

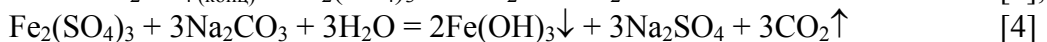
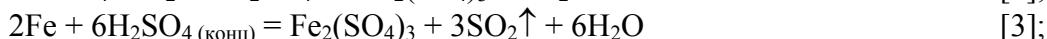
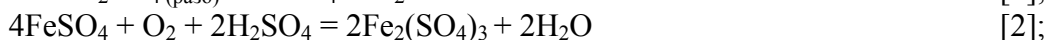
## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

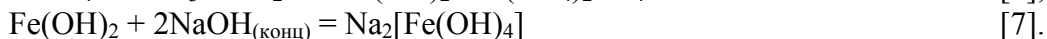
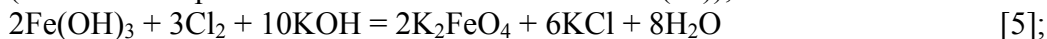
1. Физические свойства металла, его широкое распространение в природе и наличие более чем в половине мировой металлической продукции – все это позволяет однозначно утверждать, что металл **X** – это железо. Химические свойства, т.е. пассивация в концентрированной и растворение в разбавленной серной кислоте,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

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

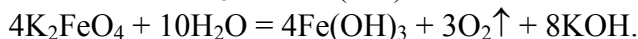
## 2. Уравнения реакций:



(возможно образование основных солей железа(III));



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

3. Уравнения реакций  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  с аммиаком и водой:

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

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

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

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

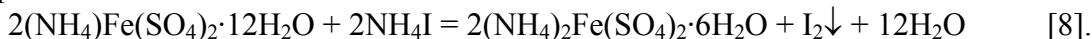
Получаем, что **Ж** –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

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

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

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

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



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

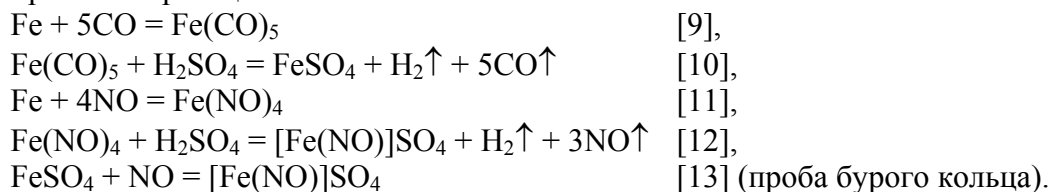


6. Переходные металлы с окисью углерода образуют разнообразные карбонилы  $\text{M}_n(\text{CO})_m$ . По условию, молекула **И** содержит один атом Fe и подчиняется правилу 18 электронов. У железа 8 валентных электронов ( $[\text{Ar}]3d^64s^2$ ), каждая из молекул CO предоставляет 2 электрона для образования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

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

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

7. Уравнения реакций:



### Система оценивания:

1. Железо 1 б, два примера названий по 0,5 б .....  $1\text{б.} + 0,5\text{б.} \times 2 = 2$  балла
2. Уравнения реакций [1] – [7] по 1 б, присутствие Fe 0,5б .....  $1\text{б.} \times 7 + 0,5\text{б.} = 7,5$  баллов
3. Уравнения реакций  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  с  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$  по 1 б, устойчивость 0,5 б .....  $1\text{б.} \times 2 + 0,5\text{б.} = 2,5$  балла
4. Составы **Е**, **Ж** и **З** по 1 б .....  $1\text{б.} \times 3 = 3$  балла
5. Названия **Ж** и **З** по 0,5 б, методика 1 б .....  $0,5\text{б.} \times 2 + 1\text{б.} = 2$  балла
6. Составы **И**, **К** и черной соли Руссена по 1 б .....  $1\text{б.} \times 3 = 3$  балла
7. Уравнения реакций [9] – [13] по 1 б .....  $1\text{б.} \times 5 = 5$  баллов
- Всего** ..... **25 баллов**

**Задача Н-2 (автор С. А. Серяков)**

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



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

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

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

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

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

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

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

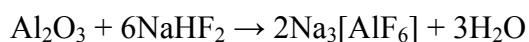
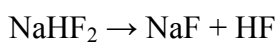
Следовательно  $a = 2$ ,  $b = 1$ ,  $Y = Na$ . Определим молярную массу аниона  $Z$ ,

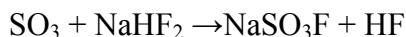
$$M(Z) = 0.8261 \cdot 23 = 19 \text{ г/моль. Следовательно } Z = F.$$

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

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

2. Уравнения проведенных реакций:





3. Ион  $\text{HF}_2^-$  имеет линейное строение, атом водорода расположен посередине прямой, соединяющей атомы фтора. Связи в ионе трёхцентровые четырёхэлектронные.

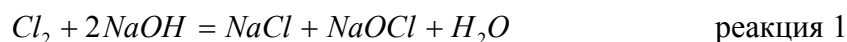
**Система оценивания:**

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

**Всего 25 баллов**

**Задача Н-3 (автор И. В. Грушков)**

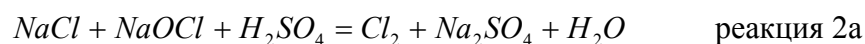
Газообразным простым веществом, вступающим во взаимодействие с раствором щелочи, может быть либо фтор, либо хлор. Реакционноспособный «раствор В» образуется только в случае хлора. Таким образом, **X – хлор**. «Раствор В» – раствор хлора в щелочи, представляющий эквимольную смесь хлорида и гипохлорита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



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

Соединение G образуется при взаимодействии раствора хлора в щелочи с бинарным соединением C, которое получают в промышленности из простых веществ  $\text{Y}_2$  ( $\text{N}_2$ ) и  $\text{Z}_2$ . На основании этого можно предположить, что **Z – водород, C – аммиак ( $\text{NH}_3$ ).**

При подкислении «раствора В» идет реакция



При взаимодействии раствора аммиака с кислотой





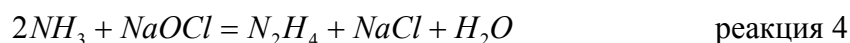
Этот вывод подтверждается данными по содержанию хлора в соединении **D**. По условию реакции восстановления **раствора В** раствором **аммиака (С)**, соединение **D** может содержать еще элементы **Z** и **Y**, т.е. азот и водород (соединения с натрием вряд ли будут отгоняться). Т. е. **D** можно представить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

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

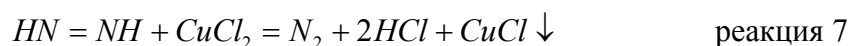
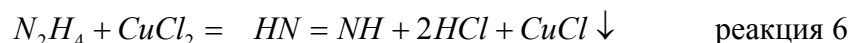
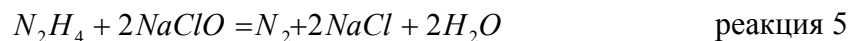
Тогда  $n = 1$ ,  $m = 2$ . Такая молярная масса соответствует **D** –  $NH_2Cl$



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



Если избыток «**раствора В**», то

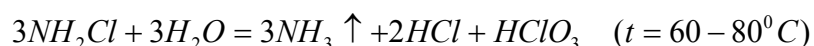
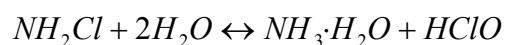


При окислении гидразина хлоридом меди (II) в качестве побочных продуктов образуются  $HCl$  и  $CuCl$ . Во все зашифрованные вещества могут входить только три элемента: хлор, азот и водород. Значит, **H** –  $HCl$ .

