

Десятый класс

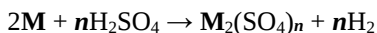
Решение задачи 10-1

1. Учитывая описание химических процессов, указанных в условии, логично предположить, что **В** – сульфат металла, **Д** – его гидроксид, **Е** – соответствующий ему оксид, который в результате прокаливании разлагается. Тогда, соединениями **А** и **Г** могут быть: металл, оксид металла (в другой степени окисления, чем в соединении **Е**), кислород.

Разбавленная серная кислота является окислителем только за счет катионов водорода, значит газ **С** – водород:

$$\nu(H_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{755 \cdot 101325 \cdot 420 \cdot 10^{-6}}{760 \cdot 8.314 \cdot (18 + 273)} = 0.0175 \text{ моль}$$

Установим зависимость молярной массы неизвестного металла **М** от его валентности:



$$\frac{\nu(M)}{2} = \frac{m(M)}{2M(M)} = \frac{\nu(H_2)}{n}$$

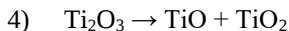
$$\frac{2.24}{2M(M)} = \frac{0.0175}{n}$$

$$M(M) = 64n$$

Перебирая целочисленные значения n , можно выйти на такие металлы как медь ($n = 1$) и иридий ($n = 3$). Однако они не будут взаимодействовать с разбавленной серной кислотой. Следовательно, соединение **А** – оксид металла. Противоречие с выделением водорода при реакции оксида металла с кислотой можно объяснить лишь тем, что оксид металла проявляет восстановительные свойства за счет низкой степени окисления металла. Тогда $M(M) = 64n$, где n – число отданных металлом электронов. Рассматривая соответствующие варианты: TiO , CdO , MoO_2 , наиболее логичным представляется **оксид титана(II)**, который легко окисляется даже разбавленной серной кислотой.

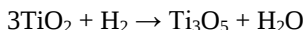
2. Уравнения реакций:

- 1) $2TiO + 3H_2SO_4 \rightarrow Ti_2(SO_4)_3 + H_2\uparrow + 2H_2O$
- 2) $Ti_2(SO_4)_3 + 6NaOH \rightarrow 3Na_2SO_4 + 2Ti(OH)_3\downarrow$
- 3) $2Ti(OH)_3 \rightarrow Ti_2O_3 + 3H_2O$

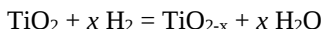


A	B	C	D	E	F
TiO	Ti ₂ (SO ₄) ₃	H ₂	Ti(OH) ₃	Ti ₂ O ₃	TiO ₂

3. При 900 °С оксид титана(IV) взаимодействует с водородом, однако происходит лишь частичное восстановление, и получить чистый металл таким образом не удастся:

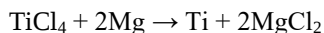
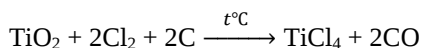


Состав **G** можно установить по потере массы. При восстановлении оксида водородом потеря массы связана с потерей кислорода:



$$\text{Откуда } x = \frac{M(\text{TiO}_2)}{M(\text{O})} \cdot w = \frac{79.87}{15.999} \cdot 0.0668 = 0.333 \Rightarrow \mathbf{G} = \text{TiO}_{1.667} \text{ или } \text{Ti}_3\text{O}_5$$

Восстановление оксида титана (VI) до металла проблематично, поэтому лучше использовать так называемое восстановительно хлорирование TiO_2 в присутствии углерода при нагревании. Образующийся TiCl_4 улетает из сферы реакции в виде газа и может быть сконденсирован при охлаждении. Восстановление тетрахлорида титана магнием позволяет получить титан. Для отделения от MgCl_2 достаточно отмыть его водой, а избавиться от избытка магния можно вакуумированием при нагревании.

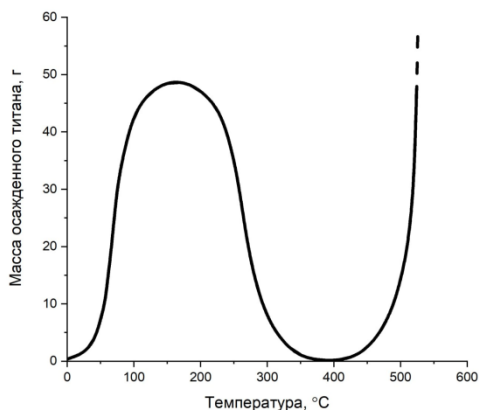


4. Очистка титана приведенным методом включает в себя следующие процессы:



После осаждения титана на нити выделившийся иод вступает в реакцию с новыми порциями металла. Т.е. иод практически не расходуется, а выполняет роль переносчика металла из холодной зоны в горячую. Такие процессы называются *химическими транспортными реакциями*.

5. Скорость осаждения титана от температуры системы будет немонотонной: она достигает максимума к 200 °С, затем резко падает при 400 °С и снова поднимается от 500 °С.



Такой характер зависимости можно объяснить возможностью образования различных веществ. При низких температурах образуется высший иодид титана TiI_4 , который обладает высокой летучестью. При температуре выше $300\text{ }^{\circ}C$ образуется иодид титана(II) TiI_2 , имеющий гораздо более низкую летучесть, которая становится существенной лишь при температуре выше $500\text{ }^{\circ}C$.

