Задача I-1 (автор Бахтин С.Г.)

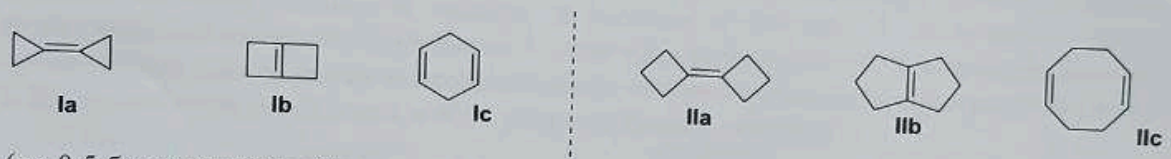
I-1.1. Составим систему из двух уравнений: $M(\mathbf{II}) - M(\mathbf{I}) = 28$; $M(\mathbf{II}) / M(\mathbf{II}) = 1.35$; отсюда $M(\mathbf{I}) = 80$, $M(\mathbf{II}) = 108$. Обозначим **I** как C_xH_y. Составим таблицу возможных значений x и y.

x	1	2	3	4	5	**6**	7
y	68	56	44	32	20	**8**	−1.4

Единственная возможная на практике комбинация $x = 6$, $y = 8$, C_6H_8. Тогда гомолог **II** – C_8H_{12}.

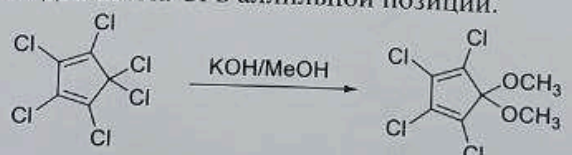
(по 0.5 балла за молекулярные формулы **I** и **II**; **всего 1 балл**)

I-1.2. Шесть атомов C в **I** можно разбить на две группы такими комбинациями: *a*) 1C + 5C; *b*) 2C + 4C; *c*) 3C + 3C. Поскольку **I** и **II** – углеводороды, все атомы H в них находятся при атомах C. **I** содержит 8 атомов H, значит, из предложенных трех вариантов разбиения подходит только комбинация *b*). При этом разбиение $2C + 4C = C_6H_8$ можно реализовать двумя способами: $2C + 4CH_2$ (структуры **Ia** и **Ib**) или $2CH_2 + 4CH$ (структура **Ic**). В **Ia** оба цикла соединены через экзоциклическую двойную связь; в **Ib** бициклическая система – аннелированная. На основе структур **Ia**–**Ic** устанавливаются аналогичным образом устроенные структуры гомологов **IIa**–**IIc**.



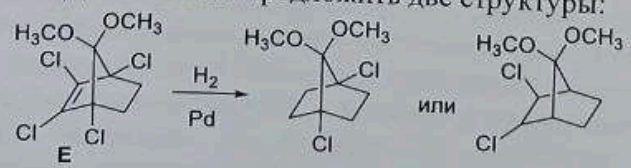
(по 0.5 балла за каждый вариант структуры; **всего 3 балла**)

I-1.3. Синтез **E** по условию – реакция [4+2]-циклоприсоединения, то есть это реакция Дильса–Альдера. Она не дает побочных отщепляемых продуктов, значит, можно установить брутто-формулу **D** вычитанием брутто-формулы **C** из **E**: $C_9H_{10}Cl_4O_2 - C_7H_6Cl_4O_2 = C_2H_4$ (этилен). По условию карбоциклический диен **C** синтезируют из C_5Cl_6 замещением двух атомов Cl на OMe под действием KOH/MeOH. Вещество C_5Cl_6 – гексахлорциклопентадиен. При обработке спиртовой щелочью по реакции S_N замещаются два атома Cl в аллильной позиции.



C

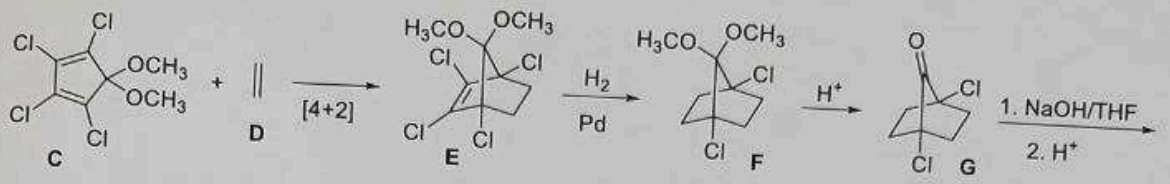
Анализ брутто-формул **F** и **E** говорит о том, что на этой стадии гидрируется двойная связь и две связи C–Cl. Для **F** можно предложить две структуры:

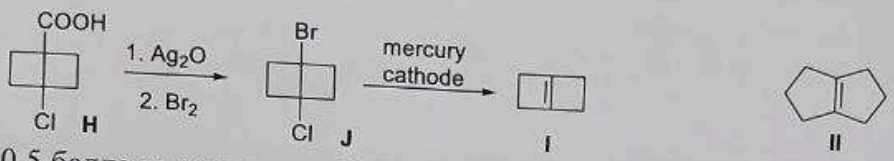


E

При этом первый продукт ахирален и не имеет диастереомеров; второй продукт может существовать в виде *цис*/*транс*-изомеров, причем *транс*-изомер существует в виде двух энантиомеров. Условию задачи удовлетворяет первая структура. Теперь можно

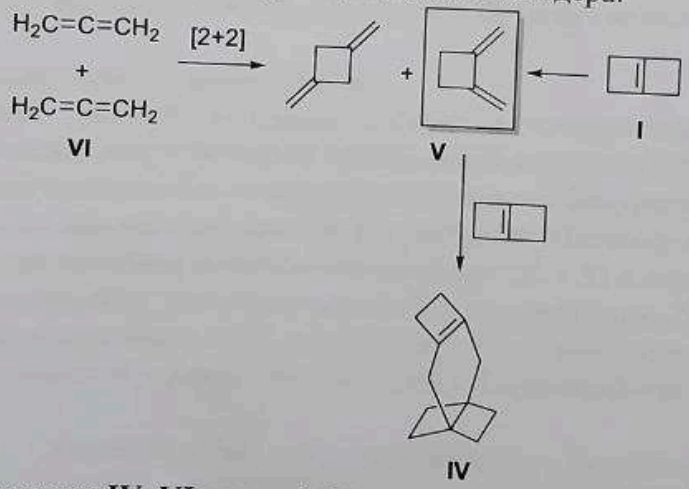
написать синтез **I**; на основе структуры **I** устанавливается окончательная структура гомолога **II**.





