

## ДЕВЯТЫЙ КЛАСС

## ДЕВЯТЫЙ КЛАСС

## Задача 9-1 (автор – Жиров А.И.)

1. При нагревании хлората калия может происходить его разложение с выделением кислорода и образованием хлорида калия:



Протеканием такого процесса обусловлена потеря массы (4 г). Кислорода выделилось  $4 : 32 = 0,125$  (моль). Следовательно, по этому пути разложилось 0,0833 моль  $\text{KClO}_3$  ( $M=122,5$ ) или 10,2 г. Остальное количество (0,733 моль)  $\text{KClO}_3$  подверглось термическому диспропорционированию на хлорид ( $T_{\text{пл.}} = 776 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и перхлорат калия ( $T_{\text{пл.}} = 610 \text{ }^\circ\text{C}$ ), происходящему без изменения массы:



Следовательно, продукт прокаливания – смесь хлорида калия (0,267 моль ( $M=74,5$ ) или 19,9 г) и перхлората калия (0,550 моль ( $M=138,5$ ) или 76,2 г).

2. Из таблицы видно, что растворимость продукта I в большей степени зависит от температуры, чем продукта II, что свидетельствует о том, II – это хлорид калия.

Так как в смеси по массе преобладает перхлорат калия, а его растворимость во всем интервале температур меньше, чем у хлорида, то расчет необходимой воды ведется по растворимости перхлората при  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ .

$$22,2 - 100 \quad ? = 76,2 \times 100 : 22,2 = 343 \text{ (г)}$$

$$76,2 - ? \quad \text{или } \approx 345 \text{ (мл)}$$

В этом объеме воды полностью растворится весь (19,9 г) хлорид калия и при  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  останется в растворе.

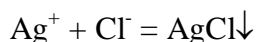
По данным растворимости перхлората калия останется в растворе  $1,68 \times 345 : 100 = 5,8$  (г), откристиллизуется  $76,2 - 5,8 = 70,4$  (г).

3. Из 100 г хлората калия максимально может получиться 0,612 моль или 84,8 г перхлората калия, следовательно, выход по методике получения составляет

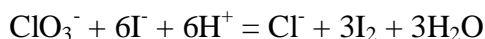
$$70,4 : 84,8 \times 100 = 83 \text{ (\%)} \text{ (б)},$$

а общий выход по реакции разложения составил  $76,2 : 84,8 \times 100 = 90 \text{ (\%)} \text{ (а)}$ .

4. Качественное определение примеси хлорида калия (II) можно выполнить добавлением раствора нитрата серебра к раствору полученного перхлората. Отсутствие осадка (или помутнения раствора) может свидетельствовать о чистоте полученного вещества:



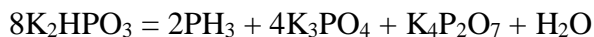
Определение примеси хлората калия можно сделать, основываясь на окислительных свойствах хлорат-иона: добавлением подкисленного раствора иодида калия к пробе раствора полученного перхлората. Отсутствие коричневой окраски полииодид-иона (можно увеличить чувствительность этой реакции добавлением крахмала) будет свидетельствовать о чистоте полученного препарата:



5. Реакцию получения перхлората калия из хлората (окислительно-восстановительную) можно назвать термическим диспропорционированием. Из соединения, содержащего элемент (в данном случае – хлор) в промежуточной положительной степени окисления (+5), образуется соединение в максимальной положительной степени окисления (+7) и минимально возможной степени окисления (-1) для данного элемента. В 16-й группе промежуточной степенью окисления может быть +4. Реакция термического диспропорционирования сульфита может дать сульфат (+6) и сульфид (-2):



Для элемента 15-й группы – фосфора промежуточной степенью окисления является +3 (соли двухосновной кислоты  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ), максимальная степень окисления фосфора +5 (ортофосфаты, пирофосфаты, метафосфаты), а соединение с минимальной степенью окисления (-3) – фосфин ( $\text{PH}_3$ ):



#### **Система оценивания.**

1.	Реакция 1 .....	0,5 б.
	Определение количества хлората, разлагающегося по 1-ой реакции .....	1 б.
	Реакция 2.....	0,5 б.
	Определение количества хлората, разлагающегося по 2-ой реакции .....	1 б.
2.	Количество воды.....	0,5 б.
	количество вытравленного перхлората .....	1 б.
3.	.....	1 б.
4.	а).....	1 б.
	б).....	1 б.
5.	Тип реакции .....	0,5 б.
	два примера .....	2 б.
	Итого .....	10 баллов.

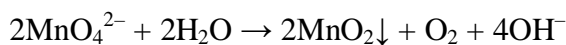
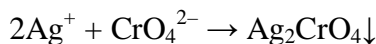
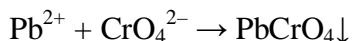
#### **Задача 9-2 (автор Медведев Ю.Н.)**

1. Открытие явления адсорбции, получение ледяной (безводной) уксусной кислоты, получение абсолютного спирта и диэтилового эфира, получение хлоруксусной и меллитовой кислот, исследования по получению искусственного холода, исследование кристаллов, получение в кристаллическом виде едких щелочей, независимое открытие элементов хрома и стронция, и многое другое.

## ДЕВЯТЫЙ КЛАСС

2. Свинцовый сахар – ацетат свинца  $Pb(CH_3COO)_2$ , раствор серебра – это раствор серебра в азотной кислоте, по сути – нитрат серебра  $AgNO_3$ .

3. Т.к. из текста цитаты неясно, о какой руде хрома идёт речь, возьмём в качестве руды условно оксид хрома (Вы можете привести уравнение реакции с участием других руд хрома):

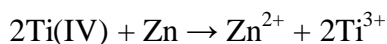
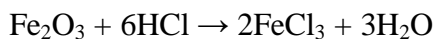
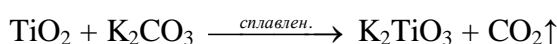
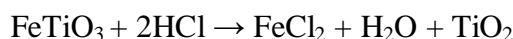


4. Известии – это оксиды. В порядке упоминания это  $TiO_2$ ,  $FeO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $K_2CO_3$ ,  $FeCl_2$ .

5. Из соотношения Т.Ловица находим:

$$TiO_2 : FeO = 53/79,9 : 47/71,9 = 0,66 : 0,65 = 1:1 - FeTiO_3$$

6.  $FeO + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2O$  или



7. Красно-фиолетовая окраска ионов  $Ti^{3+}$ .

**Система оценивания.**

1.	.....	0,5 б.
2.	0,5 балла ×2.....	1 б.
3.	0,5 балла ×6.....	3 б.
4.	0,5 балла ×5.....	2,5 б.
5.	.....	0,5 б.
6.	0,5 балла ×4.....	2 б.
7.	.....	0,5 б.
Итого	.....	10 баллов.

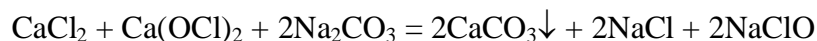
**Задача 9-3 (автор – Жиров А.И.)**

1. Хлорная известь – продукт взаимодействия хлора с гидроксидом кальция может содержать в своем составе гипохлорит и хлорид кальция (а так же непрореагировавший гидроксид кальция, карбонат кальция).

Идеализированный состав хлорной извести – эквимольная смесь гипохлорита и хлорида кальция –  $CaCl_2 + Ca(ClO)_2$  (примеси  $Ca(OH)_2$  и  $CaCO_3$ ).

В растворе -  $\text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{ClO})_2$  и небольшая примесь гидроксида кальция (растворимость  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в воде – 0,16 г на 100 г воды, а так как в растворе присутствуют соли кальция, растворимость гидроксида будет существенно меньше).

Обменная реакция, протекающая при добавлении раствора соды:



В растворе остается эквимолярная смесь хлорида и гипохлорита натрия, осадок карбоната кальция перед сливанием в бутылку следует отделить декантацией (дать отстояться осадку и слить раствор. Фильтровать на бумажном фильтре полученный раствор не стоит, так как бумажный фильтр будет разрушаться.)

Идеализированный состав хлорной извести можно записать как  $\text{CaCl}_2\text{O}$ . Тогда максимальное количество хлорной извести в методике составляет  $450 : 2 : 127 = 1,77$  (моль).

В одном фунте соды количество карбоната натрия составляет:

Для кальцинированной соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  -  $450 : 106 = 4,24$  (моль) – большой избыток.

Для питьевой соды, после разложения в горячей воде:



$450 : 2 : 84 = 2,68$  (моль) – избыток карбоната натрия.

Для кристаллической соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ :  $450 : 286 = 1,57$  (моль), что немного меньше максимального количества хлорной извести. Но, учитывая, что она не вся растворяется в воде (по методике) это значение наиболее близко к стехиометрии реакции. Кроме того, максимальная растворимость карбоната натрия – 50 г на 100 г воды при нагревании. Т.е. кальцинированная сода не растворится даже в горячей воде, питьевая сода после разложения может раствориться в горячей воде, но будет кристаллизоваться при охлаждении раствора, а кристаллическая сода будет оставаться в растворе даже после его охлаждения. Следовательно, в приведенной методике, скорее всего, имелась в виду кристаллическая сода –  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

2. Примеси  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{CaCO}_3$ .

3. Если считать, что исходной содой была кристаллическая и вся хлорная известь растворилась, то масса раствора после смешения (“жавелевой воды”) будет равна сумме масс исходных компонентов (воды, соды, хлорной извести) за вычетом массы образующегося карбоната кальция:  $450 \times 1,5 + 570 \times 3 - 1,57 \times 100 = 2385 - 157 = 2228$  (г). В этом растворе может содержаться:

1,57 моль  $\text{NaOCl}$  – 117 г – 5,25%

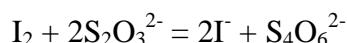
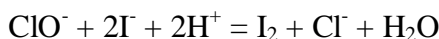
1,57 моль  $\text{NaCl}$  – 92 г – 4,1%

0,1 моль  $\text{CaCl}_2$  – 11,1 г – 0,5%

## ДЕВЯТЫЙ КЛАСС

0,1 моль  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  – 14,3 г – 0,6%

4. Концентрация гипохлорит-ионов будет равна  $1,77 : 2,228 = 0,79 \text{ М}$ .



Тогда на титрование образовавшегося иода потребуется  $0,79 \times 10 \times 2 = 15,8$  (мл) 1 М раствора тиосульфата натрия.

5. Жавелевая вода – раствор, образующийся при насыщении хлором водного раствора гидроксида **калия** на холоду. (Раствор эквимольной смеси гипохлорита и хлорида **калия**.)

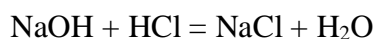
6. Аналогичный раствор на основе натриевых солей (хлорида и гипохлорита) традиционно называется **лаббараковой водой**. Получают при насыщении хлором водного раствора гидроксида натрия на холоду.