Система оценивания:

1.	Обоснованное определение титана, в т.ч. расчетом или подбором с обязательной численной проверкой – 2 балла Формулы веществ A – F по 1 баллу	8 баллов
2.	Уравнения реакций 1 – 4 по 1 баллу	4 балла
3.	Состав G – 1 балл (без расчета – 0 баллов) Уравнения реакций получения Ti и условия их проведения – 2 балла Описание методов выделения – 1 балл	4 балла
4.	Вывод о каталитической функции иода – 1 балл Уравнения реакций 5 – 6 по 0.5 балла	2 балла
5.	Зависимость скорости осаждения – 1 балл Обоснование характера зависимости – 1 балл	2 балла
ИТОГО: 20 баллов		

Решение задачи 10-2

1. Начнем разгадывать элементы из количественной информации о превращениях индивидуальных соединений каждого из них.

Нитрат **T**, $\text{Э}(\text{NO}_3)_x$ окисляли H_2O_2 , следовательно в оксиде **T**, $\text{Э}_2\text{O}_y$ степень окисления **T** выше чем в нитрате. Схема реакции $2\text{Э}(\text{NO}_3)_x \rightarrow \text{Э}_2\text{O}_y$, причем $y > x$.

M – молярная масса неизвестного металла.

$$\begin{aligned} v(\text{Э}(\text{NO}_3)_x) &= 2 \cdot v(\text{Э}_2\text{O}_y); 1.0000/(M + 62x) = \\ &= 2 \cdot 0.52775/(2M + 16y) = 0.52775/(M + 8y), \text{ откуда} \\ 1.8948M + 15.159y &= M + 62x, M = 69.29x - 16.94y. \end{aligned}$$

Заполним таблицу:

	$x = 1$	$x = 2$	$x = 3$
$y = 2$	35.41		
$y = 3$	18.47	87.76(Y)	
$y = 4$	1.53	70.82	140.11(Ce)
$y = 5$		53.88	123.17
$y = 6$		36.94	106.23(Pd)

Граничные значения x и y связаны с тем, что растворимые в воде нитраты со степенью окисления $x > 3$ не встречаются (необратимо гидролизуются),

как и переходы в 4 и более степени окисления в этих условиях. Данные приведены с точностью четырех значащих цифр, поэтому молярная масса элемента не должна отличаться от расчетного значения более чем на 0.25 г/моль. Среди найденных таким способом элементов следует отклонить **Y** (поскольку не проявляет степени окисления +2) и Pd (поскольку в растворимых солях степень окисления +3 не характерна). Таким образом **T** = Ce, из нитрата $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ путем окисления получают CeO_2 , а родственные металлы, судя по всему – лантаноиды. Для металла **X** предположительно степень окисления в ряду превращений $2\text{Э}(\text{NO}_3)_x \rightarrow \text{Э}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_x \rightarrow \text{Э}_2\text{O}_x$ не меняется, тогда масса твердого остатка разложения оксалата равна массе образовавшегося оксида, что составляет $100\% - 39.87\% = 60.13\%$ от массы исходного оксалата. $n(\text{Э}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_x) = n(\text{Э}_2\text{O}_x)$, в таком случае

$$\begin{aligned} 100/(2M + 88x) &= 60.13/(2M + 16x) \\ \text{или } 100/(M + 44x) &= 67.13/(M + 8x), \\ 1.6629M + 13.304x &= M + 44x, \\ M &= 46.306x. \end{aligned}$$

Перебором степени окисления x ($x < 4$) найдем M металла.

$x = 1$, $M = 46.306$; $x = 2$, $M = 131.05$ (Nb^{+2}); $x = 3$, $M = 138.92$ (La^{+3}). Откуда $X = La$. Ближайшими родственниками Ce и La являются Pr и Nd, вероятно эти два элемента и будут Y и Z . Обратимся к составу исходного минерала, чтобы определить их. Выделившийся при прокаливании минерала A газ имеет $M = 1.96 \cdot 22.4 \approx 44$ г/моль, среди возможных вариантов (N_2O , C_3H_8 , CO_2 , CH_3CHO) лишь CO_2 способен выделяться из минералов, тогда исходный минерал содержит карбонат-ион.

Состав аниона минерала $\nu(C) : \nu(O) : \nu(F) = 5.47/12 : 21.88/16 : 8.66/19 = 0.4558 : 1.3675 : 0.4558 = 1 : 3 : 1$. На формульную единицу приходится один анион CO_3^{2-} и один анион F^- , с учетом трёхвалентности лантаноидов и исходя из электронейтральности формульной единицы, формула минерала RCO_3F . Суммарное количество катионов La, Ce, Pr, Nd должно быть очень близко к содержанию F, т.к. $\nu(R) = \nu(F)$ по стехиометрии минерала. В 100 г минерала A содержится $\nu(Ce) = 31.93/140.12 = 0.2279$ моль, $\nu(La) = 18.99/138.9 = 0.1367$ моль, значит на сумму двух оставшихся приходится