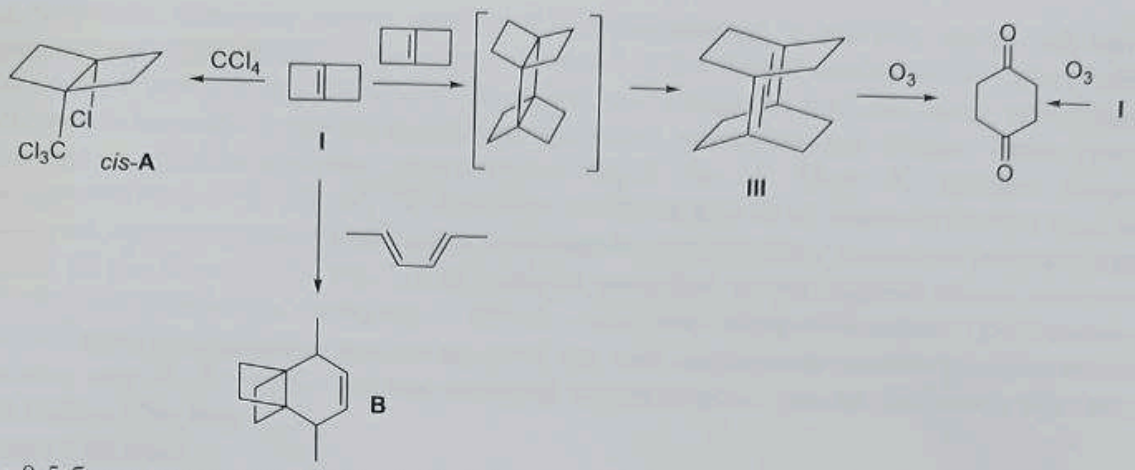
(по 0.5 балла за структуры **C**–**E**, по 0.25 балла за **F**–**J**, **I** и **II**; **всего 3 балла**)

I-1.4. Поскольку **V** является изомером **I**, то его формула C_6H_8; согласно условию, альтернативно **V** можно получить димеризацией углеводорода **VI**; тогда последний имеет брутто-формулу C_3H_4. Синглет в ^{1}H ЯМР спектре C_3H_4 указывает на наличие двух CH_2 групп, то есть это пропадиен-1,2. Димеризация **VI** может протекать двумя путями: по типу «голова к хвосту» и «голова к голове». **V** получается также изомеризацией *in situ* образующегося **I**. Если сравнить структуры **I** и димеров аллена, то видно, что только димер «голова к голове» может образоваться непосредственно из **I**. Продукт **IV** образуется из **I** и **V** по реакции Дильса–Альдера:



(по 0.5 балла за структуры **IV**–**VI**, **всего 1.5 балла**)

I-1.5. Двойная связь в бициклическом алкене **I** существенно искажена. Как следствие, **I** характеризуется повышенной реакционной способностью, присоединяя CCl_4 по связи C=C и выступая в качестве диенофила при низких температурах (для сравнения, этилен вступает в реакцию Дильса–Альдера только при нагревании до примерно 150°C). Для установления структуры углеводорода **III**, в который **I** превращается при хранении, необходимо обратить внимание на размерность константы скорости – она соответствует кинетике второго порядка. Значит, **III** образуется в реакции димеризации **I**. Однако первоначальный продукт димеризации **I** не содержит кратных связей, а должен, по условию, давать тот же продукт при озонолизе, что и **I**. Для этого необходимо «передвинуть» связи в первоначально образующемся интермедиате.



(по 0.5 балла за структуры *cis*-**A**, **B**, **III**; **всего 1.5 балла**)

Задача I-2 (авторы Демидов В.А., Гарифуллин Б.Н.)

I-2.1. Если внимательно посмотреть на первые три периода Периодической системы, то можно заметить, что за двумя исключениями четность округленной атомной массы элемента совпадает с четностью номера группы, где он находится. Исключениями являются азот (четная масса, нечетная группа) и бериллий (элемент **E**; нечетная масса, четная группа). Другие *sp*-элементы, четность валентности которых не совпадает с четностью группы – Ba, Ga, Tl, Ge, Sn, Pb, Sb, Se и Br (и это может нам пригодиться в дальнейшем).

(0.1 балла за каждый элемент; **всего 1 балл**)

Физическая основа данного феномена состоит в следующем. По аналогии с электронами на каждом энергетическом уровне могут находиться два протона или два нейтрона с разными спинами. Более выгодна «четная» конфигурация, когда на каждом уровне находится по два протона или по два нейтрона. Поэтому в легких ядрах при четном Z количество протонов и нейтронов совпадает ($Z = N$) и все уровни полностью заполнены (так называемые четно-четные ядра), а при нечетном Z нейтронов обычно на один больше, чтобы их число было четным ($N = Z + 1$, нечетно-четные ядра). Таким образом, четность массы $N + Z$ обычно совпадает с Z для наиболее распространенных легких ядер.