**Система оценивания.**

1.	кристаллическая сода $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .....	1 б.
	обоснование .....	1 б.
2.	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{CaCO}_3$ по 0,5 б.....	1 б.
3.	4 компонента по 1 б.....	4 б.
4.	расчет объема тиосульфата .....	2 б.
5.	состав и получение «жавелевой воды».....	0,5 б.
6.	за различие в составах, название лаббараковой воды.....	0,5 б.
	<i>Итого</i> .....	<i>10 баллов.</i>

**Задача 9-4 (автор – Жиров А.И.)**

1. Реакция нейтрализации:



Или в краткой ионной форме:



2. Количество теплоты вначале (до 100 мл кислоты) определяется количеством добавленной кислоты (недостаток), а после 100 мл кислоты значение выделившейся теплоты ( $Q$ ) остается неизменным, а повышение температуры ( $\Delta T$ ) снижается с увеличением теплоемкости образующегося раствора ( $C_{\text{р-ра}}$ ).

$$V_{\text{общ}} = V_{\text{к}} + V_{\text{щ}}$$

$$C_{\text{р-ра}} = C_{\text{уд}} \cdot V_{\text{общ}}$$

$$Q = C_{\text{р-ра}} \cdot \Delta T$$

$$Q_{\text{г}} = Q/v(\text{реагента, находящегося в недостатке})$$

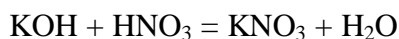
## ДЕВЯТЫЙ КЛАСС

Объём HCl, мл	10	30	50	70	90	110	130	150	170
Повышение температуры, К	1,11	2,50	3,34	3,90	4,29	4,17	3,71	3,34	3,04
Общий объём раствора, мл	60	80	100	120	140	160	180	200	220
Теплоёмкость раствора, Дж/К	250,8	334,4	418	501,6	585,2	668,8	752,4	836	919,6
Теплота, Дж	278,4	836,1	1396	1956	2511	2789	2791	2792	2796
Тепловой эффект реакции, кДж/моль	55,68	55,74	55,84	55,89	55,80	55,78	55,82	55,84	55,92

Среднее арифметическое значение теплового эффекта реакции составляет 55,8 кДж/моль.

3. Максимальное повышение температуры соответствует стехиометрическому соотношению реагентов (т. е. добавленному объёму 100 мл HCl).  $\Delta T = 55800 \cdot 0,05 : 4,18 : 150 = 4,45$  К.

4. При взаимодействии гидроксида калия и азотной кислоты протекает реакция нейтрализации:



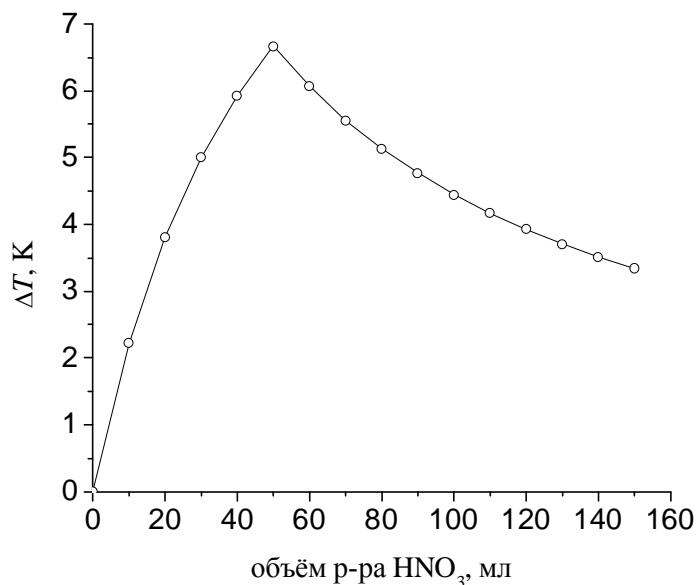
или в краткой ионной форме:



Таким образом, тепловой эффект данной реакции будет таким же, как и в случае реакции соляной кислоты с гидроксидом натрия. Отличие будет заключаться в том, что максимальное повышение температуры будет составлять  $\Delta T = 55800 \cdot 0,05 : 4,18 : 100 = 6,68$  К, и ему будет соответствовать соотношение объёмов реагентов 1 : 1.

График повышения температуры при добавлении 1 М раствора азотной кислоты к 50 мл 1 М раствора гидроксида калия будет иметь следующий вид:

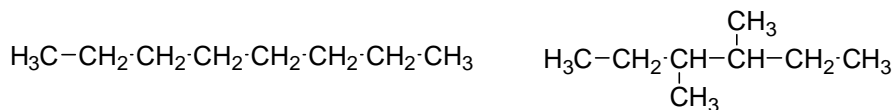
## ДЕВЯТЫЙ КЛАСС

**Система оценивания.**

1. .... 1 балл (по 0,5 балла за реакцию)  
 2. .... 4 балла (1 балл за формулы, 3 балла за расчёт)  
 3. .... 2 балла за расчёт  
 4. .... 3 балла (2 балла за расчёт, 1 балл за график)  
 ИТОГО..... 10 баллов

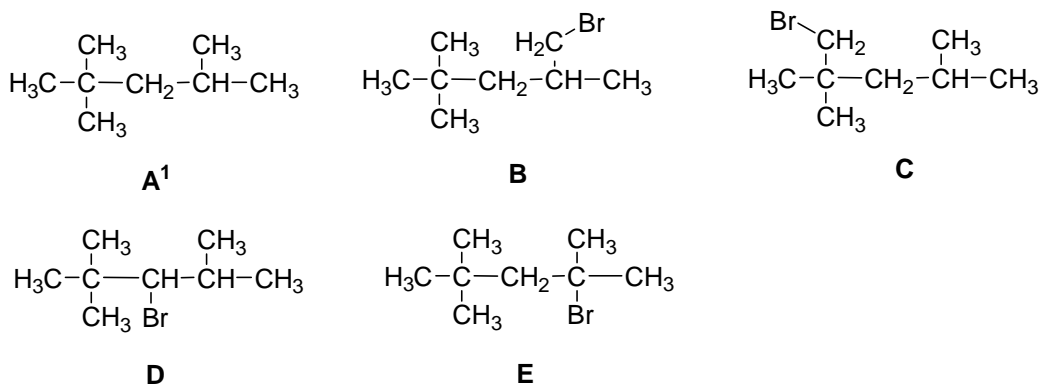
**Задача 9-5 (автор – Трушков И.В.)**

1. Определим молекулярную формулу углеводорода **A**. Он содержит 84,2% углерода и 15,8% водорода. Отношение C:H равно  $(84,2/12):15,8 = 1:2,25 = 4:9$ . Поскольку стабильная молекула углеводорода не может содержать нечетное число атомов водорода (см. условие), формула **A** не может быть C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>. Единственно возможный вариант – C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>, октан.
2. Четыре монобромпроизводных способны образовать четыре изомера октана: *n*-октан, 3,4-диметилгексан, 2,2,4-триметилпентан, 2,3,4-триметилпентан.



3. Поскольку по условию константа скорости бромирования всех вторичных атомов углерода одинакова (*l*), *n*-октан не удовлетворяет условию разного выхода всех четырех монобромпроизводных (три изомера должны образоваться в одном и том же количестве). Аналогично мы можем отбросить 3,4-диметилгексан (две метильные группы одного типа и

две другого бромруются с константой скорости  $k$ , а значит два изомера образуются в равных количествах) и 2,3,4-триметилпентан (он содержит два типа атомов водорода при первичном атоме углерода в отношении 2:1 и два типа атомов водорода при третичном атоме углерода в отношении 2:1, поэтому выходы монобромпроизводных должны быть равны  $x$ ,  $2x$ ,  $y$ ,  $2y$ ). Остается 2,2,4-триметилпентан. Он содержит 6 атомов водорода при первичном атоме углерода одного типа, 9 другого, 2 атома водорода при вторичном атоме углерода и 1 атом водорода при третичном атоме углерода. Это означает, что соотношение двух монобромидов, образующихся при бромировании первичных атомов углерода, равно 6:9 (2:3). Это изомеры **B** и **C** (2,6 и 3,9% соответственно). Хотя количество атомов водорода при первичном атоме углерода больше, чем при вторичном и третичном, выходы этих монобромидов ниже, поскольку энергия связи C-H уменьшается при переходе от первичного ко вторичному и далее к третичному атому углерода. Это значит, что монобромид **D** (6,9%) – продукт бромирования вторичного атома углерода, а бромид **E** (выход 86,6%) образуется при бромировании третичного атома углерода. Рассчитаем теперь соотношение скоростей  $k:l:m$ . Оно равно  $(2,6/6):(6,9/2):86,6 = 1:8:200$ .



4. Соединение **A<sup>1</sup>** имеет тривиальное название *изооктан*. Оно является стандартом бензинового топлива (октановое число 100 означает, что свойства бензина при горении идентичны свойствам изооктана).

**Система оценивания.**

- |  |            |
|--|------------|
| 1. Молекулярная формула <b>A</b> .....             | 1 б.       |
| 2. Четыре изомера по 0,5 балла.....                | 2 б.       |
| 3. 5 структур по 1 баллу.....                      | 5 б.       |
| Расчет соотношения констант скорости $k:l:m$ ..... | 1б.        |
| Всего .....  | 6 б.       |
| 4. Использование <b>A<sup>1</sup></b> .....        | 1 б.       |
| Итого.....   | 10 баллов. |



## ДЕСЯТЫЙ КЛАСС

## ДЕСЯТЫЙ КЛАСС

## Задача 10-1(авторы - Шкатулов А.И., Ильин М.А.)

1 – 3. Бинарное вещество **Б** образуется при взаимодействии минерала **А** с фторидом кальция в присутствии концентрированной серной кислоты. Можно предположить, что **Б** помимо элемента **Х** содержит фтор. Учитывая, что ковалентность фтора в своих соединениях равна 1, **Б** можно записать в виде  $\text{XF}_n$ . Определим элемент **Х**:

$$\omega(\text{X}) = \frac{M(\text{X})}{M(\text{X}) + 19,00n} = 0,1595, \text{ где } M(\text{X}) - \text{атомная масса элемента } \text{X}, n - \text{возможная ковалентность } \text{X} \text{ в соединении } \text{Б}.$$

Из этого уравнения находим  $M(\text{X}) = 3,603n$ . Перебирая значения  $n$  от 1 до 8, при  $n = 3$  получаем единственный разумный вариант  $M(\text{X}) = 10,81$  а.е.м., т.е. элемент **Х** – бор, а вещество **Б** – трифторид бора  $\text{BF}_3$ .