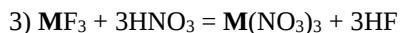
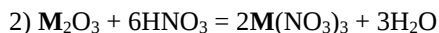
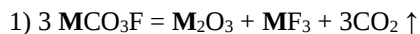
$$\Delta\nu = \nu(F) - \nu(Ce) - \nu(La) = 0.4558 - 0.2279 - 0.1367 = \mathbf{0.0912} \text{ моль.}$$

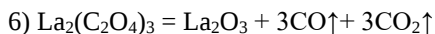
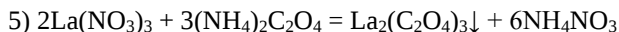
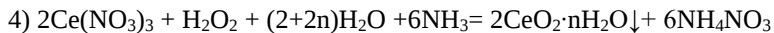
Рассмотрим два возможных варианта:

$Y = Pr$, $Z = Nd$, $\Delta\nu = 9.86/140.91 + 3.21/144.2 = 0.0922$ моль - согласуется слабо,
 $Y = Nd$, $Z = Pr$, $\Delta\nu = 9.86/144.2 + 3.21/140.91 = \mathbf{0.0912}$ моль – этот вариант обоснованно доказан. Отсутствие у неодима более высоких степеней окисления, по сравнению с празеодимом, упомянутое в тексте условия, подтверждает результаты вычислений. С 1841 по 1885 годы с легкой руки Мозандера смесь этих элементов считалась элементарной и носила имя «дидим», что значит «близнец», подразумевая сходство с открытым им ранее лантаном. Современные названия Pr и Nd переводятся с греческого как «светло-зеленый близнец» и «новый близнец», соответственно.

$T = Ce$, $X = La$, $Y = Nd$, $Z = Pr$.

2. Поскольку в реакциях 1-3 принимают участие все родственные элементы, используем для удобства их обозначения символ M :





Флюорит имеет состав CaF_2 , если продукт окисления празеодима – оксид имеет такую же структуру, то соотношение катион : анион в его составе также будет 1 : 2, т.е. PrO_2 .



Определим формулу другого оксида празеодима:

$$v(\text{Pr}) : v(\text{O}) = (100 \% - 17.23 \%) / 140.91 : 17.23 \% / 16 = 0.5874 : 1.0769 = 1 : 1.8333$$

$$\text{умножим на 3: } v(\text{Pr}) : v(\text{O}) = 3 : 5.5 = 6 : 11.$$

Формула оксида Pr_6O_{11} .



Подсказка о нерастворимости PrO_2 в уксусной кислоте содержится в тексте условия.

Система оценивания.

1	Верно и обоснованно определены элементы T, X, Y, Z , по 1.5 балла <i>Если Y и Z предложены только на основании различия в окислительно-восстановительных свойствах без подтверждения расчетом состава минерала, баллы выставлять только за реакции Z</i>	6 баллов
2	Каждая из реакций 1-8 записана правильно, по 1.5 балла 9 реакция – 2 балла <i>в реакции 4 количество гидратированной воды на оценку не влияет в реакциях 8 и 9 допустима запись формулы «другого оксида Z» с индексами в виде десятичных дробей, если отклонение от правильной пропорции количеств элементов составит не более 1 %</i>	14 баллов
ИТОГО:		20 баллов

Решение задачи 10-3

Решение задачи удобно начать с анализа качественной информации о соединениях и продуктов их взаимодействия с различными веществами и между собой.

Газ с плотностью при н.у. 1.964 г/л (44 г/моль) не поддерживающий горение – углекислый газ (**Е** – CO_2). **Х** – простое вещество красного цвета, т.о. это либо селен, либо фосфор. **Б** – бинарный газ, содержащий либо селен, либо фосфор, т.о. при его сгорании образуется либо диоксид селена, либо оксид фосфора(V). Оксид фосфора не применяется в органическом синтезе, как окислитель, в отличие от диоксида селена (например, реакция окисления по Райли). Исходя из рассуждений выше, имеем дело с соединениями селена, **Х** – Se, **В** – SeO_2 . В таком случае под описание бинарного газа с резким запахом очень подходит селеноводород (**Б** – H_2Se).

Перед тем как перейти к анализу числовых данных, необходимо вспомнить вещества, которые применяются в качестве удобрений. В условии задачи указаны в качестве таких веществ выступают соединения **Д** и **Л**. Наиболее часто в качестве удобрений используют соединения фосфора и азота. Для более разумного перебора возможных вариантов **Д** и **Л** обратимся к описанию каждого из веществ. Про вещество **Д** сказано о равной массе катионной и анионной частей, в тоже время про вещество **Л** (аналог **А**, следовательно молекулярное строение) сказано, что оно образуется из вещества **Н** (аналог **М**, следовательно ионное строение). Т.е. необходимо найти соединение-удобрение молекулярного строения, получаемое при нагревании ионного соединения. Под данное описание подходит мочевины, которая образуется при нагревании цианата аммония. Второе соединение-удобрение также разумно искать среди соединений азота. Так как это соль кальция, то молярная масса аниона должна быть равна 40. Небольшим перебором находим, что речь идет о цианамиде кальция. **Д** – CaCN_2 , **Л** – $\text{OC}(\text{NH}_2)_2$, **Н** – NH_4OCN . Вещество **Г** – цианамид (H_2NCN).