I-2.2. Используем доказательство от противного, предположив, что шаг арифметической прогрессии – нечетное число. Заметим, что единственным простым четным числом является 2 ($2 \in \mathbb{P}$). Тогда значение M_r(**A4**) – нечетное простое число. При движении в направлении от M_r(**A4**) к M_r(**A1**) будут чередоваться нечетные и четные числовые значения, поэтому M_r(**A1**) будет числом четным, а значит, равным 2:

$$2n + 1 \xrightarrow{2k+1} 2(n-k) \xrightarrow{2k+1} 2(n-2k) - 1 \xrightarrow{2k+1} 2(n-3k), \text{ где } n, k \in \mathbb{N}$$

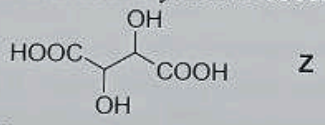
Такую молярную массу имеет только молекулярный водород, который как минимум не токсичен для человека (**A4** ≠ H_2). Получили химико-математическое противоречие. Отсюда все четыре значения прогрессии являются нечетными числами с четным шагом между ними: M_r(**A1**), M_r(**A2**), M_r(**A3**), M_r(A4) $\in \{n \in \mathbb{N} | n \bmod 2 = 1\}$.

(**всего 1 балл**)

I-2.3. Четыре простых числа являются однозначными, а значит, могут служить цифрами при конструировании других чисел: 2, 3, 5 и 7. Нам необходимо осуществить небольшой перебор двухзначных чисел, составленных из них, но сразу ограничим объем работы – числа, оканчивающиеся на двойку, исключим как четные. Также сразу вынесем за скобки простые двухзначные числа (23, 37, 53 и 73), оставив только следующие числа: 25, 35, 57, 75. Крайние значения в этой четверке отпадают (т.к. не являются произведением различных простых чисел), поэтому остаются два искомых числа: 35 (5 · 7) и 57 (3 · 19). Тогда одно из значений молекулярной массы составит $3^2 \cdot 19 = 171$ (обратная ситуация – $19^2 \cdot 3$ – нарушит арифметическую прогрессию). Второе значение находим исходя из того, что шаг прогрессии является однозначным числом; это $5^2 \cdot 7 = 175$. Отсюда искомые молекулярные массы: 167 (**A1**), 171 (**A2**), 175 (**A3**) и 179 (**A4**).

(**всего 2 балла**)

I-2.4. Органическая кислота **Z** – трехэлементное соединение, состоящее из атомов C, H и O. На один атом углерода в **Z** приходится 37.5 г/моль общей молекулярной массы. Так как атомные массы элементов, из которых составлено вещество **Z**, близки к целым числам, количество атомов углерода в нем четное. Также заметим, что продукт окисления глюкозы не может содержать более шести атомов углерода. Для двух и шести атомов углерода молярная масса **Z** получается равной 75 и 225 г/моль, соответственно. Это нечетные числа, а такого, судя по элементному составу, быть не может. Отсюда M_r(**Z**) равна 150 г/моль. Простым перебором получаем молекулярную формулу **Z** – $C_4H_6O_6$. **Z**, имея нечетное число стереоизомеров, один из которых мезо-соединение, является симметричной молекулой. Поэтому **Z** – винная кислота:



Z

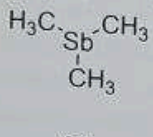
Отнимая от молярной массы **X** массу тартрат-аниона и катиона калия, получаем в остатке 138 г/моль. Исходя из нечетности массы **X** и выпадения металлического осадка при реакции с железом, в этом соединении содержится один из элементов, найденных в первом вопросе задачи. Ba, Tl и Pb не подходят по атомной массе; Br Se, Ba, Be и Ga не дают металлический осадок в условиях эксперимента. Остаются только Ge и Sb. Проверим, какая молекулярная масса приходится на оставшуюся часть **X**: 138 – 70 = 68 (Ge), 138 − 122 = 16 (Sb), что соответствует кислороду. Таким образом, получаем нетто-формулу антимонилтартрата калия (**X**) – $KSbOC_4H_4O_6$.

Мольное соотношение углерода и водорода для соединения **Y** составляет 1:2.2 или 5:11 (с учетом значения молекулярной массы). Тогда молекула **Y** содержит всего 20 атомов, 19 из которых приходится на группировку $C_5H_{11}NO_2$. Единственный оставшийся атом принадлежит неизвестному элементу с A_r = 36. Даже если предположить, что это хлор (странное округление!), вариант соединения **Y** по разобранным выше мотивам не будет соответствовать критериям четности.

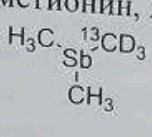
Принимая во внимание список биогенных элементов, можно предположить, что неизвестный элемент – сера, но при этом молярная масса $C_5H_{11}SNO_2$ на те же 4 г/моль будет отличаться от приведенной в условии (вспомните шаг прогрессии, который мы нашли ранее). Данное несоответствие может быть объяснено только изотопным замещением.

Вернемся к значениям молярных масс соединений **A1**–**A4** (их нечетность говорит о наличии сурьмы). Тогда на остаток за вычетом атомной массы сурьмы в **A1** приходится 45 г/моль. Как уже было выяснено ранее, мы имеем дело с соединениями Sb(III). Поэтому, рассматривая самый простой вариант с одинаковыми заместителями, необходимо поделить 45 на 3 и обнаружить метильную группу. Тогда **Y** содержит изотопно замещенную метильную группу, а присутствие изотопно незамещенной аминокислоты в клетках грибов – канонической аминокислоты метионина, предшественника метильной группы в биологических системах (вспомните *S*-аденозилметионин!) – объясняет появление изотопно незамещенного и частично замещенных продуктов. Замечание про частоту мутаций говорит об отсутствии радиоактивных изотопов в **X**, а значит группа $-CH_3$ должна быть модифицирована именно до группы $-{}^{13}CD_3$.

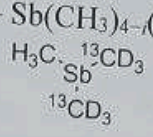
Тогда **Y** – $^{13}CD_3$-метионин, **A(*i*)** – $Sb(CH_3)_{4-i}(^{13}CD_3)_{i-1}$.