Взаимодействие хлорамина (**D**) с водой



За правильный ответ может быть засчитаны реакции



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

Вещества:

**C** – аммиак (NH<sub>3</sub>).

**D** – NH<sub>2</sub>Cl.

**E** – гидразин N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

**G** – NCl<sub>3</sub>.

**H** – HCl.

**K** – диимид HN=NH.

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

### Система оценивания

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

**Всего 25 баллов**

### Задача Н-4 (автор А. А. Дроздов)

1, 2. Найдём массу и объём смеси газов Г<sub>1</sub> и Г<sub>2</sub>

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

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

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

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

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

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

X – соль одной из кислот на основе ксенона, значит при прокаливании образуется основной оксид M<sup>m</sup>O<sub>m/2</sub>, который растворили в воде:



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

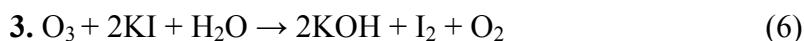
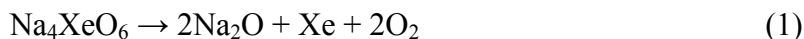
$$M(\text{M}^m\text{O}_{m/2}) = 2,48 / 0,08 = 31 \text{ г/моль.}$$

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

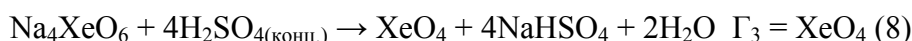
$$m=2 \quad M(M) = 15 \text{ г/моль } \text{-----}$$

Значит  $X_1 = \text{Na}_2\text{O}$

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



Плотность уменьшится, а объём не изменится.



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

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

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

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

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

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

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

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

### Система оценивания.

1. Нахождение формулы вещества X – 3 балла, название 1 балл (4 балла)
2. Определение веществ  $X_1$ ,  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$  по 2 балла, уравнения реакций по 1 баллу (11 баллов)
3. Уравнение реакции 1 балл, ответ на вопрос 2 балла (3 балла)

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

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

**ИТОГО 25 баллов**

**Задача Н-5 (автор С. А. Серяков)**

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

$8 \cdot y$  определим элемент Э:

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

Таким образом газ **Б** =  $\text{SO}_2$ .

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

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

$z$	1	2	3	4	5
$M(\text{A})$	$32 \pm 1$	$64 \pm 2$	$96 \pm 3$	$128 \pm 4$	$160 \pm 5$
<b>А</b>	нет	Cu, Zn	Mo, Tc	нет	нет

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



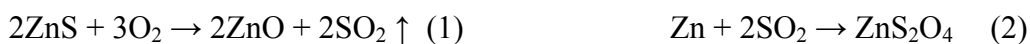
соответствующего металла). Мо – весьма устойчив к окислению, а Тс не образует распространенных минералов. Поскольку медь имеет красноватый цвет, таким образом **А** = Zn. **В** = ZnS<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. При окислении **В** будет происходить окисление серы до устойчивой степени окисления +4, при этом образуется бисульфит ZnS<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (**Г**) [(ω(O)=38.3 %], который отщепляя SO<sub>2</sub> переходит в ZnSO<sub>3</sub> (**Д**). (Степень окисления +6 по условию задачи не подходит, т. к. соль **Д** нерастворима в воде, а сульфат цинка растворим.)

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

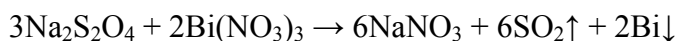
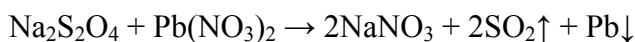
б) Соль **Ж** – это тетрагидроксоцинкат натрия Na<sub>2</sub>[Zn(OH)<sub>4</sub>], образующийся наряду с ZnS и Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> при диспропорционировании **В** в щелочной среде.

**А** – Zn, **Х** – ZnS, **Б** – SO<sub>2</sub>, **В** – ZnS<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, **Г** – ZnS<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, **Д** – ZnSO<sub>3</sub>, **Е** – ZnS<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, **Ж** – Na<sub>2</sub>[Zn(OH)<sub>4</sub>]

2. Уравнения проведенных реакций:



3. При взаимодействии солей тяжелых металлов с Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> образуется металл и SO<sub>2</sub>:



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

### Система оценивания

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

2. 7 уравнений реакций по 1 баллу	7x1	7 баллов
3. 2 уравнения реакций по 1 баллу	2x1	2 балла
4. название		2 балла
<b>Итого 25 баллов</b>		

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

## Задача ФХ-1 (автор В. В. Ерёмин)

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

Объёмная доля этанола:

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

Мольная доля этанола:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Скорость испарения этанола:

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

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

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

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

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

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

**Система оценивания:**

1. За каждую долю – по 2 балла, всего – **4 балла**.
2. Правильный расчёт – **3 балла**.
3. а) Правильное вещество – 1 балл, правильная доля с обоснованием – 2 балла. Всего – **3 балла**.
- б) Ответ с обоснованием – **2 балла**, ответ без обоснования – 1 балл.
4. Правильный ответ с объяснением – **2 балла**.

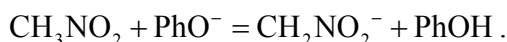
5. Расчёт поверхностной доли этанола – 3 балла, расчёт числа молекул – 3 балла. **Всего – 6 баллов.** Расчёт с неверной поверхностной долей, но правильный по порядку величины – 4 балла.