Исходя из информации про аналогии в соединениях, можно предположить, что вещество **А** – селеномочевина, **М** – селеноцианат аммония. **А** – $\text{SeC}(\text{NH}_2)_2$, **М** – NH_4SeCN .

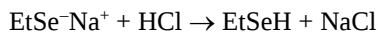
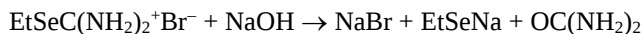
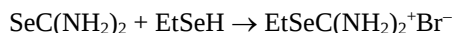
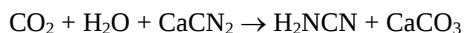
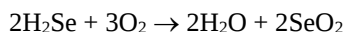
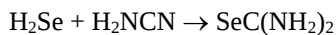
При взаимодействии в эквимольном соотношении селеномочевины и алкилбромидов происходит нуклеофильное замещение (по механизму $\text{S}_{\text{N}}2$) атома галогена наиболее нуклеофильным в молекуле селеномочевины атомом селена с образованием $\text{RSeC}(\text{NH}_2)_2^+\text{Hal}^-$. Дальнейший гидролиз раствором щелочи

приводит к образованию бромида натрия, мочевины и соли **К** – RSeNa, которая является производным селенолов RSeH (протон кислый). Гидролиз полученного соединения раствором соляной кислоты, приводит к получению этилселенола EtSeH. Т.е. **Ж** – EtSeH, **И** – EtSeC(NH₂)₂⁺Br⁻, **К** – EtSeNa.

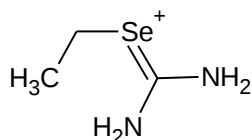
Аналогичную последовательность реакций используют для получения тиолов, соответственно из тиомочевины и алкилгалогенидов.

А	Б	В	Г	Д	Е
SeC(NH ₂) ₂	H ₂ Se	SeO ₂	H ₂ NCN	CaCN ₂	CO ₂
Ж	И	К	Л	М	Н
EtSeH	EtSeC(NH ₂) ₂ ⁺ Br ⁻	EtSe ⁻ Na ⁺	OC(NH ₂) ₂	NH ₄ SeCN	NH ₄ OCN

Уравнения реакций:



Структурная формула **И**:



Система оценивания:

1	Вещества А-Н по 1 баллу	12 баллов
2	Уравнения реакций 1 – 7 по 1 баллов	7 баллов
3	Структурная формула И	1 балл
ИТОГО: 20 баллов		

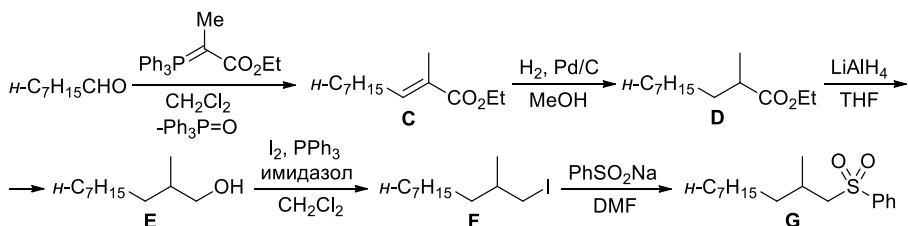
Решение задачи 10-4

1. Соединение **A** – углеводород, который не содержит двойных или тройных углерод-углеродных связей (не подвергается озонированию, не вступает в катализируемую иодом реакцию с диметилдисульфидом), но при этом подвергается гидрированию в мягких условиях (комнатная температура, атмосферное давление) с образованием смеси алканов. Данный факт можно объяснить тем, что в соединении **A** присутствуют фрагмент(ы) циклопропана или циклобутана. Установим число таких фрагментов. Молекулярная масса **A** равна 488 г/моль. Ближайшее значение для насыщенного углеводорода $C_nH_{2n+2} - 492$ (при $n = 35$). Тогда формула **A** – $C_{35}H_{68}$, то есть **A** содержит два цикла. Альтернативные варианты $C_{36}H_{56}$, $C_{37}H_{44}$ можно не рассматривать, так как они не будут согласовываться со схемой синтеза, учитывая, что исходный дибромид **B** имел линейное строение (см. условие).