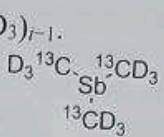
A1



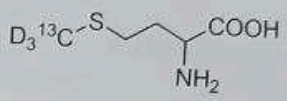
A2



A2



A4



Y

(1 балл за догадку о сурьме, по 1 баллу за **X** и **Z**, 1 балл за **Y**, штраф 0.5 балла, если не указаны изотопы, по 0.5 балла за **A1**–**A4**; **всего 6 баллов**)

Задача I-3 (автор Козлов М.И.)

I-3.1. Переведем проценты, данные в условии, в доли, которые обозначим буквой α. Тогда $\alpha(\mathrm{Ru}) = 8.54\cdot10^{-3}$, $\alpha(\mathrm{Tc}) = 1.374\cdot10^{-5}$. Пусть начальное (естественное) количество ^{99}Ru в метеорите равно $N_0(\mathrm{Ru})$, а начальное количество ^{99}Tc (на момент образования метеорита, $t = 0$) $N_0(\mathrm{Tc})$. Тогда количество ^{99}Ru в метеорите равно $N_0(\mathrm{Ru})(1 + \alpha(\mathrm{Ru}))$. По закону радиоактивного распада к моменту анализа t количество технеция есть $N_0(\mathrm{Tc})2^{-t/\tau}$, а по условию это количество равно $\alpha(\mathrm{Tc})N_0(\mathrm{Ru})(1 + \alpha(\mathrm{Ru}))$. Отсюда $N_0(\mathrm{Tc}) = \alpha(\mathrm{Tc})N_0(\mathrm{Ru})(1 + \alpha(\mathrm{Ru}))2^{t/\tau}$. За время t количество распавшегося технеция $N_0(\mathrm{Tc})(1 - 2^{-t/\tau}) = \alpha(\mathrm{Tc})N_0(\mathrm{Ru})(1 + \alpha(\mathrm{Ru}))\cdot 2^{t/\tau}\cdot(1 - 2^{-t/\tau})$ превратилось в избыточный ^{99}Ru, а этот избыток равен $\alpha(\mathrm{Ru})N_0(\mathrm{Ru})$. Приравняв одно к другому и сократив на $N_0(\mathrm{Ru})$, получим уравнение

$$\alpha(\mathrm{Ru}) = \alpha(\mathrm{Tc})\big(1 + \alpha(\mathrm{Ru})\big)\big(2^{t/\tau} - 1\big).$$

Выразив отсюда t, получим окончательную формулу для расчета возраста метеорита:

$$t = \tau\cdot\frac{\ln\left(\frac{\alpha(\mathrm{Ru})}{\alpha(\mathrm{Tc})(1+\alpha(\mathrm{Ru}))}+1\right)}{\ln 2} = 2.111\cdot10^5\cdot\frac{\ln\left(\frac{8.54\cdot10^{-3}}{1.374\cdot10^{-5}\cdot(1+8.54\cdot10^{-3})}+1\right)}{\ln 2} = 1.957\cdot10^6 \text{ (лет)}.$$

(**всего 1.5 балла**)

I-3.2. Пусть формула частицы $Ru_xCl_y^-$. Тогда количество хлора можно рассчитать следующим образом:

$$y = \frac{M(\mathrm{Ru_xCl_y}) - xM(\mathrm{Ru})}{M(\mathrm{Cl})}.$$

Поскольку мы не знаем точно, какие изотопы входят в состав этих частиц, подставим массы из таблицы Менделеева – они получены усреднением масс изотопов в природной смеси и должны быть близки к наиболее вероятным массам частиц (наиболее интенсивным пикам в масс-спектре):

$$y = \frac{M(Ru_xCl_y) - x \cdot 101.1}{35.45}.$$

Для первого иона при $x = 1$ получаем $y = 4$, то есть искомая частица $RuCl_4^-$. Для второго иона при $x = 1$ получаем $y = 14.70$. Дробное число может возникнуть из-за неверных молярных масс, но частицы $RuCl_{14}^-$ или $RuCl_{15}^-$ в любом случае выглядят едва ли возможными. Аналогично, при $x = 2$ получаются $Ru_2Cl_{11}^-$ или $Ru_2Cl_{12}^-$. Такие частицы теоретически могут существовать, но в них у рутения степень окисления больше +3, что невозможно в анионном масс-спектре $RuCl_3$. Наконец, при $x = 3$ получаем $Ru_3Cl_9^-$.

(по 0.5 балла за формулу; **всего 1 балл**)

I-3.3. Среди стабильных изотопов рутения только ^{99}Ru и ^{101}Ru имеют нечетную массу. С другой стороны, основные изотопы хлора – ^{35}Cl и ^{37}Cl, поэтому два атома хлора будут давать четную массу (70, 72 или 74). Таким образом, нечетные массовые числа пиков (169, 171, 173, 175) в масс-спектре соответствуют ^{99}Ru или ^{101}Ru.

Пусть содержание $x(^{99}Ru) = x$; $x(^{101}Ru) = y$; $x(^{35}Cl) = z$; тогда $x(^{37}Cl) = 1 - z$. Наименьший нечетный сигнал соответствует иону $^{99}Ru^{35}Cl_2^+$, а наибольший – $^{101}Ru^{37}Cl_2^+$. Интенсивности этих сигналов равны произведению мольных долей соответствующих изотопов:

$$x \cdot z^2 = 0.07323178 \rightarrow x = \frac{0.07323178}{z^2};$$
$$y \cdot (1-z)^2 = 0.01002311 \rightarrow y = \frac{0.01002311}{(1-z)^2}.$$

Чтобы составить третье уравнение системы, нужно воспользоваться одним из двух оставшихся нечетных сигналов. Например, сигнал 171 соответствует частицам $^{99}Ru^{35}Cl^{37}Cl^+$, $^{99}Ru^{37}Cl^{35}Cl^+$ и $^{101}Ru^{35}Cl_2^+$, таким образом:

$$x \cdot z \cdot (1-z) + x \cdot (1-z) \cdot z + y \cdot z^2 = 0.14477233;$$
$$2x \cdot z \cdot (1-z) + y \cdot z^2 = 0.14477233.$$

Подставляя выражения для x и y, получаем:

$$\frac{2 \cdot 0.07323178 \cdot (1-z)}{z} + \frac{0.01002311 \cdot z^2}{(1-z)^2} = 0.14477233.$$

Решив это уравнение и выполнив обратные подстановки, получим $z = 0.757603$, $x = 0.127590$; $y = 0.170588$.