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

**Всего – 25 баллов.**

### Задача ФХ-2 (автор И. А. Седов)

1. В системе устанавливается равновесие:



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

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

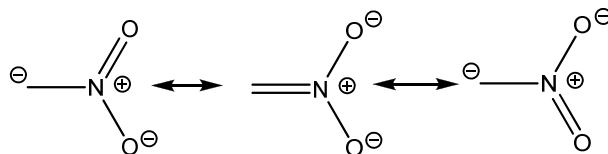
По условию  $[\text{CH}_2\text{NO}_2^-] = [\text{PhOH}] = 0,0715 \text{ M}$ ,

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

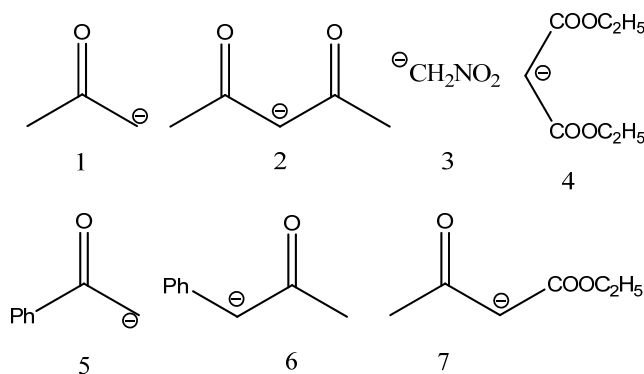
$$\text{Отсюда } \text{p}K_a(\text{CH}_3\text{NO}_2) = \text{p}K_a(\text{PhOH}) - \lg \frac{[\text{CH}_2\text{NO}_2^-][\text{PhOH}]}{[\text{CH}_3\text{NO}_2][\text{PhO}^-]} = 18 - 2 \lg \frac{0,0715}{0,0285} = 17,2.$$

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

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



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



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

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

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

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

6. Самый неустойчивый карбанион образует этан, поскольку алкильная группа является донором электронов и в некоторой степени снижает устойчивость аниона. Анион циклопентана устойчивее аниона метана, поскольку из-за наличия углового напряжения в пятичленном цикле повышенный вклад в образование связи C–H вносят  $p$ -орбитали, что приводит к повышенной кислотности (аналогично тому, как этилен с  $sp^2$ -гибридизацией углеродов будет более кислым, чем метан с  $sp^3$ -гибридизацией). Пропен образует ещё более устойчивый карбанион, причём отщепляется протон от группы  $\text{CH}_2$ , а его стабильность обусловлена резонансным эффектом (есть сопряжённая двойная связь). Цепь сопряжённых двойных связей ещё длиннее в случае дифенилметана, где отрицательный заряд делокализуется по двум бензольным кольцам. Наконец, в трифенилметане таких колец три, а потому этот углеводород наиболее кислый.

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

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

#### Система оценивания:

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

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

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

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

**Всего – 25 баллов.**

**Задача ФХ-3 (автор И. А. Седов)**

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

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

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

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

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

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

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

откуда

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



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

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

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

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

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

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

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

#### Система оценивания:

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

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

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

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

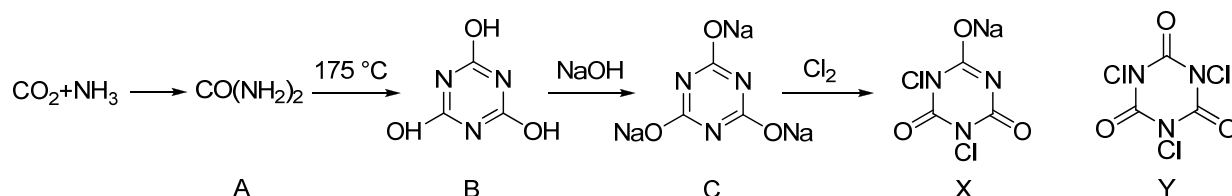
5. За расчёт частоты колебаний  $H_2$  – 3 балла, за верное число обертонов – 2 балла, всего – **5 баллов**.

**Всего – 25 баллов.**

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

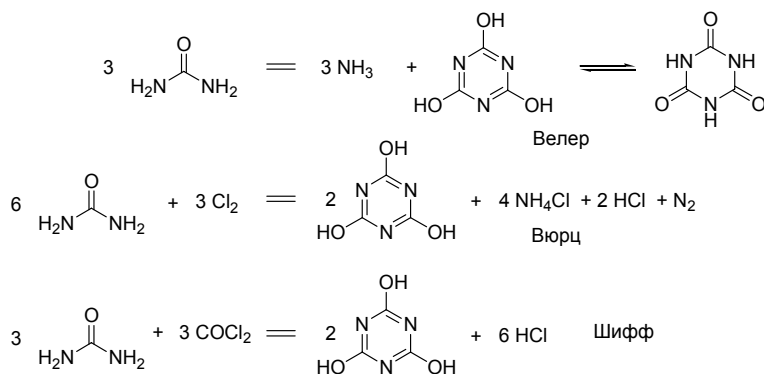
### Задача О-1 (автор И. А. Седов)

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

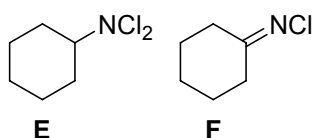


(засчитываются любые таутомерные формы B, C и X).

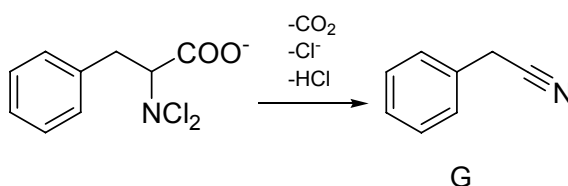
2.



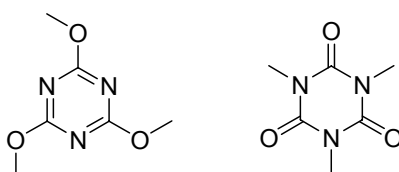
3. Поскольку **Y** не реагирует с триалкиламинами, но реагирует с моноалкиламинами, можно сделать вывод, что атомы хлора переносятся от **Y** к атому азота в моноалкилаmine, т. е. **Y** может превратить амины в *N*-хлорамины и *N,N*-дихлорамины. Согласно данным по содержанию хлора, молекулярная масса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



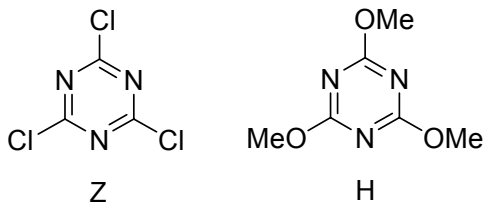
4. Для объяснения отсутствия хлора в продукте можно было бы предположить реакцию нуклеофильного замещения хлора в **Y** молекулами фенилаланина. Однако, во-первых, можно ожидать, что, будучи первичным амином, фенилаланин должен реагировать аналогично циклогексиламину; во-вторых, продукт такого замещения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