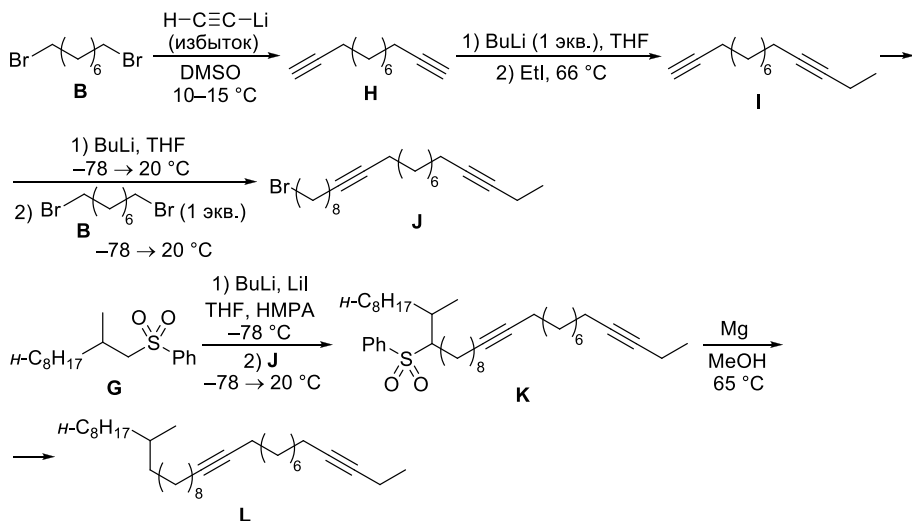
В случае несимметричных циклопропанов и циклобутанов гидрирование может приводить к разрыву любой из C–C связей в составе цикла. Гидрирование **A** привело к образованию смеси моно-, ди- и триметилзамещённых линейных алканов. Если не рассматривать маловероятные варианты бициклических систем, то этому условию удовлетворяют только три варианта: **A** содержит (а) два 1,2-дизамещённых трёхчленных цикла и одну метильную группу, (б) монозамещённый четырёхчленный цикл на конце цепи, 1,2-дизамещённый трёхчленный цикл и одну метильную группу, либо (в) два монозамещённых четырёхчленных цикла на обоих концах цепи и одну метильную группу. Как будет показано далее из расшифровки схемы синтеза, правильным ответом является вариант (а). Приведённые выше рассуждения не обязательны для решения задачи, но помогают понять условие.

Первая стадия на схеме – реакция Виттига. При взаимодействии ильида фосфора с карбонильным соединением образуется соответствующий алкен с отщеплением фосфиноксида. Продукт **C** образуется в виде (*E*)-изомера, однако в качестве правильного ответа принимается любой изомер, а также смесь двух изомеров, поскольку оба изомера дают один и тот же продукт гидрирования C=C связи **D**. Следующая стадия представляет собой восстановление сложного эфира до

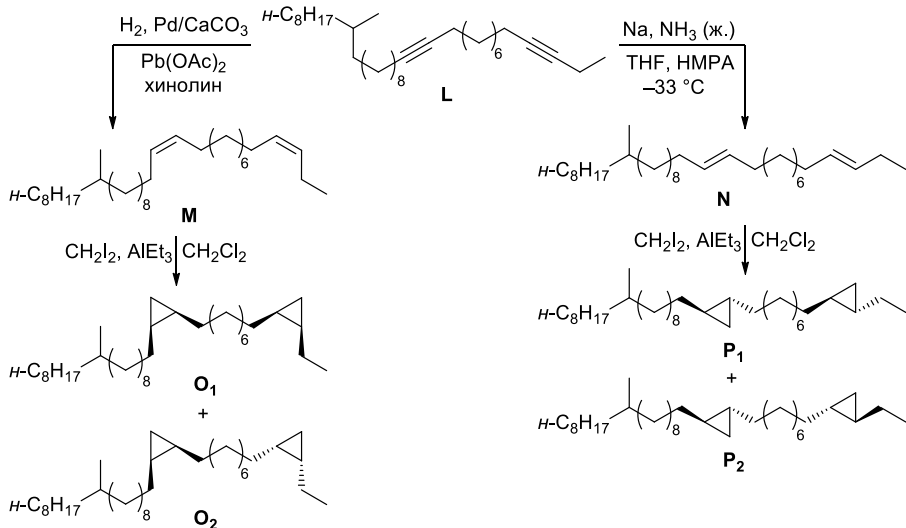
соответствующего спирта **E**, который при действии иода, трифенилфосфина и основания (имидазола) превращается в алкилиодид **F**. Реакция **F** с фенилсульфинатом натрия даёт сульфон **G** (в сульфинат-ионах атом серы проявляет бóльшую нуклеофильность, чем атом кислорода). Однако для решения задачи знать этот факт не обязательно. В условии описан альтернативный (двухстадийный) способ получения **G** из **F**. При действии на **F** тиофенолятом калия иод нуклеофильно замещается тиофенолят-ионом, после чего полученный сульфид вида $RSPH$ окисляется пероксидом водорода до сульфона RSO_2Ph . Также на такое протекание реакции указывает тот факт, что далее **G** вводится в реакцию с сильным основанием *n*-бутиллитием – в сульфонах протоны в α -положении обладают повышенной кислотностью. Состав **G** подтверждается приведённым в условии массовым содержанием углерода.



Зная формулу **G** и молекулярную формулу **L**, можно определить формулу линейного дибромиды **B**. При взаимодействии **B** (*n* атомов углерода) с избытком ацетиленида лития происходит нуклеофильное замещение ацетиленид-ионом обоих атомов брома, то есть продукт **H** содержит *n*+4 атома углерода. Образовавшийся диин после депротонирования 1 эквивалентом *n*-бутиллития моноалкилируется этилиодидом (продукт **I** содержит *n*+6 атомов углерода), а затем, после повторного депротонирования уже по второй терминальной $\text{C}\equiv\text{C}$ связи, дибромидом **B** в соотношении 1:1 (то есть **J** содержит $2n+6$ атомов углерода). Образовавшийся алкилбромид **J** алкилирует соединение **G** (после депротонирования последнего). Реакция идёт в соотношении 1:1, после чего происходит восстановительное удаление фенилсульфонильной группы (соединение **L** является углеводородом). Значит, **L** содержит $2n+17$ атомов углерода. Согласно условию, молекулярная формула **L** – $\text{C}_{33}\text{H}_{60}$. Значит, $n = 8$.