(0.5 балла за выбор сигналов, 1 балл за систему уравнений, по 0.5 балла за $x(^{99}Ru)$ и $x(^{101}Ru)$; **всего 1 балл**; если без вычислений использованы приблизительные значения $x(^{35}Cl)$ и $x(^{37}Cl)$, то 1 балл за весь вопрос)

I-3.4. Поскольку метеориты содержат металлический рутений, хлорид рутения образуется в ходе пробоподготовки. Это значит, что изотопный состав хлора в полученном хлориде будет такой же, что и в земном образце, а отличие вызвано только разным содержанием изотопов рутения. Таким образом («м» – метеорит, «з» – земной образец):

$$\left(\frac{x^{99}Ru}{x^{101}Ru}\right)_м : \left(\frac{x^{99}Ru}{x^{101}Ru}\right)_з = \left(\frac{x^{99}Ru \cdot (x^{35}Cl)^2}{x^{101}Ru \cdot (x^{37}Cl)^2}\right)_м : \left(\frac{x^{99}Ru \cdot (x^{35}Cl)^2}{x^{101}Ru \cdot (x^{37}Cl)^2}\right)_з = \left(\frac{x(169)}{x(175)}\right)_м : \left(\frac{x(169)}{x(175)}\right)_з.$$ (1 балл)

Тогда изотопный избыток равен:

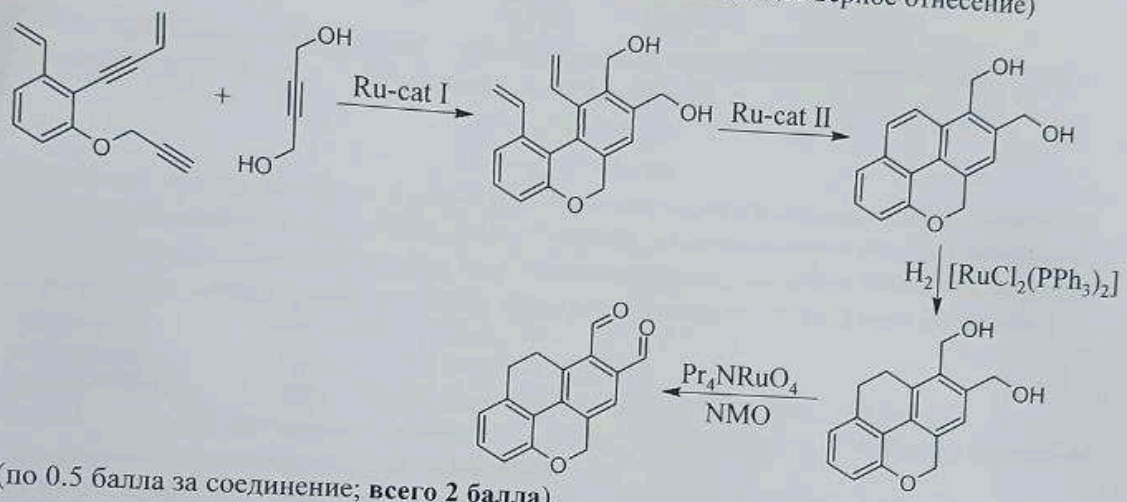
$$\varepsilon^{99}Ru = \left(\left(\frac{x^{99}Ru}{x^{101}Ru}\right)_м : \left(\frac{x^{99}Ru}{x^{101}Ru}\right)_з - 1\right) \cdot 10^4 = \left(\left(\frac{x(169)}{x(175)}\right)_м : \left(\frac{x(169)}{x(175)}\right)_з - 1\right) \cdot 10^4 =$$
$$= \left(\frac{7.330772}{1.002573} : \frac{7.323178}{1.002311} - 1\right) \cdot 10^4 = 7.754.$$

(1.5 балла; **всего 2.5 балла**)

I-3.5. Поскольку s-хондриты формировались ближе к Солнцу, их вещество в течение длительного времени подвергалось интенсивному облучению галактическими космическими лучами. В результате ядерных реакций, инициированных этим облучением, в них накапливался космогенный изотоп ^{99}Ru – то есть значение ε^{99}Ru в них повышенное (ε^{99}Ru > 2). Метеориты c-типа формировались вдали от Солнца, поэтому их состав соответствует среднему: $1 > \varepsilon^{99}\text{Ru} > -1$. В данной задаче рассмотрен метеорит s-типа.

(**всего 0.5 балла**; при наличии ошибок: по 0.2 балла за каждое верное отнесение)

I-3.6.



(по 0.5 балла за соединение; **всего 2 балла**)

Задача I-4 (автор Краснобров В.Д.)

I-4.1. Фосфор, сера, углерод. Любые другие корректные примеры также являются правильными.

(по 0.5 балла за каждый элемент; **всего 1.5 балла**)

I-4.2. Из элементов коротких периодов более двух аллотропных модификаций имеют бор, углерод, фосфор и сера. Исходя из описания продуктов сгорания бинарных веществ, можно предположить, что **X** это либо бор (окисляется до B_2O_3), либо фосфор (окисляется до P_4O_{10}). Однако, в силу одинакового строения молекул **A3** и **B3**, в твердом продукте сгорания также должно быть 4 атома **X**, что оставляет лишь фосфор в качестве элемента **X**. Тогда, **B3** – P_4O_{10}.