Найдем состав вещества **А**.

$$\text{Na} : \text{B} : \text{H} : \text{O} = \frac{12,06}{23,00} : \frac{11,34}{10,81} : \frac{5,29}{1,01} : \frac{71,31}{16,00} = 1 : 2 : 10 : 8,5 = 2 : 4 : 20 : 17,$$

т.е.  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{H}_{20}\text{O}_{17}$  или  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  – минерал "бура" (вещество **А**).

При восстановлении трифторида бора гидридом натрия образуется бесцветный газ **В**, вероятнее всего, представляющий водородное соединение бора. Поскольку молекулярная масса **В** близка к молекулярной массе воздуха (29 а.е.м.), **В** – диборан  $\text{B}_2\text{H}_6$  (28 а.е.м.).

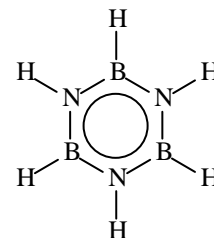
Дальнейшее взаимодействие диборана с избытком  $\text{NaNH}_2$  в эфире приводит к образованию комплексного гидрида, широко используемого в органическом синтезе в качестве восстановителя – тетрагидридоборат натрия  $\text{Na}[\text{BH}_4]$  (вещество **И**).

При сжигании диборана образуется оксид бора, **Г** –  $\text{B}_2\text{O}_3$ , восстановление которого металлическим алюминием приводит к образованию аморфного бора. Оксид бора реагирует с водой, в результате образуется ортоборная кислота  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (вещество **Д**, в виде спиртового раствора применяется в медицине под названием "борный спирт"). Борная кислота вступает в реакцию с концентрированной плавиковой кислотой, давая комплексную кислоту, которая после обработки раствором гидроксида натрия превращается в тетрафтороборат натрия  $\text{Na}[\text{BF}_4]$  – соединение **Е**.

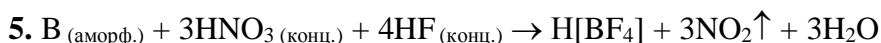
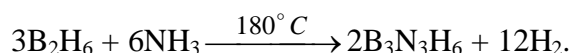
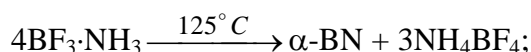
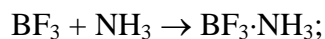
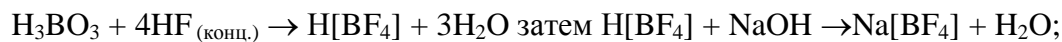
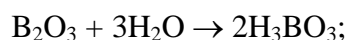
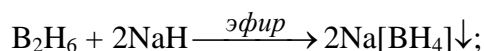
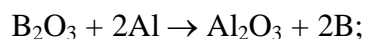
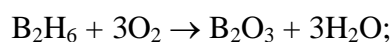
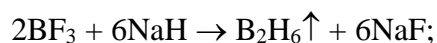
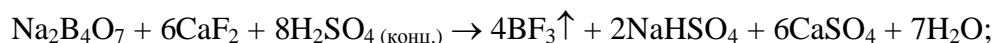
Рассмотрим взаимодействие трифторида бора с газообразным аммиаком.  $\text{BF}_3$  – типичная кислота Льюиса (акцептор электронной пары); в молекуле аммиака имеется неподеленная пара электронов, т.е.  $\text{NH}_3$  может выступать в качестве основания Льюиса. При реакции трифторида бора с аммиаком образуется соединение **Ж** – аддукт состава  $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$  (ковалентная связь между атомом бора и азота образуется по донорно-акцепторному ме-

ханизму). Нагревание этого аддукта до 125 °С приводит к образованию нитрида бора BN – соединение **З**.

При реакции диборана с газообразным аммиаком при нагревании образуется продукт **К**, содержащий водород, бор и, вероятно, азот. Молекула **К** имеет плоское строение, ее высокая симметрия указывает на возможный углеродный аналог этого соединения – бензол. Однако, чтобы в молекуле **К** было два типа атомов водорода и имелась ось симметрии третьего порядка, необходимо в «бензольном» кольце вместо атомов углерода поочередно разместить атомы азота и бора (см. рисунок справа). Соединение **К** называется "неорганическим бензолом" (боразол).



4. Уравнения описанных в задаче реакций:



6. Заметим, что частица BN изоэлектронна частице  $\text{C}_2$ , сумма ковалентных радиусов атомов бора и азота примерно равна сумме двух ковалентных радиусов атома углерода, кроме того, бор с азотом имеют возможность образовывать четыре ковалентные связи (три по обменному механизму и одну – по донорно-акцепторному). Соответственно, BN тоже образует две структурные модификации – графитоподобную ( $\alpha$ -модификация) и алмазоподобную ( $\beta$ -модификация). Именно поэтому  $\alpha$ -BN по физическим свойствам очень похож на графит (тугоплавкость, смазочные свойства).

**Система оценивания:**

1. Определение элемента X (с расчетом)..... 1 б.
2. Формулы соединений A – K 0,25 б.  $\times 10$ ..... 2,5 б.
3. Уравнения реакций 0,5 б.  $\times 11$ ..... 5,5 б.

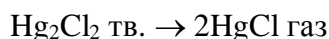
## ДЕСЯТЫЙ КЛАСС

4. Название минерала *A* и соединения *K* 0,25 б. × 2 ..... 0,5 б.  
 5. Объяснение схожести свойств  $\alpha$ -модификации *Z* с графитом ..... 0,5 б.  
 Итого ..... 10 баллов.

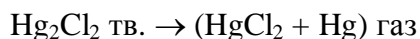
**Задача 10-2(автор - Жиров А.И.)**

1. Из экспериментальных данных относительных плотностей **C** и **S** мы можем рассчитать их молярные массы:  $M_r = D(H_2) \times 2 \cdot M(C) = 237$  (г/моль);  $M(S) = 272$  (г/моль).  $272 - 237 = 35$  (г/моль), что может свидетельствовать о том, что в состав соединений входит хлор. При переходе в газовую фазу соединения могут разлагаться, образуя большее число молекул в газовой фазе. Наиболее вероятен распад, когда из одной молекулы образуются две. В таком случае молярная масса соответствует удвоенному значению, полученному из экспериментальных данных. Тогда разность  $237 \times 2 - 272 = 202$  (г/моль), что хорошо согласуется с атомной массой ртути. Тогда **S** – HgCl<sub>2</sub> (старое название – сулема), а **C** – Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (старое название – каломель). Результат химических испытаний вполне согласуется со сделанными предположениями: HgO – желтого цвета (образуется при действии щелочей на растворимые соли ртути (II)), HgI<sub>2</sub> – малорастворимое соединение красного цвета и т.д.

2. Исходя из сделанных расчетов и предположений в п.1, в газовой фазе сулема находится в молекулярной форме – HgCl<sub>2</sub>, а каломель распадается на две молекулы. Исходя из прочности связи наиболее вероятен процесс разрыва связи Hg – Hg с образованием двух частиц HgCl.



Но нельзя исключать возможность диспропорционирования, с образованием хлорида ртути (II) и ртути:



3. Исходя из приведенных данных по растворимости (оба соединения растворяются в неполярных и малополярных растворителях), оба соединения обладают молекулярным строением (неполярные линейные молекулы):

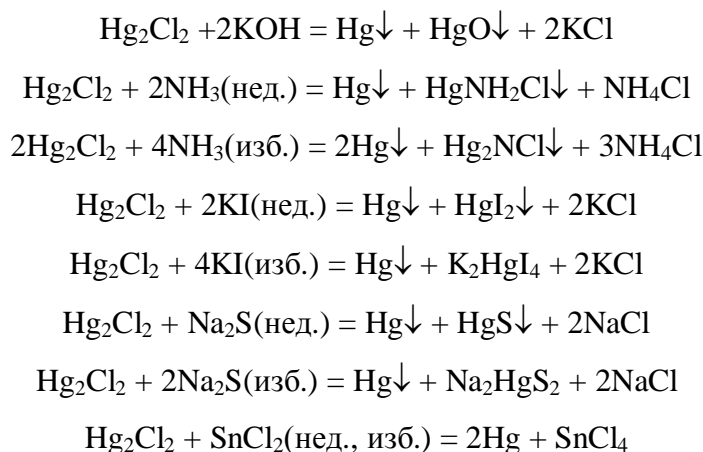


4. Реакции сулемы:

- |  |          |
|--|----------|
| 1. $\text{HgCl}_2 + 2\text{KOH} = \text{HgO} \downarrow + 2\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$                | 0,5 б.   |
| 2. $\text{HgCl}_2 + 2\text{NH}_3(\text{нед.}) = \text{HgNH}_2\text{Cl} \downarrow + \text{NH}_4\text{Cl}$  | 0,5 б.   |
| 3. $2\text{HgCl}_2 + 4\text{NH}_3(\text{изб.}) = \text{Hg}_2\text{NCl} \downarrow + 3\text{NH}_4\text{Cl}$ | 0,5 б.   |
| 4. $\text{HgCl}_2 + 2 \text{KI}(\text{нед.}) = \text{HgI}_2 \downarrow + 2\text{KCl}$                      | 0,125 б. |
| 5. $\text{HgCl}_2 + 4 \text{KI}(\text{изб.}) = \text{K}_2\text{HgI}_4 + 2\text{KCl}$                       | 0,5 б.   |

- |   |          |
|---|----------|
| 6. $\text{HgCl}_2 + \text{Na}_2\text{S}(\text{нед.}) = \text{HgS}\downarrow + 2 \text{NaCl}$        | 0,125 б. |
| 7. $\text{HgCl}_2 + 2 \text{Na}_2\text{S}(\text{изб.}) = \text{Na}_2\text{HgS}_2$                   | 0,5 б.   |
| 8. $2\text{HgCl}_2 + \text{SnCl}_2(\text{нед.}) = \text{Hg}_2\text{Cl}_2\downarrow + \text{SnCl}_4$ | 0,5 б.   |
| 9. $\text{HgCl}_2 + \text{SnCl}_2(\text{изб.}) = \text{Hg}\downarrow + \text{SnCl}_4$               | 0,5 б.   |

Реакции с каломелью:



Во всех случаях происходит диспропорционирование ртути(I) с образованием металлической ртути (черный цвет осадка).

**Система оценивания.**

- |  |            |
|--|------------|
| 1. Расчет 2 балла (два соединения по 1 баллу).....   | 2 б.       |
| 2. 2 балла (по 1 баллу за состав газовой фазы).....  | 2 б.       |
| 3. Строение С и S.....   | 1 б.       |
| 4. 7 реакций (с $\text{HgCl}_2$ ) по 0,5 балла и 2 реакции (с $\text{HgCl}_2$ ) по 0,125 балла ..... | 4 б.       |
| 8 реакций (с $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) по 0,125 баллов.....   | 1 б.       |
| Итого.....   | 10 баллов. |

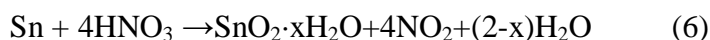
**Задача 10-3 (авторы – Дроздов А.А., Антонов А.А.)**

1-2. Бронза – сплав меди с оловом, алюминием, кремнием, бериллием и другими металлами, кроме цинка.