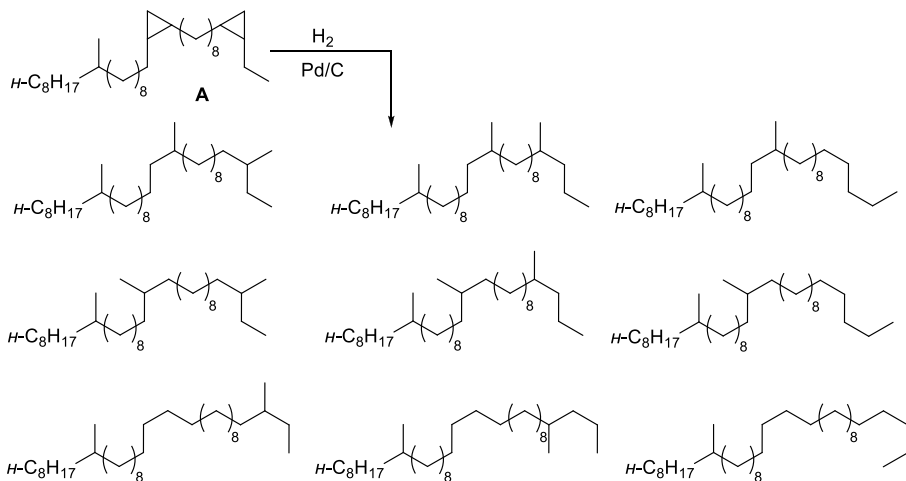


Из формулы **L** следует также, что степень ненасыщенности этого углеводорода равна 4. При этом мы уже определили, что продукты **O**₁₋₂ и **P**₁₋₂ содержат два малых цикла. Отсюда можно сделать вывод, что превращение **L** в **M** и в **N** – восстановление двух фрагментов алкина до алкена. Соединение **M**, образующееся при восстановлении диина **L** водородом на катализаторе Линдлара, содержит *цис*-замещённые двойные связи C=C, а соединение **N**, образующееся в условиях восстановления натрием в жидком аммиаке по Бёрчу, – *транс*-замещённые C=C связи. Последняя стадия – циклопропанирование образовавшихся диенов по Симмонсу-Смиту, которое идёт с сохранением конфигурации как *син*-присоединение. Теперь мы можем полностью расшифровать схему и написать все структуры. Каждое из соединений **O**₁₋₂ и **P**₁₋₂ получается в виде смеси двух диастереомеров, отличающихся конфигурацией хирального центра с метильной группой.



2. Углеводород **A**, как и соединения **O₁₋₂** и **P₁₋₂**, содержит, как легко можно увидеть, 5 асимметрических атомов углерода. А углеводород **L** – один асимметрический атом углерода. Для **A** существует $2^5 = 32$ стереоизомера.

3. При гидрировании **A** для каждого из трёхчленных циклов возможно три варианта разрыва С–С связи. Так как все алкильные заместители разные, гидрирование даст 9 продуктов.



Литература: A. Möllerke, J. Bello, H. P. Leinaas, S. Schulz, *J. Nat. Prod.*, **2024**, 87, 85–97.

Система оценивания:

1.	Структурные формулы B–N, O₁, O₂, P₁, P₂ – по 1 баллу	17 баллов
2.	Число стереоцентров в соединениях A и L – по 0.5 балла Число стереоизомеров соединений A и L – 0.5 балла	2 балла
3.	Число продуктов гидрирования A – 1 балл	1 балла
	ИТОГО:	20 баллов

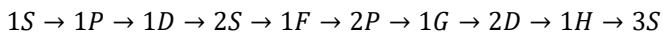
Решение задачи 10-5

1. Адиабатически расширяющийся газ совершает работу без подвода теплоты, поэтому его внутренняя энергия уменьшается, а температура падает. Формирование кластеров из атомов является экзотермическим процессом, поскольку сопровождается образованием химических связей. При понижении температуры равновесие сдвигается в сторону экзотермического процесса конденсации атомов в кластеры.

2. Для определения порядка заполнения можно выписать некоторое количество возможных подуровней, определив для них сумму $3n + l$. Коэффициент 3 перед n позволяет рассмотреть только небольшие значения n . По аналогии с атомными орбиталями, n начинается с 1.

