы один из заместителей первоначально был ориентантом первого рода, а затем необходимо его трансформировать. Один из возможных вариантов синтеза:



(Отметим, что в оригинальной работе на заключительной стадии использовался не натрий-малоновый эфир, а магниевое производное малонового эфира. Возможны и другие разумные варианты правильных ответов).

Литература:

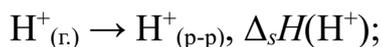
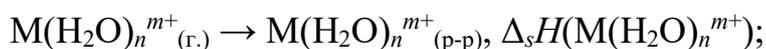
- 1) J. M. Wilkinson, G. W. Pedlow, R. W. Wynn, **1952**, US Patent 2619505.
- 2) L. M. Long, H. D. Troutman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1949**, 71, 2473–2475.

Система оценивания:

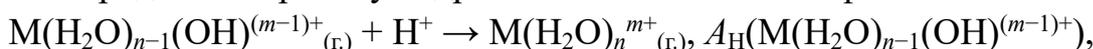
1.	Нахождение молекулярной формулы C_xH_y – 1 балл Структурная формула C_xH_y – 1 балл	2 балла
2.	Структурные формулы веществ А – К и X – по 1.25 балла Если на стадии А → В нитрование проведено в орто-положение, то штраф за эту ошибку накладывается только при оценивании структуры В	15 баллов
3.	Вывод о синтезе из бензола – 1 балл Предложенный способ синтеза – 2 балла	3 балла
ИТОГО:		20 баллов

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

1. Из известных энтальпий сольватации:



и из сродства к протону гидроксокациона в газовой фазе:



можно скомбинировать энтальпию процесса гидролиза, записанного в условии, используя стандартную процедуру сложения термохимических уравнений и закон Гесса:

$$\Delta_h H = -\Delta_s H(M(H_2O)_n^{m+}) - A_H(M(H_2O)_{n-1}(OH)^{(m-1)+}) + \Delta_s H(M(H_2O)_{n-1}(OH)^{(m-1)+}) + \Delta_s H(H^+).$$

а) Все энтальпии сольватации ионов – отрицательные, так как при переводе

из газовой фазы в водный раствор образуются ион-дипольные взаимодействия, что сопровождается выделением теплоты.

Сродство к протону в газовой фазе для частиц, содержащих двухвалентный кислород, обычно отрицательно, так как протон в газовой фазе – чрезвычайно неустойчивая частица, легко образующая ковалентную связь с атомом кислорода.

б) энтальпия сольватации H^+ наибольшая по модулю, так как его сольватация – это образование не просто сольватной оболочки, а новых ковалентных связей (в оксониевых катионах).

в) наибольший вклад среди энтальпий сольватации вносит сольватация протона, которая уменьшает $\Delta_h H$. В целом $\Delta_h H$ оказывается > 0 , что говорит о том, что положительный вклад от $-A_H(M(H_2O)_{n-1}(OH)^{(m-1)+})$ оказывается наибольшим из слагаемых.

2. Как указано в условии, термодинамика гидролиза сильно связана с сольватацией. Отрицательное изменение энтропии гидролиза связано с тем, что на сольватацию двух ионов-продуктов (особенно H^+) требуется большее число малоподвижных сольватных молекул воды, чем на сольватацию исходного иона, а потому при гидролизе число свободных молекул воды падает, что понижает энтропию.

3. а) в процессах с $\Delta S < 0$ энергия Гиббса процесса с ростом температуры возрастает (так как слагаемое $-T \Delta S > 0$).

б) степень гидролиза определяется константой гидролиза, которая, согласно принципу Ле-Шателье, в эндотермическом процессе с ростом температуры возрастает. То есть, с ростом температуры степень гидролиза также возрастает.

4. Запишем выражения для констант гидролиза и для их произведения.

$$K_{h1} = \frac{[Cr(H_2O)_5(OH)^{2+}][H^+]}{[Cr(H_2O)_6^{3+}]}; \quad K_{h2} = \frac{[Cr(H_2O)_4(OH)_2^+][H^+]}{[Cr(H_2O)_5(OH)^{2+}]}$$

$$K_{h1}K_{h2} = \frac{[Cr(H_2O)_4(OH)_2^+][H^+]^2}{[Cr(H_2O)_6^{3+}]}$$

Видно, что при $[H^+]$, при которой оказываются равны концентрации $Cr(H_2O)_4(OH)_2^+$ и $Cr(H_2O)_6^{3+}$, выполняется условие: $K_{h1}K_{h2} = [H^+]^2 = 10^{-6.9 \cdot 2} = 10^{-13.8}$.

Также из выражения для K_{h2} видно, что при $[H^+]$, при которой в растворе присутствуют ионы $Cr(H_2O)_5(OH)^{2+}$ и $Cr(H_2O)_4(OH)_2^+$ в соотношении 1:10, справедливо соотношение:

$$K_{h2} = 10[H^+] = 10^{1-8.7} = 10^{-7.7} = \mathbf{2.0 \cdot 10^{-8}}$$

$$K_{h1} = 10^{-13.8}/10^{-7.7} = 10^{-6.1} = \mathbf{7.9 \cdot 10^{-7}}$$

5. Выразим эффективную константу гидролиза так, как она задана в условии, предварительно записав константы K , K_8 , K_9 .