Другие самые известные сплавы меди – это латунь – сплав меди с цинком, мельхиор (с никелем), манганин и константан (с марганцем и никелем в разных соотношениях).

Юный химик нашёл бронзу.

При растворении в азотной кислоте выпадает осадок оксида **олова** (точнее будет сказать, что образуется оловянная кислота  $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ):



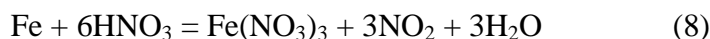
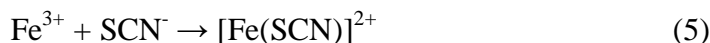
Если бы у Юры была латунь, то нерастворимых веществ не образовалось бы, т.к. и медь и цинк переходят в растворимые нитраты.



## ДЕСЯТЫЙ КЛАСС



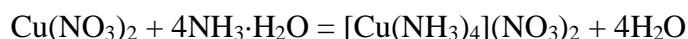
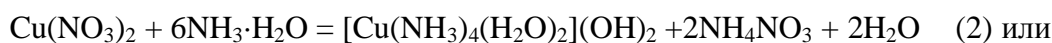
Кроме того, в сплаве присутствовало **железо**, об этом говорит качественная реакция с роданидом аммония – образования интенсивно красного окрашивания:



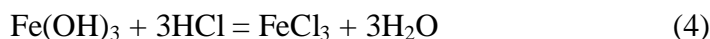
При добавлении к фильтрату водного раствора аммиака происходят следующие реакции:



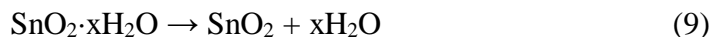
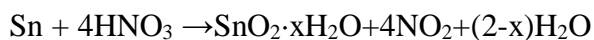
В фильтрате остаются нитраты меди и железа (III). При добавлении к фильтрату раствора аммиака образуется синий раствор



и бурый осадок

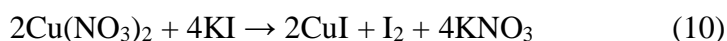


3-4. Олово в сплаве было определено гравиметрически. При растворении олова в азотной кислоте образуется оловянная кислота (см. выше), а при её прокаливании оксид олова:



$$m(\text{SnO}_2) = 0,0923 \text{ г}$$

Медь и железо в сплаве были определены иодометрическим титрованием. На первом этапе было определено суммарное количество меди и железа.



$$v(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = v(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) + v(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3)$$

$$v(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot \frac{V_{\text{колбы}}}{V_{\text{титетки}}} = 0,0500 \cdot 0,01471 \cdot \frac{200,00}{10,00} = 1,471 \cdot 10^{-2} \text{ моль}$$

При втором титровании было определено содержание меди. Пирофосфат натрия связывает железо в бесцветный устойчивый комплекс. Следовательно, при втором титровании железо восстанавливаться не будет, тогда  $v(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = v(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)$

$$v(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot \frac{V_{\text{колбы}}}{V_{\text{титетки}}} = 0,0500 \cdot 0,01413 \cdot \frac{200,00}{10,00} = 1,413 \cdot 10^{-2} \text{ моль}$$

$$v(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = 1,413 \cdot 10^{-2} \text{ моль}$$

$$m(\text{Cu}) = 0,9043 \text{ г}$$

$$v(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3) = 1,471 \cdot 10^{-2} - 1,413 \cdot 10^{-2} = 5,8 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

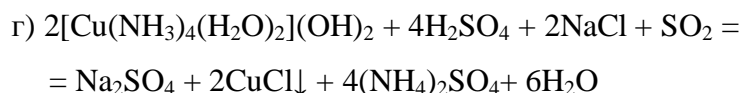
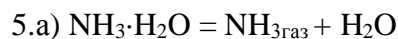
$$m(\text{Fe}) = 0,0325 \text{ г.}$$

Тогда состав сплава будет

$$\omega(\text{Cu}) = 87,62\%$$

$$\omega(\text{Sn}) = 8,94\%$$

$$\omega(\text{Fe}) = 3,14\%$$



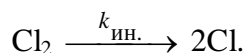
**Система оценивания.**

1. Уравнения 1-12 по 0,5 балла.....	6 б.
2. Уравнения а, б, в, г по 0,5 балла.....	2 б.
3. Качественный состав сплава – бронза.....	0,4 б.
4. Другие сплавы меди.....	0,4 б.
5. Количественный состав (3 металла по 0,4 балла).....	1,2 б.
Итого.....	10 баллов.

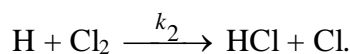
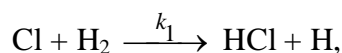
**Задача 10-4 (автор – Леенсон И.А.)**

**1. Механизм реакции таков:**

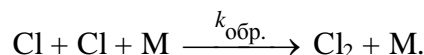
Инициирование:



Две реакции продолжения цепи:



Обрыв цепи:



**2. Скорость изменения концентрации атомов Н (они образуются на первой стадии и расходуются на второй):**

$$r_{\text{H}} = k_1[\text{Cl}][\text{H}_2] - k_2[\text{H}][\text{Cl}_2] = 0.$$

Квадратными скобками обозначены концентрации; вместо них можно использовать и давления. Отсюда

$$k_1[\text{Cl}][\text{H}_2] = k_2[\text{H}][\text{Cl}_2], \text{ т. е. } r_1 = r_2.$$

Это типично для всех цепных реакций в стационарном режиме. Аналогично из стационарности по атомам Cl получаем, что

## ДЕСЯТЫЙ КЛАСС

$$r_{\text{Cl}} = 2k_{\text{ин.}}[\text{Cl}_2] - k_1[\text{Cl}][\text{H}_2] + k_2[\text{H}][\text{Cl}_2] - 2k_{\text{обр.}}[\text{Cl}]^2[\text{M}] = 0,$$

откуда

$$k_{\text{ин.}}[\text{Cl}_2] = k_{\text{обр.}}[\text{Cl}]^2[\text{M}].$$

3. Из равенства скоростей двух реакций продолжения цепи (п. 2) следует, что

$$\frac{[\text{Cl}]}{[\text{H}]} = \frac{k_2}{k_1} = \exp\left(\frac{E_1 - E_2}{RT}\right) = \exp\left(\frac{23000}{8,31 \cdot 473}\right) \approx 350.$$

Таким образом, концентрация атомов хлора в сотни раз превышает концентрацию атомов водорода. Поэтому обрыв цепей в результате реакции  $\text{Cl} + \text{H} + \text{M}$  в сотни раз менее вероятен, а обрыв  $\text{H} + \text{H} + \text{M}$  практически невероятен ( $350^2 \approx 120000$ ).

4. Запишем выражение для скорости образования продукта реакции (молекулы  $\text{HCl}$  образуются на обеих стадиях продолжения цепи):

$$r_{\text{HCl}} = k_1[\text{Cl}][\text{H}_2] + k_2[\text{H}][\text{Cl}_2] = 2k_1[\text{Cl}][\text{H}_2].$$

Выражение для концентрации атомов хлора получаем из равенства  $k_{\text{ин.}}[\text{Cl}_2] = k_{\text{обр.}}[\text{Cl}]^2[\text{M}]$  (см. п. 2):

$$[\text{Cl}] = \sqrt{\frac{k_{\text{ин.}}[\text{Cl}_2]}{k_{\text{обр.}}[\text{M}]}}.$$

Окончательно

$$r_{\text{HCl}} = 2k_1[\text{Cl}][\text{H}_2] = 2k_1 \sqrt{\frac{k_{\text{ин.}}[\text{Cl}_2]}{k_{\text{обр.}}[\text{M}]}} [\text{H}_2] = k_{\text{эфф.}} [\text{Cl}_2]^{0,5} [\text{H}_2].$$

где  $k_{\text{эфф.}}$  – определяемая из эксперимента константа скорости при  $[\text{M}] = \text{const}$ .

Итак, порядок реакции по водороду 1, по хлору 0,5, полный порядок реакции 1,5.

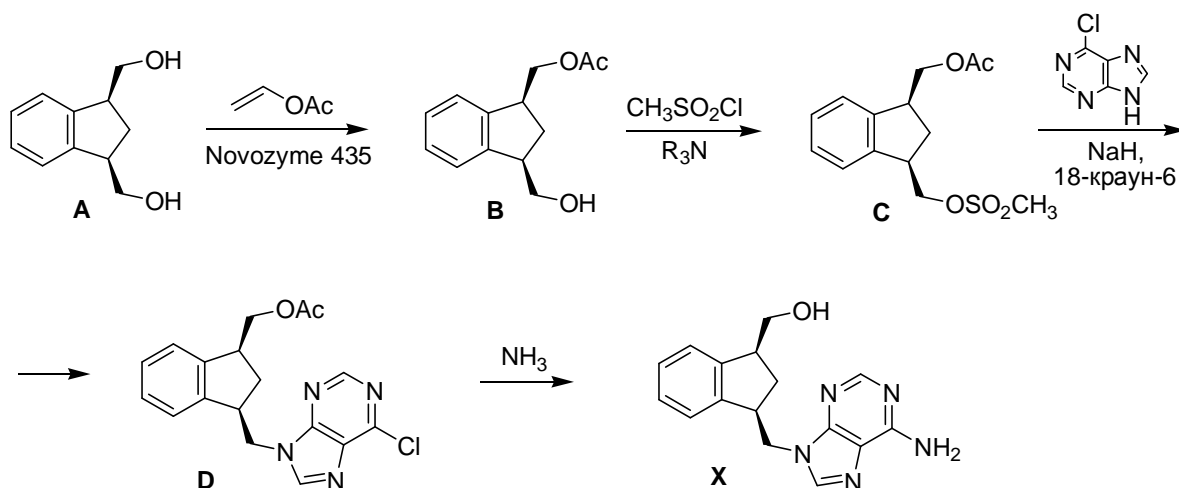
**Система оценивания.**

1.	По 0,5 балла за каждое уравнение.....	2 б.
2.	1 балл + 1 балл.....	2 б.
3.	.....	2 б.
4.	За кинетическое уравнение.....	3 б.
	за порядок по водороду.....	0,5 б.
	за порядок по хлору.....	0,5 б.
	Итого.....	10 баллов.