$3n + l$	$l = 0$ (S)	$l = 1$ (P)	$l = 2$ (D)	$l = 3$ (F)	$l = 4$ (G)	$l = 5$ (H)
$n = 1$	3	4	5	6	7	8
$n = 2$	6	7	8	9	10	
$n = 3$	9	10				
$n = 4$	12					

Таким образом, первые 10 подуровней будут следующими:



3. Объединение элементов в Периодической системе в периоды обусловлено лежащими близко по энергии подуровнями и как следствие – близкими химическими свойствами. Исходя из типов, входящих в период орбиталей возникает, в частности, правило октета. По условию, заполнение электронов в нанокластерах также происходит «оболочками», при этом некоторые оболочки содержат по одному подуровню, а некоторые несколько. Число электронов

на заполненном подуровне определяется формулой $2(2l+1)$, где $(2l+1)$ обозначает вырождение орбиталей (магнитное квантовое число), а множитель 2 перед скобкой учитывает, что на каждой орбитали может находиться не более двух электронов с разными проекциями спина (принцип Паули). Запишем оболочки вместе:

Номер оболочки	«1»	«2»	«3»	«4»	«5»	«6»	«7»
Входящие орбитали	1S	1P	1D, 2S	1F	2P	1G	2D, 1H, 3S
Число электронов на оболочке	2	6	10+2 (12)	14	6	18	10+22+2 (34)

Магические числа будут соответствовать постепенному полному заполнению электронных оболочек. Для натрия, имеющего один валентный электрон, они будут равны 2, 8, 20, 34, 40, 58 и 92.

4. Для определения количества валентных электронов необходимо понять две вещи – сколько электронов дает каждый атом металла и какое влияние оказывает заряд/лиганд. Натрий имеет один валентный электрон, алюминий – три, а золото, в предположении участия только валентных s электронов, дает один электрон (необходимо помнить про проскок электрона, внешняя конфигурация Au имеет вид $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^1$).

Заряд кластера « $1+$ » уменьшает количество валентных электронов на 1, поэтому в Na_{42}^+ содержится $42 - 1 = 41$ валентный электрон. Данный кластер не является магическим, но тем не менее может быть получен и изучен в газовой фазе.

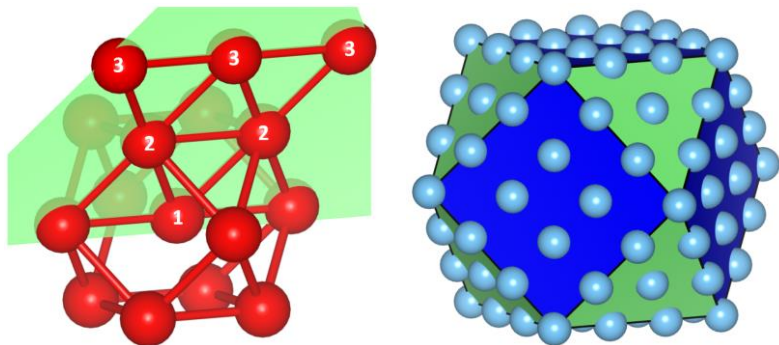
Остаток 4-меркаптобензойной кислоты ($\text{SC}_6\text{H}_4\text{COOH}$) связывается с поверхностью золота через атом серы. При взаимодействии с золотом происходит образование связи, которую можно представить в виде двух предельных форм: ковалентной $\text{Au} - \text{S}$ или ионной Au^+S^- . В любом случае на взаимодействие идет один электрон золота, который уже не относится к электронному газу. Вывод: каждый $\text{SC}_6\text{H}_5\text{COOH}$ лиганд забирает у кластера по одному электрону. В кластере $\text{Au}_{102}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{COOH})_{44}$ будет $102 - 44 = 58$ электронов. Это соответствует одному из магических чисел.

Модифицированный циклопентадиенил в кластере алюминия также является одноэлектронным акцептором – электрон алюминия дополняет π -систему пятичленного цикла до 6 электронов. Число свободных электронов в кластере

$\text{Al}_{50}(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)_{12}$ равно $50 \cdot 3 - 12 = 138$. Это следующее магическое число после 92.

Примечание: определение числа электронов в рамках данной модели отличается от правила 18 электронов, потому что мы рассматриваем только свободные электроны кластера, а электроны лиганда локализованы на орбиталях у поверхности частицы.

5. В первую очередь необходимо понять, как меняется оболочка кластера при увеличении размера. Форма и количество граней сохраняются – кластеры в условии повернуты под одним углом. При этом увеличивается количество атомов, в частности, на ребрах: один атом на ребре для первой оболочки, два – для второй, четыре – для оболочки из синих атомов. По первым двум оболочкам логично предположить, что с ростом номера оболочки число атомов на ребрах увеличивается на единицу. Таким образом, число атомов на ребре соответствует номеру оболочки. Можно подтвердить это и геометрическими рассуждениями: выделенная зеленым плоскость является частью гексагонального слоя (основа ГЦК – гексагональные слои), поэтому рядом с двумя атомами ребра второй оболочки (обозначены цифрами на рисунке ниже) будут находиться три атома следующей оболочки, формирующие ребро кластера.