Для элемента **Y** также есть два варианта: углерод и сера. При сгорании углерод- и серосодержащих веществ образуются, соответственно, CO_2 и SO_2. Из них только SO_2 обесцвечивает раствор $KMnO_4$. Значит, элемент **Y** – сера. Вещество **D** – SO_2.

Общая формула веществ **A1**–**A3**: P_4S_m, P_4S_{m+a}, P_4S_{m+b}. Тогда из данных массовых долей:

$$\textbf{A1}: \frac{m \cdot M(S)}{4 \cdot M(P)} = 0.7765 \rightarrow m = 3$$

$$\textbf{A2}: \frac{(m+a) \cdot M(S)}{4 \cdot M(P)} = 1.8114 \rightarrow m + a = 7$$

$$\textbf{A3}: \frac{(m+b) \cdot M(S)}{4 \cdot M(P)} = 2.5888 \rightarrow m + b = 10$$

A1 – P_4S_3, **A2** – P_4S_7, **A3** – P_4S_{10}

Возможные формулы каждого из веществ **A1**–**A3** можно было вывести без определения элементов **X** и **Y** с использованием данных массовых долей. Пусть формулы веществ **A1**–**A3** $\mathbf{X_4Y}_m$, $\mathbf{X_4Y}_{m+a}$, $\mathbf{X_4Y}_{m+b}$. Составим схожую с приведенной ранее систему уравнений:

$$\mathbf{A1}: \frac{m \cdot M(\mathbf{Y})}{4 \cdot M(\mathbf{X})} = 0.7765$$
$$\mathbf{A2}: \frac{(m+a) \cdot M(\mathbf{Y})}{4 \cdot M(\mathbf{X})} = 1.8114$$
$$\mathbf{A3}: \frac{(m+b) \cdot M(\mathbf{Y})}{4 \cdot M(\mathbf{X})} = 2.5888$$

После простых алгебраических преобразований получим два новых уравнения, в которых отсутствуют атомные массы элементов **X** и **Y**:

$$a = 1.3328 \cdot m$$
$$b = 2.3339 \cdot m$$

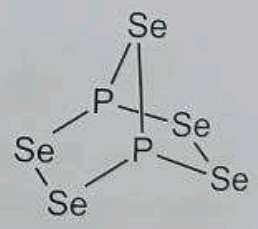
Учитывая, что все индексы должны быть целочисленными, m должно быть кратно 3. Возможные формулы $\mathbf{X_4Y_3}$, $\mathbf{X_4Y_7}$, $\mathbf{X_4Y_{10}}$. Однако, на данном этапе нельзя утверждать, что $m = 3$: возможны другие кратные 3 целочисленные значения. В дальнейшем, для определения точных формул стоит опираться на описанные химические свойства.

реакция 1: $4P + 10S \rightarrow P_4S_{10}$
реакция 2: $P_4S_{10} + 15O_2 \rightarrow P_4O_{10} + 10SO_2$
реакция 3: $5SO_2 + 2KMnO_4 + 2H_2O \rightarrow 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4$

(по 0.125 балла за каждое вещество, элемент и реакцию, 1.25 балла за расчет и химическое обоснование; **всего 2.5 балла**)

I-4.3. Ближайшие соседи серы по группе – кислород и селен. Вдвое меньшее количество атомов в молекуле при том же их соотношении по сравнению с **A3** или **B3** означает, что **C3** – P_2O_5 или P_2Se_5. Из них только P_2Se_5 может сгорать в кислороде. Кроме того, при этом действительно образуются два твердых продукта – P_4O_{10} и SeO_2. **C3** – P_2Se_5. Элемент **Z** – Se.

В веществе **C3** нет трех- и четырехчленных циклов, но структура бициклическая, что означает, что размеры циклов ограничены 5 и 6 атомами. В силу того, что атомы фосфора находятся в одинаковом окружении, структура сводится к единственной возможной (см. рисунок).



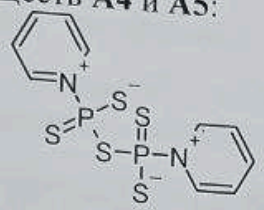
Степень окисления фосфора в **C3** +3. Примечательно, что симметрия этой молекулы действительно совпадает с симметрией молекулы воды: точечная группа C_{2v} (ось симметрии C_2 и две плоскости симметрии σ_v).

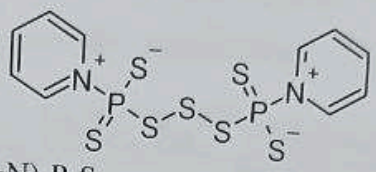
реакция 4: $2P_2Se_5 + 15O_2 \rightarrow P_4O_{10} + 10SeO_2$

(по 0.25 балла за элемент **Z**, молекулярную формулу **C3**, степень окисления фосфора, реакцию; 0.5 балла за структурную формулу **C3**; **всего 1.5 балла**)

I-4.4. Если речь идет о стабилизации молекулами пиридина, то вместе с каждым атомом азота присутствуют по пять атомов углерода и водорода. На 1 атом азота приходится $M = 190.35$ г/моль. На атомы фосфора и серы приходится 111.24 г/моль. Такая масса не может быть представлена целым количеством атомов обоих элементов. Нетрудно заметить, что если молекул пиридина было две, то остаток может иметь формулу P_2S_5, что согласуется с методом получения **A4**, имеющего формулу $(py)_2P_2S_5$, где py = пиридин C_5H_5N. Математически также корректна формула, в которой

присутствует фрагмент P_4S_{10}. Однако, это потребует повышения координационного числа фосфора по сравнению с веществом **A3**, что противоречит условию.
При получении вещества **A5** можно допустить большее количество атомов серы. Если также допустить наличие двух молекул пиридина, то похожий расчет приводит к формуле **A5** $(py)_2P_2S_7$.
Структуры веществ **A4** и **A5**:





реакция 5: $P_4S_{10} + 4C_5H_5N \rightarrow 2(C_5H_5N)_2P_2S_5$
или $P_4S_{10} + 4py \rightarrow 2(py)_2P_2S_5$
реакция 6: $P_4S_{10} + 4S + 4C_5H_5N \rightarrow 2(C_5H_5N)_2P_2S_7$
или $P_4S_{10} + 4S + 4py \rightarrow 2(py)_2P_2S_7$
(по 0.25 балла за каждую молекулярную и структурную формулу, по 0.125 балла за реакцию, 1.25 балла за расчет; **всего 2.5 балла**)
I-4.5. Молекулы P_4S_{10} и P_4O_{10} имеют тетраэдрическую симметрию (точечная группа T_d). Правильным ответом будет любая тетраэдрическая молекула (CH_4, CCl_4). **(всего 2 балла)**

A1	A2	A3	A4	A5	B3	C3	D	X	Y	Z
P_4S_3	P_4S_7	P_4S_{10}	$(py)_2P_2S_5$	$(py)_2P_2S_7$	P_4O_{10}	P_2Se_5	SO_2	P	S	Se

Задача I-5 (автор Росляков С.Н.)

I-5.1. pH натриевых солей для сильных кислот (HCl и HBr) будет равен 7, так как не происходит гидролиз по аниону. pH средних солей слабых кислот определяется гидролизом полностью депротонированного аниона:

$$A^{n-} + H_2O \rightarrow HA^{(n-1)-} + OH^-$$

$$K_{b1} = \frac{[HA^{(n-1)-}]\cdot[OH^-]}{[A^{n-}]} = \frac{[HA^{(n-1)-}]\cdot[OH^-]\cdot[H^+]}{[A^{n-}]\cdot[H^+]} = \frac{[HA^{(n-1)-}]\cdot K_w}{[A^{n-}]\cdot[H^+]} = \frac{K_w}{K_{a,n}}$$

Видно, что с увеличением $K_w/K_{a,n}$ увеличивается степень протекания гидролиза. Таким образом, чем меньше значение $K_{a,n}$, тем более высокое значение pH будет иметь раствор соли. Так как меньшие значения $K_{a,n}$ соответствуют большим значениям $pK_{a,n}$, то искомый ряд солей по увеличению pH их растворов:

$NaCl \approx NaBr < NaF < CH_3COONa < Na_2SO_3 < NaCN < Na_2CO_3 < Na_2S$

(**всего 1 балл**; 0 баллов за любую иную последовательность)
I-5.2. Для расчета pH смеси сильных кислот любых концентраций используем уравнение электронейтральности:

$$\sum(+) = \sum(-)$$

$$[H^+] = [Cl^-] + [Br^-] + [OH^-]$$

Учитывая, что $[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}$, $[Cl^-] = c_{HCl}$, $[Br^-] = c_{HBr}$, получим:

$$\blacksquare\ [H^+] = c_{HCl} + c_{HBr} + \frac{K_w}{[H^+]}$$

(0.5 балла за вывод, 0.5 балла за правильный выбор, **всего 1 балл**)

I-5.3. Так как раствор – смесь слабых кислот высоких концентраций, то их степень диссоциации мала. Степень диссоциации слабых кислот при высокой концентрации можно оценить по формуле $\alpha = \sqrt{\frac{K_{a1}}{c_{HA}}}$. Так как концентрация кислот высока, содержанием ионов S^{2-}, CO_3^{2-} и OH^- можно пренебречь. Тогда уравнение электронейтральности принимает вид:

$$[H^+] = [HS^-] + [HCO_3^-] = \frac{K_{a1}^{H_2S} \cdot [H_2S]}{[H^+]} + \frac{K_{a1}^{H_2CO_3} \cdot [H_2CO_3]}{[H^+]}$$

Так как степень диссоциации мала, то $[H_2S] \approx c_{H_2S}$, $[H_2CO_3] \approx c_{H_2CO_3}$

$$[H^+] = \frac{K_{a1}^{H_2S} \cdot c_{H_2S}}{[H^+]} + \frac{K_{a1}^{H_2CO_3} \cdot c_{H_2CO_3}}{[H^+]}$$

$$\blacksquare\ [H^+] = \sqrt{K_{a1}^{H_2S} \cdot c_{H_2S} + K_{a1}^{H_2CO_3} \cdot c_{H_2CO_3}}$$

(1 балл за вывод, 1 балл за правильный выбор, **всего 2 балла**)

I-5.4. Определение разумно начать со смеси **V**, так как при ее пропускании через воду образуется раствор, pH которого не зависит от соотношения кислых газов в смеси. Таким образом, кислоты **B** и **D** должны быть уравнены по силе в воде (нивелирующий эффект растворителя). Так как молярная масса кислоты **B** выше, то **B** – HBr, **D** – HCl. Описание «при пропускании 0.1 моль смеси **III** (10% **D**, 90% **F**) через 5 л дистиллированной воды образуется раствор, имеющий pH 2.4» указывает на раствор смеси сильной кислоты **D** (HCl) и слабой **F**. Так как слабая кислота в смеси с сильной, то вследствие подавления диссоциации первой можно считать двухосновные кислоты одноосновными (пренебрежение A^{2-} в уравнении электронейтральности):

$$[H^+] = [Cl^-] + [A^-] = [Cl^-] + c_{\mathbf{F}} \cdot \frac{K_{a1}^{\mathbf{F}}}{K_{a1}^{\mathbf{F}} + [H^+]}$$

$$10^{-2.4} = \frac{0.1 \cdot 0.1}{5} + \frac{0.1 \cdot 0.9}{5} \cdot \frac{K_{a1}^{\mathbf{F}}}{K_{a1}^{\mathbf{F}} + 10^{-2.4}}$$

$K_{a1}^{\mathbf{F}} \approx 5 \cdot 10^{-4}$, $pK_{a1}^{\mathbf{F}} \approx 3.3$, что ближе всего к значению pK_{a1}^{HF} (3.17). Тогда **F** – HF.