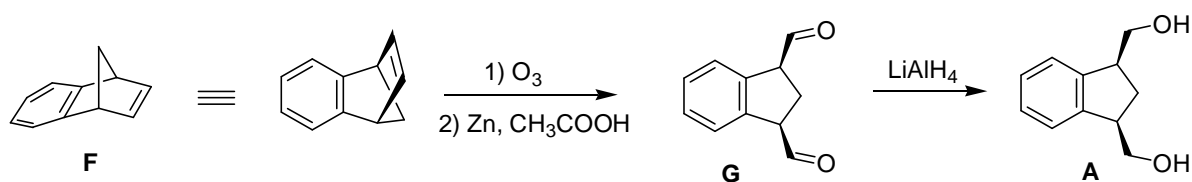
**Задача 10-5 (автор – Трушков И.В.)**

1. При взаимодействии **A** с vinylacetate в присутствии фермента Novozyme 435 происходит изменение молекулярной формулы на  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3 - \text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$ ). Следовательно, данный процесс представляет собой перенос ацетильной группы (переэтерификацию) от vinylacetate к одной из спиртовых групп соединения **A**. Полученное соединение **B** реагирует с метансульфонилхлоридом, в результате чего спирт превращается в соответ-

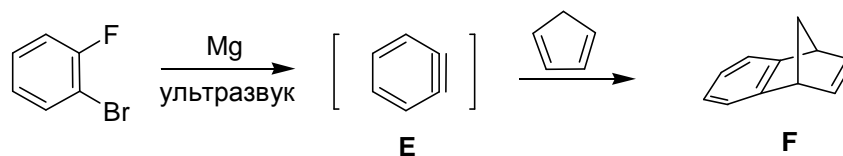
ствующий сульфонат **C**. Алкилсульфонаты – эффективные алкилирующие реагенты, намного более активные, чем алкилацетаты. При взаимодействии с 6-хлорпурином образование связи *C-N*, присутствующей в конечном соединении, идет, следовательно, с участием именно фрагмента алкилсульфоната. Это позволяет определить место локализации в соединении **C** ацетильной и сульфонатной групп, а значит и стереохимию продукта переэтерификации **B**. При взаимодействии **D** с аммиаком протекают сразу две реакции: замещение хлора в пуриновом фрагменте на азот с образованием производного аденина, и гидролиз алкилацетата до спирта.



Разбор второй цепочки превращений проще всего начать с превращений **F** в **G** и **G** в **A**. Первое представляет собой восстановительное озонирование двойной связи *C=C* с образованием диальдегида, второе – восстановление альдегидных групп в спирты. Таким образом, мы можем написать структурные формулы соединений **F** и **G**.



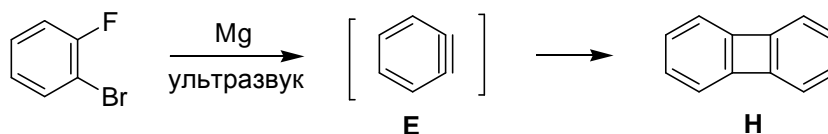
Соединение **F** образуется при взаимодействии нестабильного интермедиата **E** с циклопентадиеном. Учитывая формулу образовавшегося продукта ( $C_{11}H_{10}$ ), можно сделать вывод, что реализуется реакция Дильса-Альдера между циклопентадиеном ( $C_5H_6$ ) и дегидробензолом ( $C_6H_4$ ). Действительно, в условиях реакции магний отщепляет два атома галогена от *o*-бромфторбензола с образованием дегидробензола **E**.





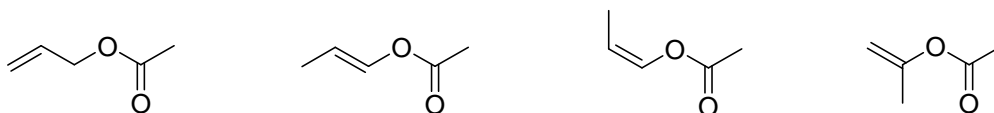
## ДЕСЯТЫЙ КЛАСС

2. Если дегидробензол генерировать в отсутствии соединений, с которыми нестабильный дегидробензол может прореагировать, происходит его димеризация:



3. Фермент катализирует процесс переэтерификации как в прямом, так и в обратном направлении. Поэтому при использовании этилацетата (и любого другого алкилацетата, образующего стабильный спирт при деацетилировании) реакция будет протекать не полностью. Единственным способом сдвинуть равновесие вправо будет использование большого избытка этилацетата, что инактивирует фермент. Переэтерификация спиртов при действии винилацетата дает виниловый спирт, который неустойчив и быстро таутомеризуется в более стабильную форму – уксусный альдегид. Таким образом, обратная переэтерификация становится невозможной.

4. Существует четыре соединения с формулой  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ , изомерных ацетату:



Аллилацетат при переэтерификации дает аллиловый спирт, который может вступить в обратную реакцию. Напротив, *E*- и *Z*-изомеры (проп-1-енил)ацетата и изопрпенилацетат при отщеплении ацетильной группы превращаются в неустойчивые спирты винильного типа, которые таутомеризуются в пропионовый альдегид и ацетон, соответственно, и выводятся из реакции. Таким образом, аллилацетат неэффективен в этой реакции, а остальные три изомера дают продукт переэтерификации с высокой эффективностью.

**Система оценивания:**

1. Структуры *B*, *C*, *D*, *E*, *F*, *G* – по 1 баллу..... 6 б.
  2. Структура *H*..... 1 б.
  3. Объяснение необратимости реакции в результате образования винилового эфира и его таутомеризации в уксусный альдегид..... 1 б.
  4. Четыре правильных ответа по использованию ацетатов формулы  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$  – по 0,5 балла. Всего – 2 балла. (Три правильных, один неправильный ответ – 1 балл. Два правильных, два неправильных ответа – 0 баллов)..... 2 б.
- Итого..... 10 баллов.

## ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС

## Задача 11-1(авторы – Шкатулов А.И., Ильин М.А.)

1 – 3. Бинарное вещество **Б** образуется при взаимодействии минерала **А** с фторидом кальция в присутствии концентрированной серной кислоты. Можно предположить, что **Б** помимо элемента **Х** содержит фтор. Учитывая, что ковалентность фтора в своих соединениях равна 1, **Б** можно записать в виде  $\text{XF}_n$ . Определим элемент **Х**:

$$\omega(\text{X}) = \frac{M(\text{X})}{M(\text{X}) + 19,00n} = 0,1595, \text{ где } M(\text{X}) - \text{атомная масса элемента } \text{X}, n - \text{возможная ковалентность } \text{X} \text{ в соединении } \text{Б}.$$

Из этого уравнения находим  $M(\text{X}) = 3,603n$ . Перебирая значения  $n$  от 1 до 8, при  $n = 3$  получаем единственный разумный вариант  $M(\text{X}) = 10,81$  а.е.м., т.е. элемент **Х** – бор, а вещество **Б** – трифторид бора  $\text{BF}_3$ .

Найдем состав вещества **А**.

$$\text{Na} : \text{B} : \text{H} : \text{O} = \frac{12,06}{23,00} : \frac{11,34}{10,81} : \frac{5,29}{1,01} : \frac{71,31}{16,00} = 1 : 2 : 10 : 8,5 = 2 : 4 : 20 : 17,$$

т.е.  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{H}_{20}\text{O}_{17}$  или  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  – минерал "бура" (вещество **А**).

При восстановлении трифторида бора гидридом натрия образуется бесцветный газ **В**, вероятнее всего, представляющий водородное соединение бора. Поскольку молекулярная масса **В** близка к молекулярной массе воздуха (29 а.е.м.), **В** – диборан  $\text{B}_2\text{H}_6$  (28 а.е.м.).

Дальнейшее взаимодействие диборана с избытком  $\text{NaNH}_2$  в эфире приводит к образованию комплексного гидрида, широко используемого в органическом синтезе в качестве восстановителя – тетрагидридоборат натрия  $\text{Na}[\text{BH}_4]$  (вещество **И**).

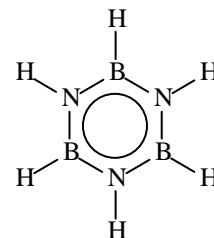
При сжигании диборана образуется оксид бора (III), **Г** –  $\text{B}_2\text{O}_3$ , восстановление которого металлическим алюминием приводит к образованию аморфного бора. Триоксид бора реагирует с водой, в результате образуется ортоборная кислота  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (вещество **Д**, в виде спиртового раствора применяется в медицине под названием "борный спирт"). Борная кислота вступает в реакцию с концентрированной плавиковой кислотой, давая комплексную кислоту, которая после обработки раствором гидроксида натрия превращается в тетрафтороборат натрия  $\text{Na}[\text{BF}_4]$  – соединение **Е**.

Рассмотрим взаимодействие трифторида бора с газообразным аммиаком.  $\text{BF}_3$  – типичная кислота Льюиса (акцептор электронной пары); в молекуле аммиака имеется неподеленная пара электронов, т.е.  $\text{NH}_3$  может выступать в качестве основания Льюиса. При реакции трифторида бора с аммиаком образуется соединение **Ж** – аддукт состава  $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$  (ковалентная связь между атомом бора и азота образуется по донорно-акцепторному ме-

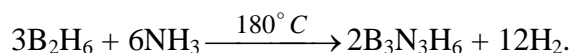
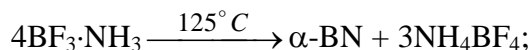
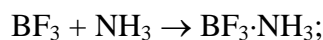
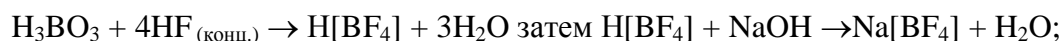
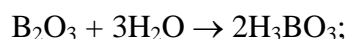
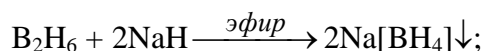
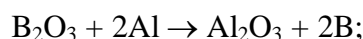
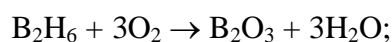
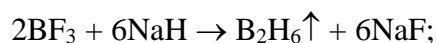
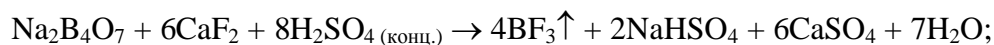
## ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС

ханизму). Нагревание этого аддукта до 125 °С приводит к образованию нитрида бора BN – соединение **З**.

При реакции диборана с газообразным аммиаком при нагревании образуется продукт **К**, содержащий водород, бор и, вероятно, азот. Молекула **К** имеет плоское строение, ее высокая симметрия указывает на возможный углеродный аналог этого соединения – бензол. Однако, чтобы в молекуле **К** было два типа атомов водорода и имела ось симметрии третьего порядка, необходимо в «бензольном» кольце вместо атомов углерода поочередно разместить атомы азота и бора (см. рисунок справа). Соединение **К** называется "неорганическим бензолом" (**боразол**).