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



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



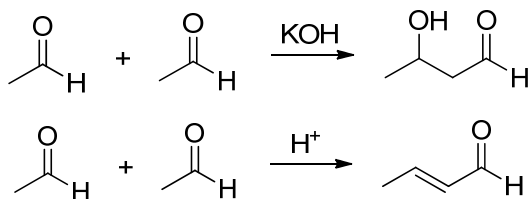
**Система оценивания:**

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

**Итого 25 баллов.**

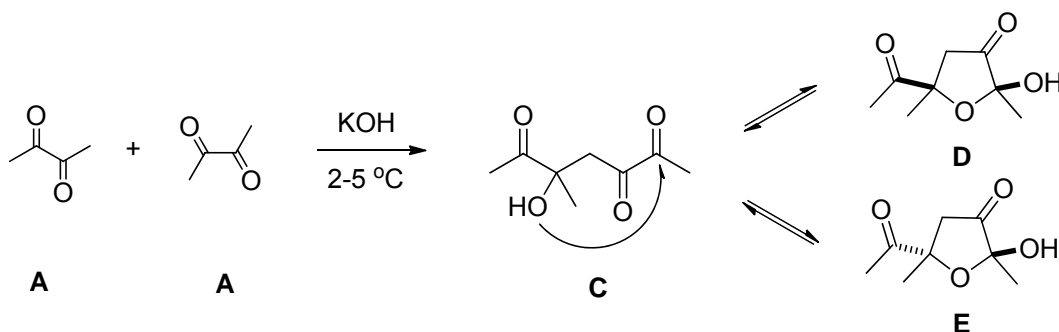
**Задача О-2 (авторы Д. В. Кандаскалов, И. В. Трушков)**

1.



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

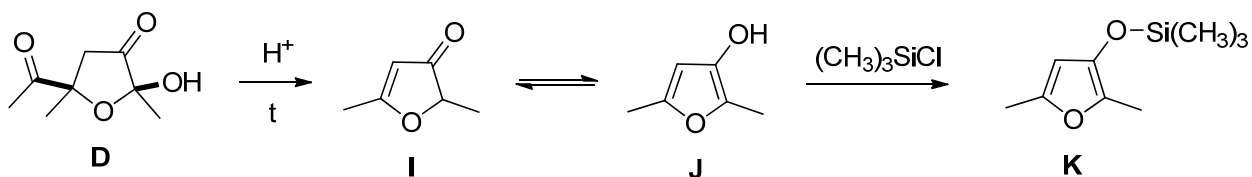
схеме, только вещество **C** является ациклическим, можно предположить, что именно оно является продуктом альдольной конденсации **A**. Это соединение содержит гидроксигруппу в  $\gamma$ -положении к одной из карбонильных групп, благодаря чему появляется возможность для кольчато-цепной таутомерии, хорошо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



Приведенный спектр соединения **D** полностью согласуется с данной структурой: **D** содержит 3 метильные группы, группу  $\text{CH}_2$  и группу  $\text{OH}$ . Последней соответствует уширенный (вследствие водородных связей разной силы, делающих гидроксигруппы в разных молекулах несколько отличающимися друг от друга) синглет.

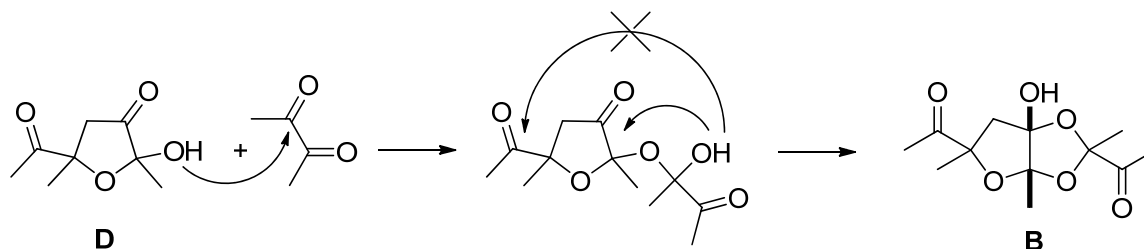
Согласно данным ЯМР спектроскопии, соединение **K** содержит 16 протонов, причем 9 из них входят в состав триметилсилильной группы. Кроме того, в **K** имеется две метильные группы и еще один протон в слабом поле. При этом **K** образовалось из **D** ( $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ ) при нагревании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

Еще три могли быть либо в группе  $\text{CH}_3$ , либо в группе  $\text{CH}_3\text{CO}$ . Поскольку **K** не взаимодействует с 2,4-динитрофенилгидразином, можно сделать вывод, что в **K** нет группы  $\text{CH}_3\text{CO}$ . Тогда:

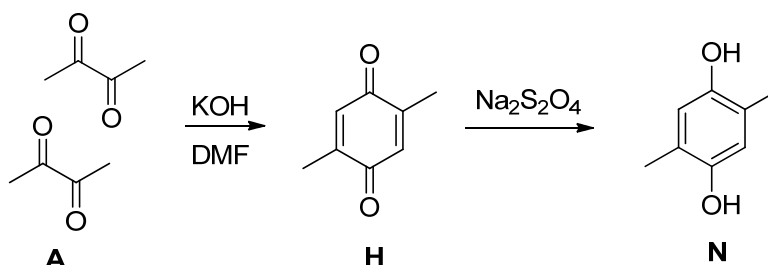


Соединение **B** является тримером **A** (имеет ту же простейшую формулу, но содержит

18 атомов водорода), содержит 5 метильных групп, группу  $\text{CH}_2$  и полуацетальный фрагмент. Последний вывод следует из наличия в спектре **B** уширенного синглета, соответствующего  $\text{OH}$ -группе и обратимости образования **B** из **A** и **D**. Так как одна  $\text{CH}_2$  группа уже присутствует в **D**, образование **B** из **A** и **D** не может быть альдольной конденсацией (при этом вместо одной из метильных групп должна появиться группа  $\text{CH}_2$ ). Тогда **B** образуется в результате нуклеофильной атаки гидроксигруппы в **D** на карбонильную группу диацетила. Соединение **B** содержит как минимум 2 цикла. Это может произойти только в том случае, если гидроксигруппа образовавшегося при взаимодействии **A** и **D** полуацетала далее сама атакует карбонильную группу, присутствовавшую в **D**. Поскольку восьмичленные циклы обычно образуются плохо, атака идет таким образом, чтобы получился новый пятичленный цикл. Тогда:

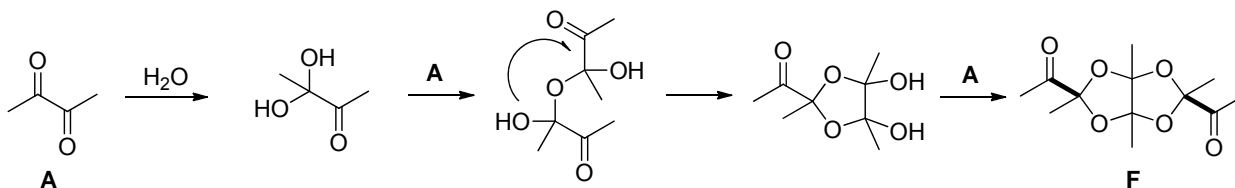


Соединение **H** содержит один цикл, два типа атомов водорода в соотношении 3:1 и четыре типа атомов углерода. Восстановление **H** дает соединение **N**, которое при взаимодействии с эквимольным количеством **H** дает интенсивное, почти черное окрашивание, исчезающее при добавлении уксусной кислоты.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

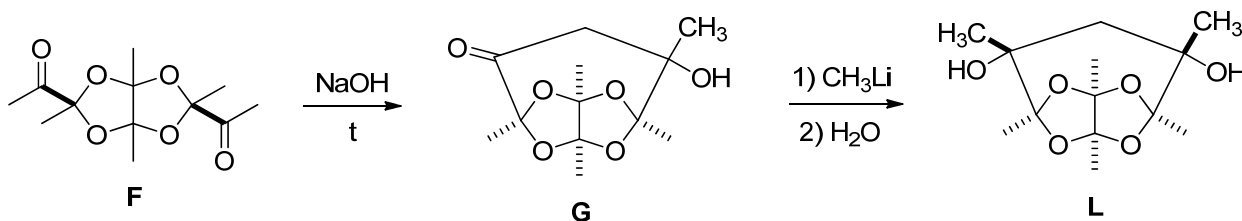


**F** имеет простейшую формулу  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$  и образуется конденсацией биацетила, содержащего 4 атома углерода. При этом в ПМР спектре соединения **F** присутствуют только три синглета интенсивностью 1:1:1. Это может быть только в том случае, если **F** –

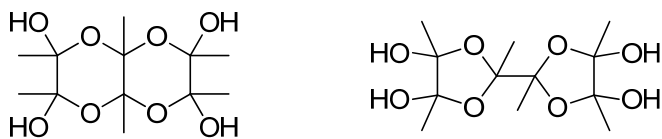
тример биацетила, т. е. имеет формулу  $C_{12}H_{18}O_6$ . Степень ненасыщенности для **F** равна 4. Из спектральных данных можно сделать вывод, что соединение **F** содержит 6 метильных групп. Две из них входят в состав групп  $CH_3CO$ , наличие которой следует из реакции с динитрофенилгидразином. Кроме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



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



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





**Система оценивания**

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

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

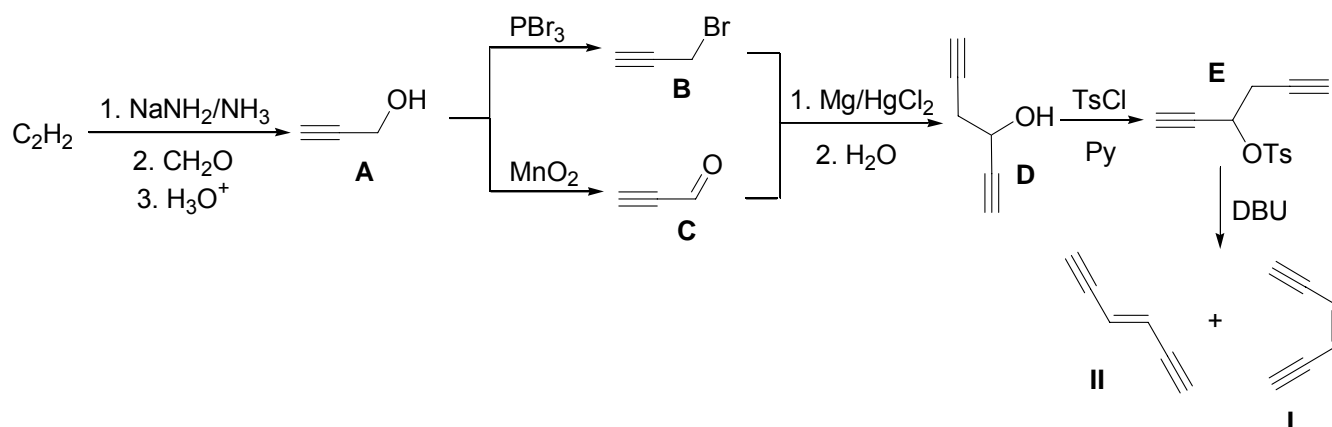
Всего 22 балла.

3. 1 структура – 1 балл.

**Итого: 25 баллов**

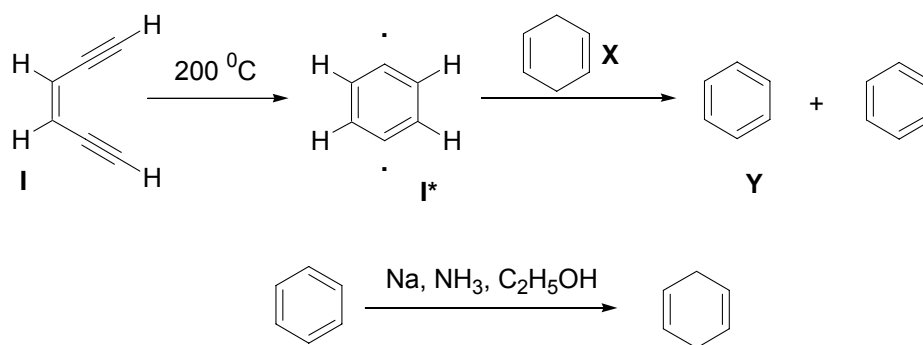
**Задача О-3 (авторы И. В. Трушков, С. Г. Бахтин):**

1.



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

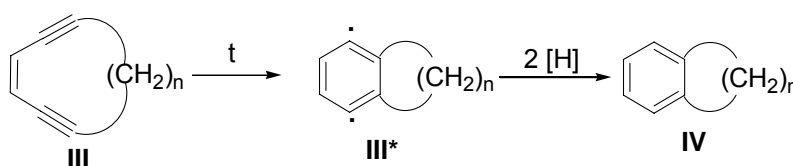
Характерная особенность сопряженных эндинов – их циклизация в 1,4-дегидробензолы, являющиеся бирадикалами (реакция Бергмана). Очевидно, что углеводород **Y**, в который превращается **I\*** за счет отрыва двух атомов H от соединения **X**, может быть только бензол. Поскольку количество образовавшегося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