$$K = \frac{[Eu(H_2O)_9^{3+}]}{[Eu(H_2O)_8^{3+}]} \Rightarrow [Eu(H_2O)_9^{3+}] = K[Eu(H_2O)_8^{3+}]$$

$$K_8 = \frac{[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_7(\text{OH})^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}]} \Rightarrow [\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_7(\text{OH})^{2+}] = \frac{K_8}{[\text{H}^+]}[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}]$$

$$K_9 = \frac{[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}]} \Rightarrow [\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})^{2+}] = \frac{K_9 K}{[\text{H}^+]}[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}]$$

$$K_{\text{эфф}} = \frac{([\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})^{2+}] + [\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_7(\text{OH})^{2+}])[\text{H}^+]}{[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}] + [\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}]} = \frac{\left(\frac{K_9 K}{[\text{H}^+]}[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}] + \frac{K_8}{[\text{H}^+]}[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}] \right) [\text{H}^+]}{K[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}] + [\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}]} =$$

$$= \frac{K_9 K + K_8}{K + 1}$$

6. Запишем выражения для констант гидролиза и олигомеризации (используем обозначения $m = [\text{Mg}^{2+}]$, $g = [\text{MgOH}^+]$, $o = [\text{Mg}_n(\text{OH})_n^{n+}]$, $h = [\text{H}^+]$):

$$K_h = \frac{gh}{m}; \quad K_o = \frac{o}{g^n}.$$

Если α – степень гидролиза, то $(1 - \alpha)$ – доля магния, не подвергшегося гидролизу, а значит:

$$m = (1 - \alpha)c.$$

Концентрацию g можно выразить из K_h .

$$g = \frac{K_h m}{h} = \frac{K_h (1 - \alpha)c}{h}$$

А концентрацию o – через K_o :

$$o = K_o g^n = K_o \left(\frac{K_h (1 - \alpha)c}{h} \right)^n = \frac{K_o K_h^n (1 - \alpha)^n c^n}{h^n}.$$

Кроме того, можно записать материальный баланс по магнию, учитывая, что олигомер $\text{Mg}_n(\text{OH})_n^{n+}$ содержит n атомов магния.

$$c = m + g + no$$

$$c = (1 - \alpha)c + \frac{K_h (1 - \alpha)c}{h} + n \cdot \frac{K_o K_h^n (1 - \alpha)^n c^n}{h^n}$$

$$1 = (1 - \alpha) + \frac{K_h (1 - \alpha)}{h} + n \cdot \frac{K_o K_h^n (1 - \alpha)^n c^{n-1}}{h^n}$$

$$\frac{\left(\alpha - \frac{K_h (1 - \alpha)}{h} \right) h^n}{n K_o K_h^n (1 - \alpha)^n} = c^{n-1}$$

$$c = \left(\left(\alpha - \frac{K_h (1 - \alpha)}{h} \right) \frac{h^n}{n K_o K_h^n (1 - \alpha)^n} \right)^{\frac{1}{n-1}}.$$

- С учетом того, что α мала, можно принять величину $1 - \alpha$ в числителе и знаменателе равной 1.

$$c = \left(\left(\alpha - \frac{K_h}{h} \right) \frac{h^n}{n K_o K_h^n} \right)^{\frac{1}{n-1}}$$

$$\frac{c_1}{c_2} = 2 = \frac{\left(\left(\alpha_1 - \frac{K_h}{h} \right) \frac{h^n}{nK_o K_h^n} \right)^{\frac{1}{n-1}}}{\left(\left(\alpha_2 - \frac{K_h}{h} \right) \frac{h^n}{nK_o K_h^n} \right)^{\frac{1}{n-1}}} = \left(\frac{\alpha_1 - \frac{K_h}{h}}{\alpha_2 - \frac{K_h}{h}} \right)^{\frac{1}{n-1}}$$

$$2^{n-1} = \frac{\alpha_1 - \frac{K_h}{h}}{\alpha_2 - \frac{K_h}{h}}$$

$$(n-1) \ln 2 = \ln \left(\frac{\alpha_1 - \frac{K_h}{h}}{\alpha_2 - \frac{K_h}{h}} \right) \Rightarrow n = 1 + \frac{1}{\ln 2} \ln \left(\frac{\alpha_1 - \frac{K_h}{h}}{\alpha_2 - \frac{K_h}{h}} \right) = 1 + \log_2 \left(\frac{\alpha_1 - \frac{K_h}{h}}{\alpha_2 - \frac{K_h}{h}} \right).$$

Принимается выражение как через натуральный логарифм, так и через двоичный (или с использованием иных оснований).

После подстановки численных данных получаем 4.02, что соответствует образованию тетрамера: $n = 4$.

Система оценивания:

1	Выражение для энтальпии – 1 балл а) Знаки сродства к протону и энтальпии сольватации – по 0.5 балла б) Указание наибольшей энтальпии сольватации – 1 балл в) Указание слагаемого с наибольшим вкладом – 1 балл <i>в каждом подпункте ответ без объяснения – 0 баллов</i>	4 балла
2	Объяснение знака энтропии гидролиза	1 балл
3	а) характер изменение энергии Гиббса – 1 балл б) характер изменения степени гидролиза – 1 балл <i>в каждом подпункте ответ без объяснения – 0 баллов</i>	2 балла
4	Расчет 2 констант гидролиза – по 2 балла <i>ответ без решения и выкладок – 0 баллов</i>	4 балла
5	Вывод выражения для эффективной константы гидролиза – 3 балла <i>ответ без решения и выкладок – 0 баллов</i>	3 балла
6	Выражения для констант и материальный баланс – по 0.5 балла Выражение для s или для s^{n-1} – 1.5 балла Выражение для n – 2 балла, численное значение – 1 балл. Альтернативные верные решения оцениваются полным баллом. <i>ответ без выкладок не оценивается, верный ответ с ошибкой в выкладках, а также ответ с использованием необоснованных переходов в выкладках не оценивается полным баллом</i>	6 баллов
		Итого 20 баллов