4. Уравнения описанных в задаче реакций:



5.  $\text{B} (\text{аморф.}) + 3\text{HNO}_3 (\text{конц.}) + 4\text{HF} (\text{конц.}) \rightarrow \text{H}[\text{BF}_4] + 3\text{NO}_2 \uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$

6. Заметим, что частица BN изоэлектронна частице  $\text{C}_2$ , сумма ковалентных радиусов атомов бора и азота примерно равна сумме двух ковалентных радиусов атома углерода, кроме того, бор с азотом имеют возможность образовывать четыре ковалентные связи (три по обменному механизму и одну – по донорно-акцепторному). Соответственно, BN тоже образует две структурные модификации – графитоподобную ( $\alpha$ -модификация) и алмазоподобную ( $\beta$ -модификация). Именно поэтому  $\alpha$ -BN по физическим свойствам очень похож на графит (тугоплавкость, смазочные свойства).

**Система оценивания:**

1. Определение элемента X (с расчетом)..... 1 б.
2. Формулы соединений А – К (0,25×10)..... 2,5 б.
3. Уравнения реакций (0,5×11)..... 5,5 б.
4. Название минерала А и соединения К (0,25×2)..... 0,5 б.

5. Объяснение схожести свойств  $\alpha$ -модификации **З** с графитом ..... 0,5 б.  
Итого..... 10 баллов.

### Задача 11-2 (автор – Нехорошев Е.Е.)

Боевое отравляющее вещество с запахом прелого сена – фосген (**С**), по процентному отношению в нем элементов (C:Cl:O)= 12,12:71,72:16,16 можно заключить, что вещество **В** должно содержать хлор и углерод, а вещество **А** – это оксид какого-то элемента. По данному соотношению масс элементов можно заключить, что **А** –  $\text{SO}_3$ . К этим же заключениям можно прийти, используя количественные данные задачи.

Определим состав газов **С** и **Д**.  $\nu(\mathbf{D})=1,2/22,4=0,0536$  моль. Можно предположить, что отношение количества **С** к количеству **Д** есть целое число  $n$ . Найдем молярную массу вещества **С**:  $M=5,3/0,0536=99n$  г/моль.

При подкислении могла выделяться либо слабая летучая малорастворимая кислота (скорее всего, бескислородная) или ангидрид кислоты, причем таких веществ не так уж много. Сероводород и селеноводород, как и сернистый газ и оксиды азота, не подходят (т.к **Д** не имеет запаха), зато при  $n = 1$  вполне подходит фосген  $\text{COCl}_2$  как **С** и  $\text{CO}_2$  как **Д**.

Предположим, что **Д** – это углекислый газ, вычислим молярную массу **В**:  
 $M = \frac{12}{0,0779} = 154$  г/моль,  $154 - 12 = 142 = 35,5 \cdot 4$ , другой элемент – хлор. Вещество

**В** –  $\text{CCl}_4$ . Вещество **С**:  $M = \frac{12}{0,1212} = 99$  г/моль,  $99 - 12 = 35,5 \cdot 2 + 16$ . Формула **С** –  $\text{COCl}_2$ .

Тогда **А** – это оксид какого-то элемента.

Поскольку  $\mathbf{X}_1$ ,  $\mathbf{X}_2$  и  $\mathbf{X}_3$  являются «гомологами», то их состав можно представить как  $\text{ЭO}_{x-m}\text{Cl}_{2m} \cdot n\text{ЭO}_x$ , где  $\text{ЭO}_x$  «гомологическая» разность и тогда молярная масса

$$M(\text{ЭO}_{x-m}\text{Cl}_{2m})=M(\mathbf{A})+55 \cdot m.$$

Составим уравнение для убыли массы:

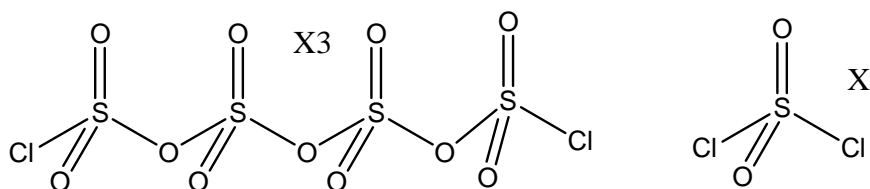
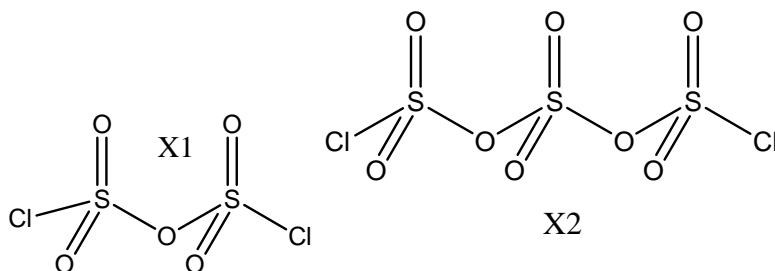
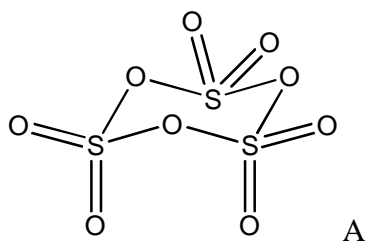
$$\Delta m = \frac{n \cdot M(\mathbf{A})}{(n+1) \cdot M(\mathbf{A}) + 55 \cdot m}$$

Как видно из данных убыли массы (табл.), поглощается

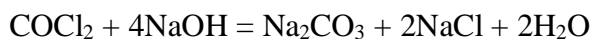
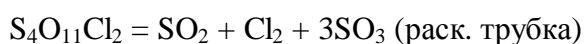
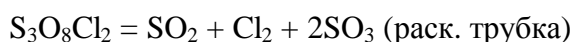
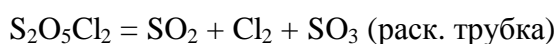
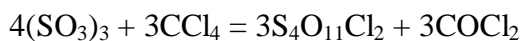
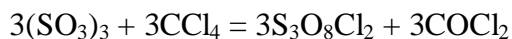
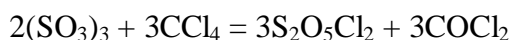
та часть, которая являлась гомологической разностью. Решая данное уравнение относительно  $\mathbf{X}_1$ , при  $n = 1$  и  $m = 1$  находим  $M(\mathbf{A}) = 80$ . Исходя из того, что **А** – оксид, выясняем, что **А** может быть  $\text{SO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CuO}$ . Но легкоплавким является только  $\text{SO}_3$  (правильнее написать его формулу в конденсированном состоянии как  $(\text{SO}_3)_3$ ) Таким образом,  $\mathbf{X}_1 - \text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ ,  $\mathbf{X}_2 - \text{S}_3\text{O}_8\text{Cl}_2$ ,  $\mathbf{X}_3 - \text{S}_4\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ ,  $\mathbf{X} - \text{SO}_2\text{Cl}_2$ .

## ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС

Структуры веществ:

Состав газовых смесей:  $\text{SO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{SO}_3$ .

Реакции:



Гомологические ряды:  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ ,  $\text{Ge}_n\text{H}_{2n+2}$ ,  $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$ ,  $\text{H}_2\text{S}_n$ ,  $\text{H}_2\text{Cr}_n\text{O}_{3n+1}$ ,  $\text{B}_n\text{H}_n^{2-}$  (ряд *клозо-боранов*),  $\text{B}_n\text{H}_{n+4}$  (ряд *нидо-боранов*),  $\text{B}_n\text{H}_{n+6}$  (ряд *арахно-боранов*) и др.;

Изомеры:  $\text{NH}_2\text{NO}_2$  и  $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ ,  $\text{FSeSeF}$  и  $\text{SeSeF}_2$ ,  $\text{HOCN}$ ,  $\text{HCNO}$ , *цис*- $\text{N}_2\text{F}_2$ , *транс*- $\text{N}_2\text{F}_2$  и др.