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



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



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

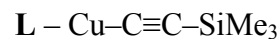
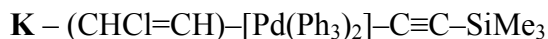
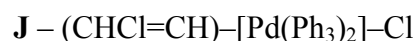
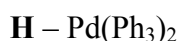
3. Для **I**  $A = 1.45 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1} = 5.22 \cdot 10^{16} \text{ час}^{-1}$ .  $E_A = 134 \text{ кДж/моль}$ .  $k_I = A \cdot \exp(-E_A/RT) = 5.22 \cdot 10^{16} \cdot \exp(-134000/8.314 \cdot 310) = 1.37 \cdot 10^{-6} \text{ час}^{-1}$ . С другой стороны, для реакции первого порядка:

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

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

4. Для установления **M** применим к его комплексу правило Сиджвика (правило 18 электронов), учитывая, что каждый лиганд  $\text{PPh}_3$  является донором двух электронов:  $N + 4 \cdot 2 = 18$  (здесь  $N$  – число валентных электронов **M**). Отсюда  $N = 10$ . Десятым элементом в 5 периоде является палладий Pd. Теперь расшифруем **W**. Из каталитического цикла видно, что при взаимодействии  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{W}$  с  $\text{CuCl}$  в присутствии  $\text{BuNH}_2$  образуется **L** и отщепляется  $\text{HCl}$ . Тогда формула **L** –  $\text{C}_5\text{H}_9\text{CuW}$ . Из массовой доли Cu в **L** рассчитываем, что  $A_W = 28$  г/моль. Это кремний Si.

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



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

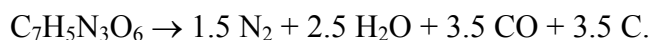
### Система оценивания

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

**Итого: 25 баллов.**

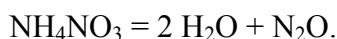
**ХИМИЯ И ЖИЗНЬ****Задача «Химия и жизнь»-1 (авторы И. В. Трушков, В. В. Ерёмин)**

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

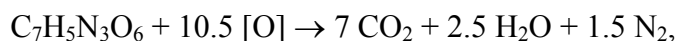


$$Q = 2.5 \cdot 286 + 3.5 \cdot 110 - 63 = 1037 \text{ кДж/моль}$$

2. Уравнение разложения нитрата аммония в обычных условиях:



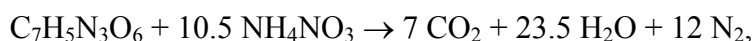
В присутствии восстановителя  $N_2O$  окисляет его, отдавая атом кислорода. Согласно уравнению разложения **Y**, для полного окисления одного моля **Y** до углекислого газа, азота и воды требуется 10.5 молей атомов O:



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

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

Согласно уравнению реакции



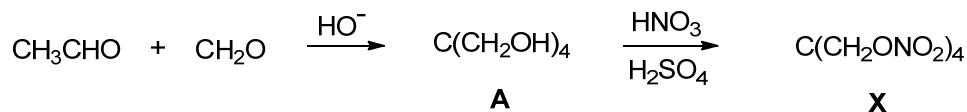
из 1 моля **Y** и 10.5 молей  $NH_4NO_3$ , занимающих объем  $(227 + 10.5 \cdot 80) / 2.0 = 533.5 \text{ см}^3$ , выделяется 19 молей газов общим объемом

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

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

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

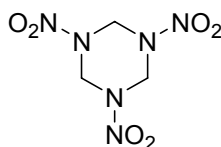
Каннищаро с образованием пентаэритрита и соответствующей кислоты. Вторая стадия – превращение гидроксигруппы –ОН в соответствующий нитрат –ONO<sub>2</sub>. Содержанию С и Н удовлетворяет формула C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O<sub>12</sub> – пентаэритриттетранитрат.



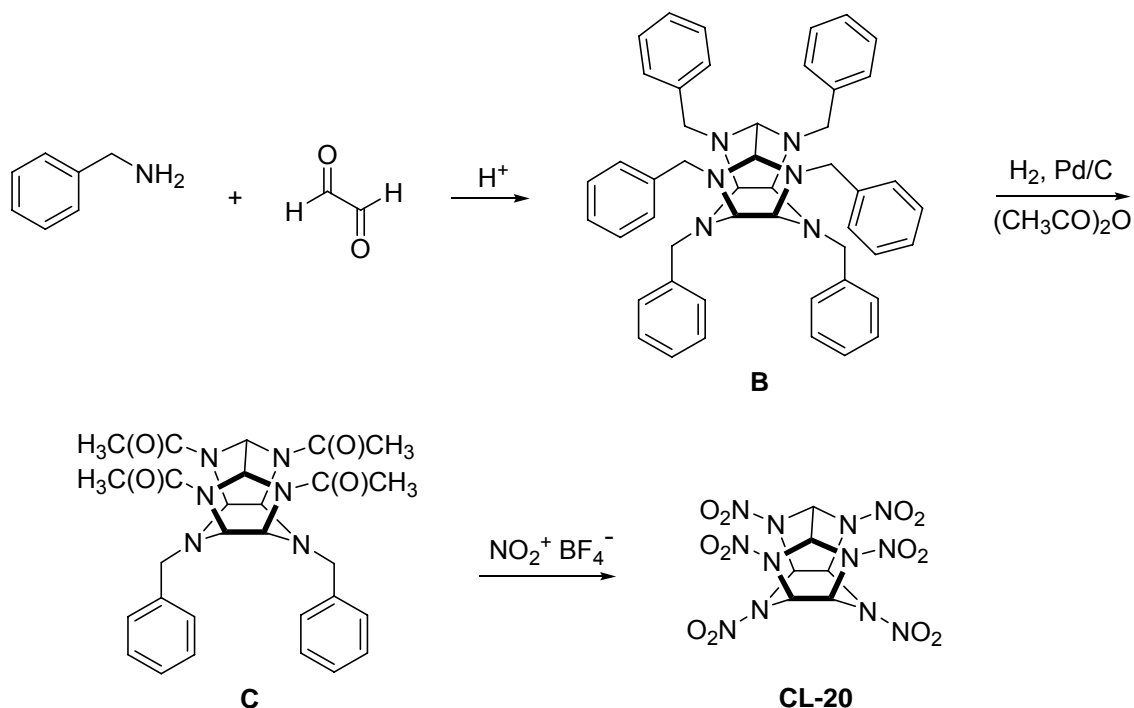
4. Исходя из содержания элементов, формула **Т4** – (CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, причем все атомы углерода и водорода в нем эквивалентны. Учитывая методы получения **Т4**, можно сделать вывод, что это – циклическое соединение, состоящее из повторяющегося фрагмента (–CH<sub>2</sub>N(NO<sub>2</sub>)–). Для определения количества таких фрагментов, рассчитаем количество газов, выделяющихся при быстром разложении 1 моля **Т4**.  $v = pV/RT = 163 \cdot 100 / (8.314 \cdot 327) = 6$  моль. Уравнение быстрого разложения:



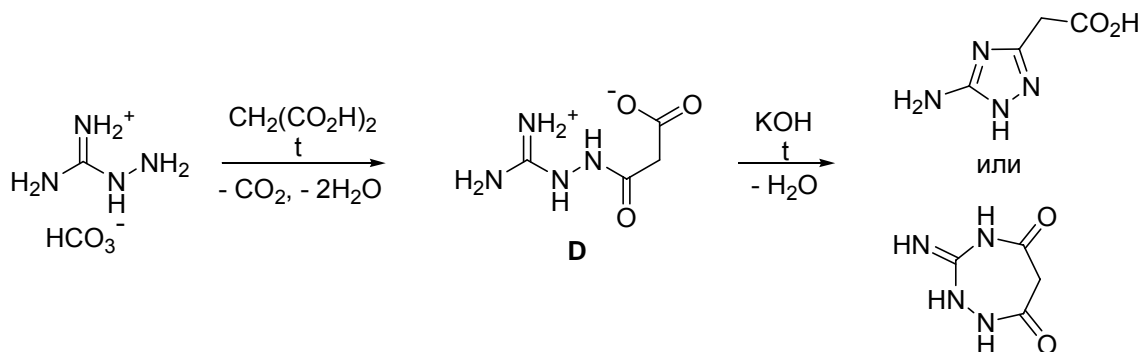
Отсюда  $n = 3$  (вода при указанных условиях – жидкость). Формула **Т4**:



Соединения **В** и **С** имеют, очевидно, скелет CL-20, однако вместо нитрогрупп на атомах азота находятся другие заместители. Значит, вещество **С** содержит 6 групп СН и 6 атомов азота, с которыми, учитывая метод получения, могут быть соединены либо бензильные группы (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>), либо ацетильные фрагменты (CH<sub>3</sub>CO). Наличие в веществе **С** четырех атомов кислорода однозначно приводит к выводу о том, что 4 атома азота присутствуют в виде амида (NC(O)CH<sub>3</sub>), а еще два несут бензильные группы, что согласуется с формулой C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>. В молекуле CL-20 имеется два типа атомов азота – 4 атома одного типа и 2 другого. Можно предположить, что 4 ацетильных группы соединены с атомами первого типа, а 2 бензильных – с атомами азота второго типа. **С** образуется в результате гидронолиза связей N–CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, сопровождающегося ацилированием образовавшихся групп NH. Иначе говоря, в **В** на всех атомах азота находятся бензильные группы, что согласуется с методом его получения. Итак,

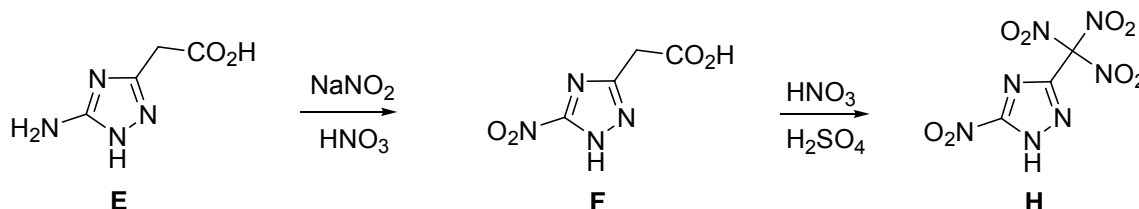


5. Вещество **D** образуется при взаимодействии гидрокарбоната гуанидиния ( $C_2H_8N_4O_3$ ) с малоновой кислотой ( $C_3H_4O_4$ ) с отщеплением одной молекулы  $CO_2$  и двух молекул  $H_2O$ . Следовательно, молекулярная формула **D** –  $C_4H_{10}N_4O_3$ . Логично предположить, что отщепление  $CO_2$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

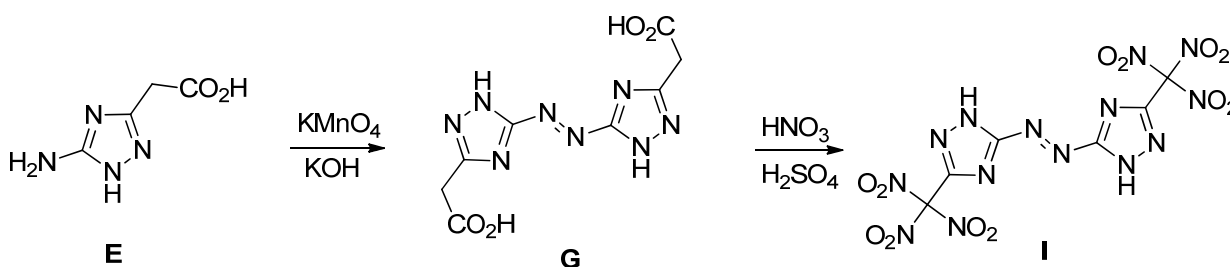


Чтобы выбрать между этими структурами, рассмотрим данные о соединениях **F** и **H**. Во-первых, **F** по сравнению с **E** содержит два дополнительных атома кислорода, но на два атома водорода меньше. Это согласуется с окислением ароматической группы  $-NH_2$  до

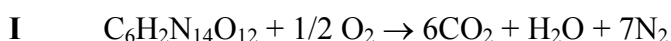
–NO<sub>2</sub> (верхняя структура) либо с окислением группы CH<sub>2</sub> до кетона (нижняя структура). Во-вторых, **Н** является продуктом нитрования **Ф**, однако из молекулярных формул **Ф** и **Н** следует, что при нитровании **Ф** теряет не только три атома водорода, но и фрагмент CO<sub>2</sub>, что возможно, если одна нитрогруппа замещает –CO<sub>2</sub>H. Следовательно, **Ф** содержит карбоксильную группу. Тогда **Н** – 5-нитро-3-(тринитрометил)-1,2,4-триазол, а **Ф** – 2-(5-амино-1,2,4-триазол-3-ил)уксусная кислота.