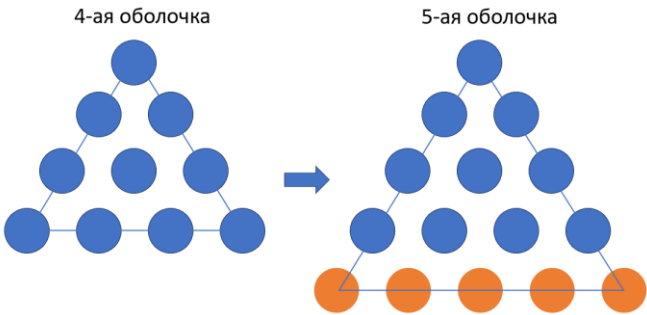


Поверхность кластеров содержит три типа атомов: атомы на гранях, на ребрах и на вершинах. По аналогии с объемными кристаллическими решетками можно считать, что атомы на ребрах принадлежат каждой грани на $\frac{1}{2}$, а вершины – на $\frac{1}{4}$ (исходя из структуры кластера). Количество зеленых (треугольных) и синих (квадратных) граней определяется по изображению красного кластера из условия:

8 треугольных и 6 квадратных. Приведенный в условии сине-зеленый кластер содержит 92 атома на поверхности:

	В вершинах	На ребрах	На границ	На одну грань	В сумме
Треугольник	3	6	1	$\frac{3}{4} + \frac{6}{2} + 1$ $= 4\frac{3}{4}$	$4\frac{3}{4} * 8 + 9 * 6 =$ 92 атома
Квадрат	4	8	4	$\frac{4}{4} + \frac{8}{2} + 4$ $= 9$	

Число атомов на поверхности при переходе к следующей оболочке можно определить вручную по следующей закономерности. Количество граней не изменяется, количество атомов на каждом ребре увеличивается на единицу. Атомы на гранях можно определить из следующего рисунка (на примере треугольной грани):



Также методом пристального взглядывания можно вывести и общую формулу для n -ой оболочки:

	В вершинах	На ребрах	На грани	На одну грань	В сумме
Треугольник	3	$3 \cdot (n-2)$	$\frac{(n-2)(n-3)}{2}$	$\frac{n^2}{2} - n + \frac{3}{4}$	$10n^2 - 20n + 12$ атомов
Квадрат	4	$4 \cdot (n-2)$	$(n-2)^2$	$n^2 - 2n + 1$	

Данные формулы работают для всех $n > 1$. Воспользуемся ими для определения состава оставшихся оболочек (аналогичный расчет можно провести и вручную, без вывода общей формулы):

n	1	2	3	4	5	6	7
Число атомов	1	12	42	92	162	252	362

Число атомов в кластере складывается из суммы атомов во всех оболочках. Тогда магические числа в структурном подходе будут равны 1, 13, 55, 147, 309 и 561 (меньше 600). Один атом кластером не считается.

6. С увеличением размера кластера доля атомов на поверхности падает. Это подтверждается расчетом (не требуется от участников):

n	1	2	3	4	5	6	7
Атомов всего	1	13	55	147	309	561	923
Атомов на поверхности	1	12	42	92	162	252	362
Доля атомов на поверхности, %	100	92	76	63	52	45	39

Поскольку атомы одинаковы и занимают равное пространство, количество атомов на поверхности (N_S) растет пропорционально площади поверхности кластера, а во всем объеме кластера (N_V) – пропорционально объему: $S \approx N_S * S_0$, $V \approx N_V * V_0$. Данные формулы являются достаточно точными при большом размере кластера. Для получения асимптотики можно считать кластер сферическим (кубооктаэдр можно вписать в сферу), тогда объем кластера будет пропорционален радиусу сферы R в третьей степени, а площадь поверхности – радиусу сферы во второй. Комбинируя эти предположения, получаем следующую зависимость:

$$\frac{N_S}{N_V} \approx \frac{S/S_0}{V/V_0} \sim \frac{R^2}{R^3} = R^{-1}$$

Вывод: доля поверхностных атомов для достаточно большого кластера убывает пропорционально R^{-1} ($\equiv$ асимптотика – R^{-1}). Качественный график зависимости:



Система оценивания:

1	Понижение температуры с обоснованием – 1 балл. Принцип Ле Шателье – 1 балл Всего – 2 балла	2 балла
2	Порядок орбиталей – 3 балла <i>Каждая неверная пара соседей – минус 0.5 балла (но не меньше 0)</i>	3 балла
3	Электронные магические числа (7 штук) – по 0.5 балла <i>Верный расчет, проведенный для неверного порядка орбиталей из п.2, оценивается в полный балл</i> <i>Ответ без обоснования – 0 баллов</i>	3.5 балла
4	Расчет числа электронов в кластере (3 штуки) – по 1 баллу <i>0.5 балла если верно учтено только количество валентных электронов или влияние заряда/лигандов</i>	3 балла
5	Расчет числа атомов 3-6 оболочках – $4 \cdot 1 = 4$ балла. Расчет числа атомов в кластерах (кроме первого, так как 1 атом – не кластер) – $5 \cdot 0.5 = 2.5$ балла. <i>Ответы без обоснования – 0 баллов</i>	6.5 баллов
6	Вывод или обоснование асимптотики $1/R$ – 1 балл (без обоснования – 0 баллов) График с нелинейным убыванием и асимптотикой – 1 балл (другие графики – 0 баллов)	2 балла
ИТОГО:		20 баллов