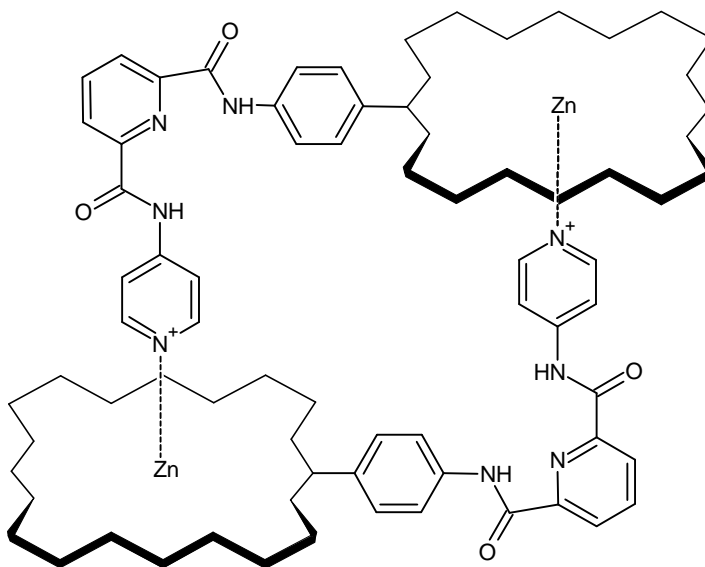
**Система оценивания.**

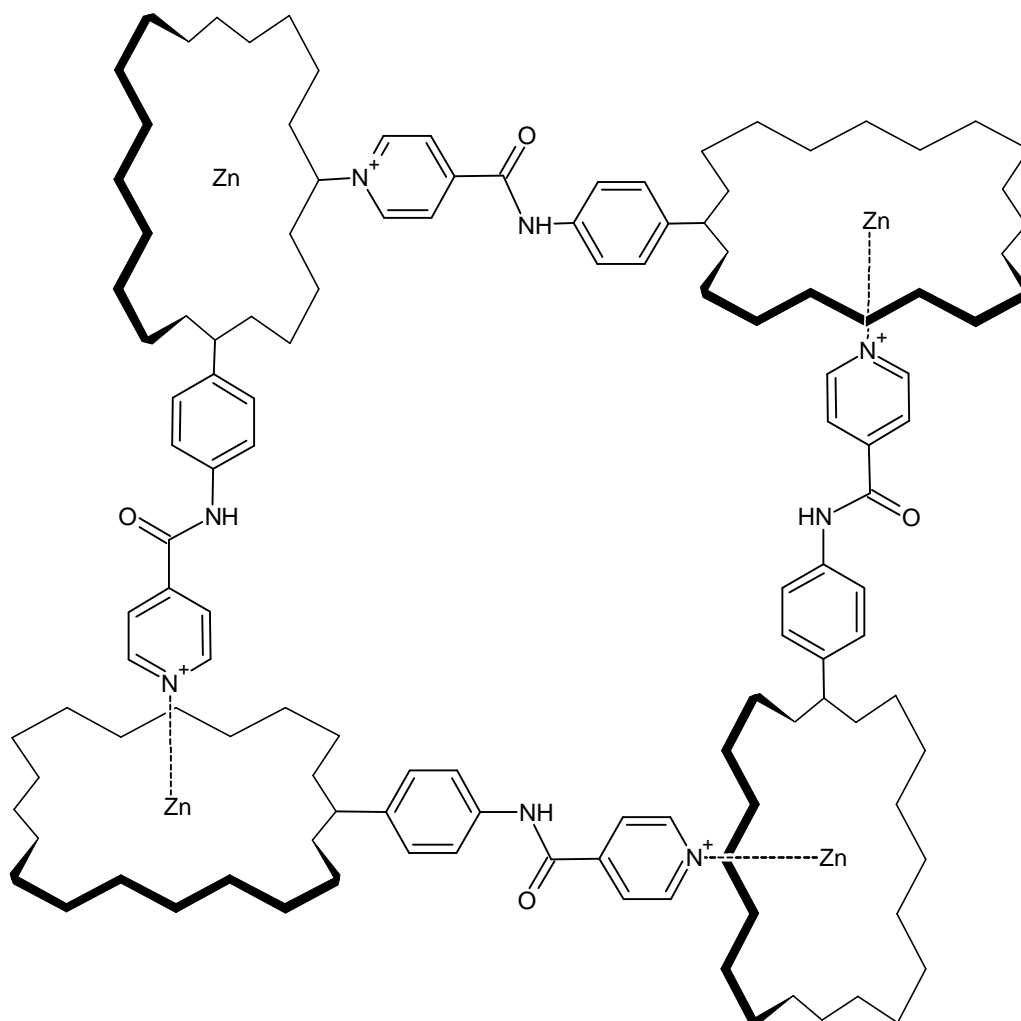
1. Вещества **A**, **B**, **C**, **D** по 0,75 балла..... 3 б.
2. Вещества **X**, **X**<sub>1</sub> – **X**<sub>3</sub> по 0,5 балла..... 2 б.
3. 5 структурных формул по 0,4 балла (если **A** – просто  $\text{SO}_3$ , то баллы не даются)..... 2 б.

4. 10 реакций (если реакции написаны с  $SO_3$ , дается полный балл)..... 2 б.  
 5. Состав смесей..... 0,2 б.  
 6. Примеры гомологических рядов и изомерии: по 0,2 балла..... 0,8 балл.  
 Итого..... 10 баллов.

### Задача 11-3 (автор – Еремин В.В.)

1. Циклические и линейные молекулы образуются за счёт донорно-акцепторных связей  $N \rightarrow Zn$  между атомом азота пиридинового цикла и атомом цинка в составе порфиринового ядра. Первая молекула из перечисленных молекул может образовать циклический димер, вторая – тетрамер.





2. При образовании донорно-акцепторной связи Zn–N теплота выделяется, поэтому обе реакции – экзотермические. При образовании цикла образуется две связи, а в линейной структуре – одна, поэтому  $2\Delta H_{\text{цикл}} = \Delta H_{\text{лин}}$ , и, поскольку обе величины – отрицательные,

$$\Delta H_{\text{цикл}} < \Delta H_{\text{лин}}.$$

Цикл – более упорядоченная структура, чем линейная молекула, поэтому его энтропия меньше:

$$\Delta S_{\text{цикл}} < \Delta S_{\text{лин}}.$$

Из соотношения  $\Delta G^\circ = -RT \ln K$  и условия  $K_{\text{цикл}} \gg K_{\text{лин}} \gg 1$  следует, что для обеих реакций  $\Delta G^\circ \ll 0$ , причем  $\Delta G^\circ_{\text{цикл}} < \Delta G^\circ_{\text{лин}}$ .

В энергию Гиббса вклад вносят и энтропия, и энтальпия. Низкая энтропия цикла препятствует его образованию, однако большая константа равновесия свидетельствует о том, что основной вклад в энергию Гиббса цикла вносит энтальпия, то есть

$$|\Delta H_{\text{цикл}}| \gg |T\Delta S_{\text{цикл}}|$$

$$3. \quad K_{\text{лин}} = \frac{[\mathbf{A}_2(\text{лин.})]}{[\mathbf{A}]^2}, \quad K_{\text{цикл}} = \frac{[\mathbf{A}_2(\text{цикл.})]}{[\mathbf{A}]^2}$$

Для реакции  $\mathbf{A}_2(\text{лин.}) \rightleftharpoons \mathbf{A}_2(\text{цикл.})$  константа равновесия равна

$$K = \frac{[\mathbf{A}_2(\text{цикл.})]}{[\mathbf{A}_2(\text{лин.})]} = \frac{K_{\text{цикл}}}{K_{\text{лин}}}.$$

4. Рассмотрим равновесие  $2\mathbf{A} \xrightleftharpoons{K_{\text{цикл}}} \mathbf{A}_2(\text{цикл.})$ . По условию, число свободных молекул  $\mathbf{A}$  равно числу  $\mathbf{A}$  в димере:  $[\mathbf{A}] = 2[\mathbf{A}_2(\text{цикл.})] = c/2$ , где  $c$  – критическая концентрация самосборки. Подставляя это в выражение

$$[\mathbf{A}_2(\text{цикл.})] = K_{\text{цикл}}[\mathbf{A}]^2,$$

получаем

$$[\mathbf{A}] = 2K_{\text{цикл}}[\mathbf{A}]^2,$$

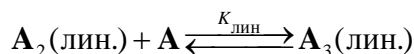
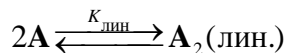
или

$$[\mathbf{A}] = \frac{1}{2K_{\text{цикл}}},$$

откуда

$$c = 2[\mathbf{A}] = \frac{1}{K_{\text{цикл}}}.$$

5. Равновесие  $3\mathbf{A} \rightleftharpoons \mathbf{A}_3(\text{лин.})$  – это сумма последовательных равновесий:



Константа тримеризации равна:

$$K = \frac{[\mathbf{A}_3(\text{лин.})]}{[\mathbf{A}]^3} = \frac{[\mathbf{A}_3(\text{лин.})]}{[\mathbf{A}][\mathbf{A}_2(\text{лин.})]} \cdot \frac{[\mathbf{A}_2(\text{лин.})]}{[\mathbf{A}]^2} = K_{\text{лин}}^2 =$$

По условию, число молекул  $\mathbf{A}$  в цикле равно числу  $\mathbf{A}$  в тримере:  $2[\mathbf{A}_2(\text{цикл.})] = 3[\mathbf{A}_3(\text{лин.})] = c/2$ , где  $c$  – искомая концентрация  $\mathbf{A}$ .



## ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС

$$2K_{\text{цикл}}[\text{A}]^2 = 3K_{\text{лин}}^2[\text{A}]^3 = \frac{c}{2}$$

$$[\text{A}] = \frac{2K_{\text{цикл}}}{3K_{\text{лин}}^2}$$

$$c = 4K_{\text{цикл}} \left( \frac{2K_{\text{цикл}}}{3K_{\text{лин}}^2} \right)^2 = \frac{16K_{\text{цикл}}^3}{9K_{\text{лин}}^4}$$

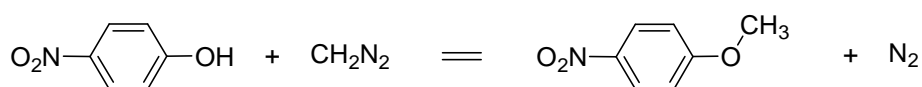
При больших концентрациях **A** в растворе будут преобладать линейные молекулы. Таким образом, макроциклические структуры **A**<sub>2</sub> будут устойчивы в диапазоне концентраций от  $1/K_{\text{цикл}}$  до  $16K_{\text{цикл}}^3/(9K_{\text{лин}}^4)$ .

**Система оценивания.**

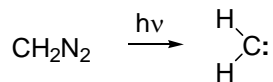
- п. 1 1,5 балла (по 0,5 за каждый из трёх вопросов)  
 п. 2 2 балла (по 0,5 за каждый из знаков и 1 балл за объяснение  $K_{\text{цикл}} \gg K_{\text{лин}} \gg 1$  вместе с эн- тальпийным фактором)  
 п. 3 1 балл  
 п. 4 2 балла (1 балл за выражение с через  $K_{\text{цикл}}$  с неправильным учётом материального баланса)  
 п. 5 3,5 балла (1 балл за константу тримеризации, 1 – за материальный баланс, 1,5 – за пра- вильное выражение с через  $K_{\text{цикл}}$  и  $K_{\text{лин}}$ ).  
 ИТОГО ..... 10 баллов

**Задача 11-4 (автор – Зейфман А.А.)**

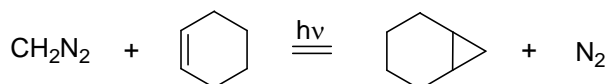
1. Фенолы проявляют выраженные кислотные свойства (старое название фенола – карбо- ловая кислота). Введение нитрогруппы в *пара*-положение увеличивает кислотность груп- пы OH. Диазометан эффективно алкилирует даже слабые нуклеофилы, в т.ч. *p*- нитрофенол.



2. При разложении диазометана отщепляется молекула азота и образуется карбен  $\text{CH}_2$ :



3. Образовавшийся при разложении диазометана карбен присоединяется к двойной связи циклогексена с образованием производного циклопропана.



4. а) При распаде диазометана получится молекула азота, меченая  $^{15}\text{N}$  по одному из атомов. Она может обратно присоединяться к метилену любым атомом азота (изотопные эффекты малы). Значит, азотная метка в диазометане будет распределена поровну.

б) При распаде тетразола может выделиться как азот, присутствовавший изначально в диазометане, так и азот, вступивший в реакцию присоединения. В обоих случаях мы опять же получаем молекулу азота, меченую по одному из атомов. Эта молекула может присоединиться к диазометану любым «концом», что в конце концов приведет к равномерному распределению метки.

5. Если распад протекает по первому механизму, то концентрация диазометана будет уменьшаться, пока не достигнет равновесного значения, и далее меняться не будет.

Во втором случае обратима только реакция образования цикла, и тетразол служит лишь своеобразным «буфером» для диазометана. За счет этого концентрация диазометана понижается до некоторого равновесного значения, однако первая реакция необратима и продолжает идти. В конце концов, она доходит до конца, и весь диазометан исчезает.

6. Наиболее спорной стадией в первом механизме является присоединение азота к карбону. Для ее проверки необходимо каким-либо образом генерировать карбен и ввести его в реакцию с азотом. В данном опыте для генерации карбена использовали диодметан. При облучении он разлагается на метилен и иод, после чего метилен реагирует с азотом. Это доказывает протекание первого механизма в указанных реакционных условиях (но не отбрасывает возможность реализации второго механизма).