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



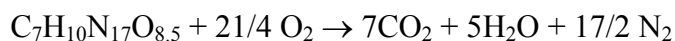
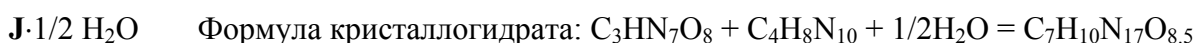
6. Уравнения сгорания и удельные теплоты сгорания веществ **И**, **Ж**·1/2 H<sub>2</sub>O, **К**·2H<sub>2</sub>O:



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

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

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

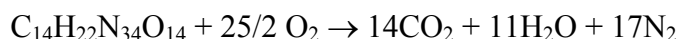


$$Q = 7 \cdot 394 + 5 \cdot 286 - (-626) = 4814 \text{ кДж/моль}$$

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

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

**К·2Н<sub>2</sub>О**      Формула кристаллогидрата:  $C_6H_2N_{14}O_{12} + 2C_4H_8N_{10} + 2H_2O = C_{14}H_{22}N_{34}O_{14}$



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

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

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

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

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

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

#### Система оценивания:

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

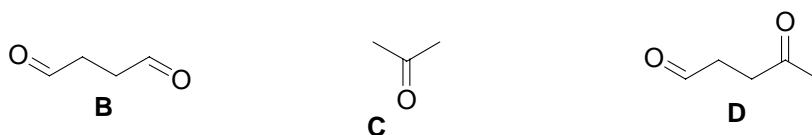
**Всего – 25 баллов**



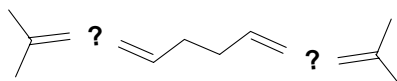
**Задача «химия и жизнь»-2 (автор С. Г. Бахтин)**

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

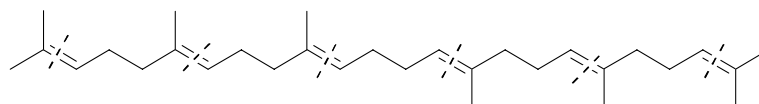
2. Для  $C_nH_{2n-10}$   $\omega(C) = 87.8\%$ , отсюда  $n = 30$ , формула сквалена  $C_{30}H_{50}$ . Исходя из элементного состава, получаем следующие формулы продуктов озонирования: **B** –  $(C_2H_3O_2)_a$ , **C** –  $(C_3H_6O)_b$ , **D** –  $(C_5H_8O_2)_c$ . Сразу можно видеть, что  $a \geq 2$ ,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



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

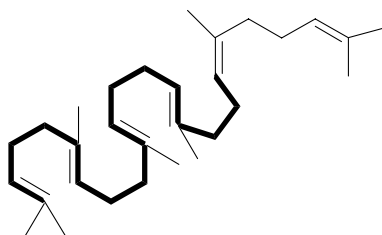


Поскольку молекула симметрична, то оставшиеся четыре фрагмента из **D** ( $=C(CH_3)-CH_2-CH_2-CH=$ ) следует поместить по два на место каждого вопросительного знака «?». Существует только один способ такого сочленения фрагментов, чтобы вся молекула содержала только одинаково замещенные двойные связи:

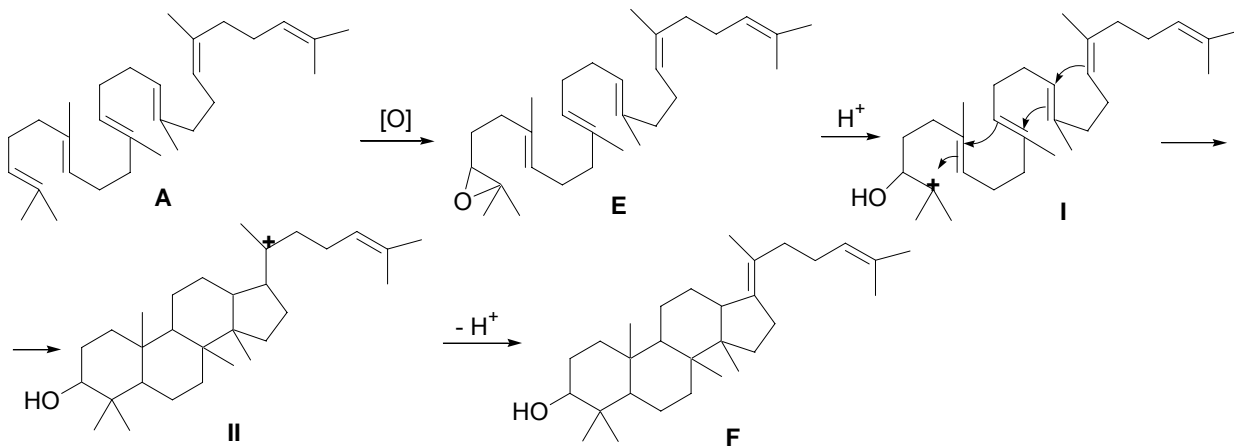


Все двойные связи трисамещенные, имеют *транс*-конфигурацию (самый стабильный геометрический изомер).

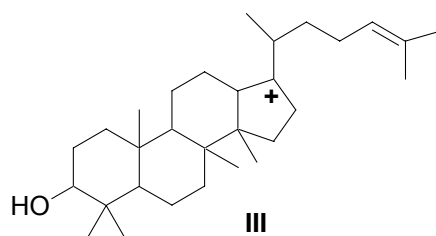
3.



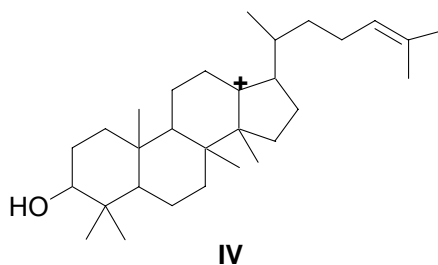
4.



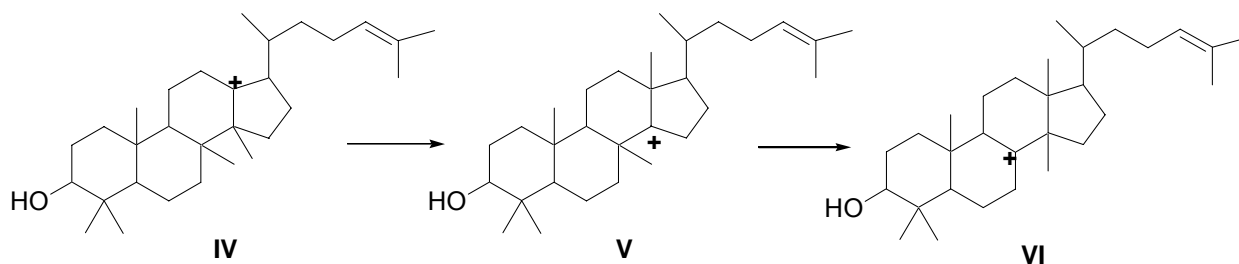
Согласно условию, протонирование **F** дает катион, отличный от **II**:



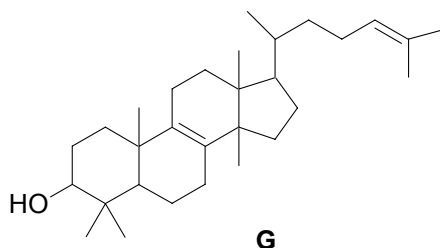
Для него есть только один вариант миграции  $H^+$ , чтобы получился новый третичный катион:



Миграция двух метильных групп:



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



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

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

**Система оценивания:**

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

5. а) 2 балла, б) 2 балла.

**Итого – 25 баллов.**