**Система оценивания.**

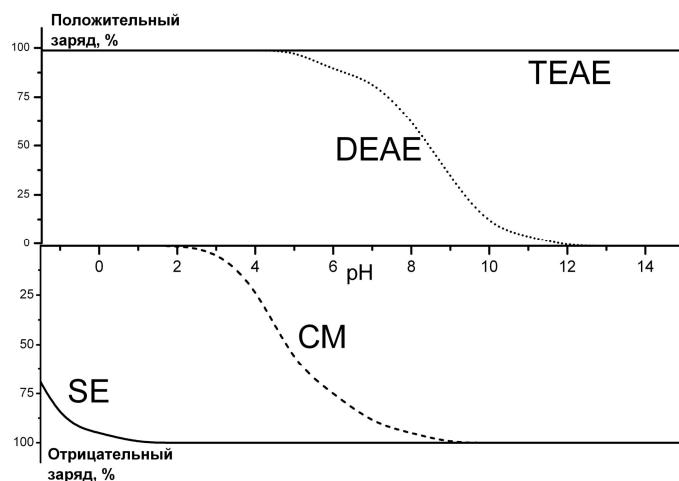
1. Уравнение реакции .....	1 б.
2. Частица X.....	1 б.
3. Уравнение реакции .....	1 б.
4. Вывод о распределении метки для каждого механизма – по 1,5 балла .....	3 б.
5. Вывод о достижении постоянной равновесной концентрации в первом механизме.....	1,5 б.
Вывод о полном расходовании диазометана во втором механизме.....	1,5 б.
6. Протекание первого механизма.....	1 б.
Итого.....	10 баллов.

**Задача 11-5 (автор – Бачева А.В.)**

1. а) диэтил-(2-оксипропил)-аммониетил- сильный анионообменник
- б) фосфо- сильный катионообменник
- в) *n*-аминобензил- слабый анионообменник
- г) сульфо- сильный катионообменник

2. см. график

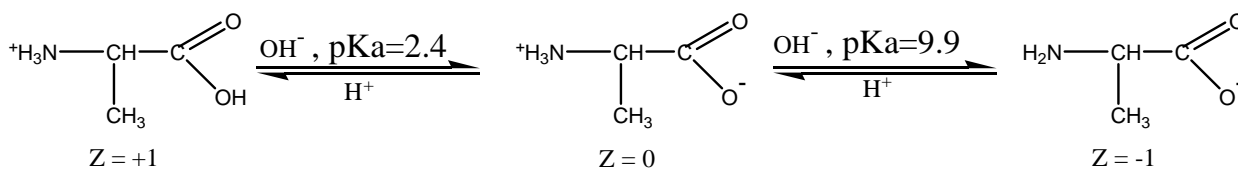
## ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС



При повышении pH в растворе уменьшается концентрация протонов, ионизируемые группы на носителе постепенно депротонируются, поэтому положительный заряд на протонированных аминогруппах DEAE уменьшается, а отрицательный заряд на кислотных группах SE- и CM- растет.

3. В аминокислотах содержатся, по крайней мере, две ионогенные группы и, следовательно, их суммарный заряд зависит от pH среды. Чтобы понять, как рассчитывать изоэлектрическую точку аминокислоты, разберем как изменяется общий заряд аминокислоты при переходе из сильнокислой среды в сильнощелочную.

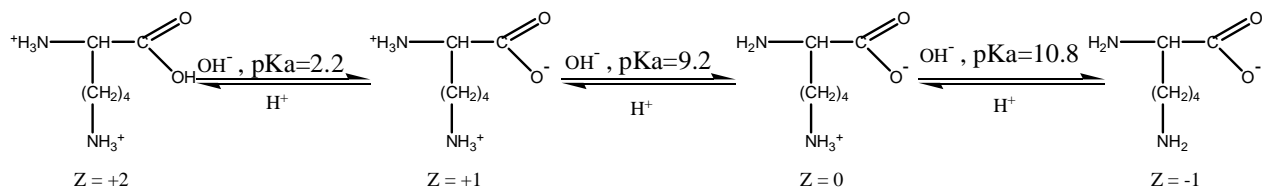
На примере аланина:



В сильнокислой среде, когда в растворе большая концентрация протонов, аминогруппа протонирована и заряжена положительно, а карбоксильная группа протонирована и незаряжена. Общий заряд этой ионной формы равен +1. При повышении pH первым снимается протон с карбоксильной группы (pKa 2.4), в результате чего образуется цвиттер-ион с положительно заряженной протонированной аминогруппой и отрицательно заряженной депротонированной карбоксильной группой. **Общий заряд этой формы равен нулю.** При дальнейшем повышении pH, уже в щелочной среде, снимается протон с аминогруппы (pKa 9.9), что приводит к ионной форме с общим зарядом, равным -1 (аминогруппа депротонирована и незаряжена, карбоксильная группа депротонирована и заряжена отрицательно). Изоэлектрическая точка соответствует значению pH, при котором существует цвиттерион с общим зарядом, равным нулю. Ее можно рассчитать как полусумму pKa amino- и карбоксильной групп.

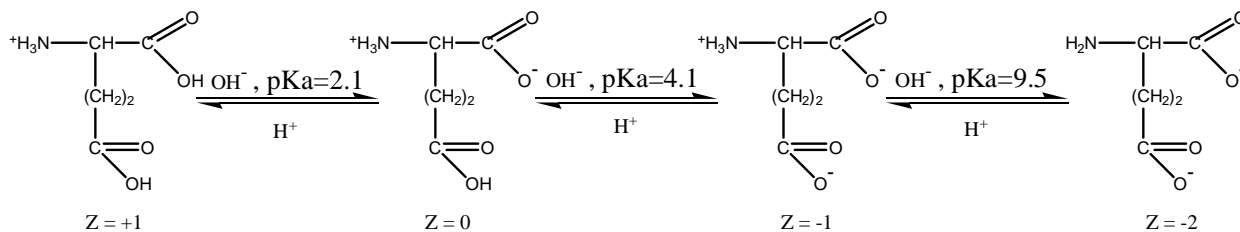
Для серина изоэлектрическая точка рассчитывается также, как и для аланина.

А вот для лизина, у которого есть боковая ( $\epsilon$ ) аминогруппа, все интереснее:



В сильнокислой среде обе аминогруппы протонированы и заряжены положительно, а карбоксильная группа протонирована и незаряжена. Общий заряд этой ионной формы равен +2. При повышении рН снимается протон с карбоксильной группы (рКа 2.2), обе аминогруппы все так же заряжены положительно, в результате чего образуется ионная форма с общим зарядом +1. При дальнейшем повышении рН снимается протон с  $\alpha$ -аминогруппы (рКа 9.2), боковая  $\epsilon$ -аминогруппа остается положительно заряженной и протонированной, а карбоксильная группа – отрицательно заряженной депротонированной. **Общий заряд этой формы равен нулю.** Если и дальше повышать рН, снимается последний протон с  $\epsilon$ -аминогруппы (рКа 10.8), что приводит к ионной форме с общим зарядом, равным -1 (обе аминогруппы депротонированы и незаряжены, карбоксильная группа депротонирована и заряжена отрицательно). Изoeлектрическую точку можно рассчитать как полусумму тех рКа, между которыми и находится ионная форма с общим зарядом, равным нулю, то есть между рКа  $\alpha$ - и  $\epsilon$ -аминогрупп (9.2 + 10.8)/2.

Для глутаминовой кислоты все очень похоже:

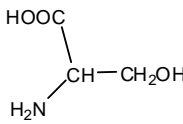
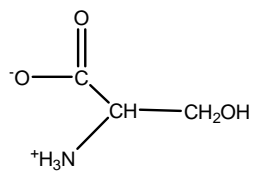
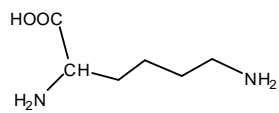
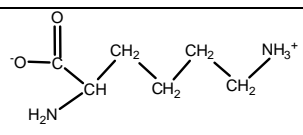
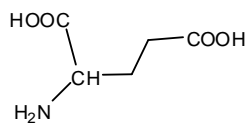
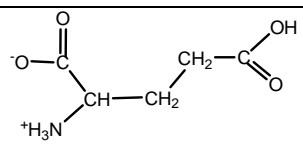


С той лишь разницей, что при повышении рН заряд меняется с +1 до -2, и ионная форма, общий заряд которой равен нулю, находится между рКа  $\alpha$ - и  $\gamma$ -карбоксильной групп, то есть иoeлектрическую точку можно рассчитать следующим образом: (2.1 + 4.1)/2.

Значения иoeлектрических точек и соответствующие ионные формы для этих четырех аминокислот приведены в таблице:

Аминокислота	Ионная форма, в которой общий заряд аминокислоты равен нулю	pI
Аланин $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{C}(=\text{O})\text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{}^+\text{H}_3\text{N}-\text{CH}-\text{C}(=\text{O})\text{O}^- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\frac{9.9+2.4}{2} = 6.15$

## ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС

<p><b>Серин</b></p> 		$\frac{9.2 + 2.2}{2} = 5.7$
<p><b>Лизин</b></p> 		$\frac{9.2 + 10.8}{2} = 10$
<p><b>Глутаминовая кислота</b></p> 		$\frac{2.1 + 4.1}{2} = 3.1$

**5.** При данных условиях, практически все функциональные DEAE-группы смолы, боковые группы аргинина и аминокислоты протонированы и заряжены положительно, в то время как  $\alpha$ -карбоксовые группы и почти половина боковых групп цистеина депротонированы и заряжены отрицательно (у цистеина боковая SH-группа в кислой среде незаряжена, а вот при переходе к нейтральным и слабощелочным средам с нее снимается протон и она становится анионом!). Значительная часть боковых групп гистидина также незаряжена. Следовательно, общий заряд на аргинине близок к +1, на цистеине к -0.5, а на гистидине будет небольшой положительный заряд, близкий к 0. Следовательно, аргинин будет элюироваться первым (положительные заряды отталкиваются), за ним гистидин, и последним цистеин (при наличии отрицательного заряда он будет удерживаться на смоле).

**Система оценивания**

- а) 0,25 б; б) 0,25 б; в) 0,25 б; г) 0,25 б. .... 1 б.
  - каждая кривая – 0,5 б. .... 2 б.
  - Каждая ионная форма 0,5 б, каждый расчет изоэлектрической точки 0,25 б. .... 3 б
  - Расчет числа мэкв для каждой аминокислоты – по 0,5 б; расчет объема носителя – 1 б. .... 2 б.
  - Правильная оценка общего заряда аминокислоты – по 0,5 б; порядок элюции – 0,5 б ..... 2 б.
- Итого..... 10 баллов.