Известно, что для полной нейтрализации 0.2 моль кислых газов из смеси **II** необходимо 0.34 моль NaOH. Так как в смеси содержится $0.2 \cdot 0.3 = 0.06$ моль **F** (HF), то на нейтрализацию газа **A** остается $0.34 - 0.06 = 0.28$ моль NaOH. Количество вещества $n(\mathbf{A}) = 0.2 \cdot 0.7 = 0.14$ моль, то есть газ **A** при растворении в воде образует двухосновную кислоту.

При пропускании 0.1 моль смеси **IV** через 2 л 0.06 М раствора NaOH образуется раствор, имеющий pH 10.4, причем **A** – двухосновная кислота. Тогда газ **E** может быть либо одноосновной, либо также двухосновной кислотой. Рассмотрим варианты газа **A**. Если **A** – H_2S, то при pH 10.4 в растворе содержится почти 100% иона HS^- относительно общей концентрации серы. Тогда, пренебрегая $[H^+]$, $[S^{2-}]$ и $[OH^-]$:

$$[Na^+] = [HS^-] + \cdots$$

$$0.06 = \frac{0.1 \cdot 0.4}{2} + \cdots$$

$$0.04 = \cdots$$

В правой части уравнения электронейтральности не хватает $[HA^-]$ и $[A^{2-}]$, если **E** – двухосновная кислота и только $[A^-]$, если **E** – одноосновная кислота. Общая концентрация кислоты **E** в растворе должна быть $0.1 \cdot 0.6 = 0.03$ моль/л. Сумма равновесных концентраций анионов, умноженных на модуль их заряда, равна 0.04, значит **E** – двухосновная кислота. Таким образом, имеем дело с парой $[A^{2-}]/[HA^-]$:

$$\begin{cases} 0.04 = [HA^-] + 2[A^{2-}] \\ 0.03 = [HA^-] + [A^{2-}] \text{ (материальный баланс)} \end{cases} \quad \begin{cases} [HA^-] = 0.02 \text{ M} \\ [A^{2-}] = 0.01 \text{ M} \end{cases}$$

По уравнению Гендерсона–Гассельбаха: $pK_a = \text{pH} - \lg\frac{0.01}{0.02} \approx 11$, подходящей кислоты нет.

Если **A** – газ, образованный другой двухосновной кислотой, например **A** – CO_2, тогда при pH 10.4 в растворе угольной кислоты имеется 54% CO_3^{2-} и 46% HCO_3^-. Используем уравнение нейтральности аналогично случаю с H_2S:

$$[Na^+] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + \cdots$$

$$0.06 = \frac{0.1 \cdot 0.4}{2} \cdot 0.46 + 2 \cdot \frac{0.1 \cdot 0.4}{2} \cdot 0.54 + \cdots$$

$$0.0292 = \cdots$$

Из уравнения электронейтральности видно, что для кислоты **E** общей концентрации $0.1 \cdot 0.6 = 0.03$ моль/л сумма равновесных концентраций анионов, умноженных на модуль их заряда, равна 0.0292, значит **E** – одноосновная кислота, содержащая нейтральную форму в растворе при pH 10.4. Таким образом, имеем дело с парой $[A^-]/[HA]$:

$$\begin{cases} 0.0292 = [A^-] \\ 0.03 = [HA] + [A^-] \text{ (материальный баланс)} \end{cases} \quad \begin{cases} [HA] = 8 \cdot 10^{-4} \text{ M} \\ [A^-] = 0.0292 \text{ M} \end{cases}$$

По уравнению Гендерсона–Гассельбаха: $pK_a = \text{pH} - \lg\frac{0.0292}{8 \cdot 10^{-4}} \approx 9$ (HCN)

Таким образом, **A** – CO_2, **E** – HCN.

Рассмотрим смесь **I**, при пропускании 0.3 моль которой через 1 л дистиллированной воды образуется раствор, имеющий pH 3.7. Нам уже известно, что **A** – CO_2, **E** – HCN. **C** не может образовывать сильную кислоту, так как HCl и HBr – это газы **D** и **B**. Таким образом, мы имеем смесь трех слабых кислот, и можем оценить $[H^+]$ по формуле для смеси слабых кислот, аналогичной п. **I-5-3**.

$$[H^+] = \sqrt{K_{a1}^{HCN} \cdot c_{HCN} + K_{a1}^{H_2CO_3} \cdot c_{H_2CO_3} + K_{a1}^{C} \cdot c_C}.$$

Тогда

$$10^{-3.7} = \sqrt{10^{-9.1} \cdot 0.3 \cdot 0.5 + 10^{-6.35} \cdot 0.3 \cdot 0.2 + K_{a1}^{C} \cdot 0.3 \cdot 0.3},$$

откуда $K_{a1}^{C} \approx 1.4 \cdot 10^{-7}, pK_{a1}^{C} \approx 7$ (H_2S).

Окончательно: **A** – CO_2, **B** – HBr, **C** – H_2S, **D** – HCl, **E** – HCN, **F** – HF.

(по 1 баллу за каждый верное соотнесение с обоснованием; **всего 6 баллов**)

Задача I-6 (автор Карпушкин Е.А.)

I-6.1. Масса 62 неполярных фрагментов (лодецильные группы) составляет $62 \cdot 169.32 / 6.02 \cdot 10^{23} = 1.744 \cdot 10^{-20}$ г, то есть объем углеводородного ядра мицеллы $1.744 \cdot 10^{-20} / 0.8 = 2.18 \cdot 10^{-20}$ см^3 (21.8 нм^3). Радиус такого ядра $\sqrt[3]{\frac{3 \cdot 21.8}{4 \cdot 3.14}} = 1.733$ нм, а

площадь поверхности $4 \cdot 3.14 \cdot 1.733^2 = 37.72$ нм^2. Тогда на каждую полярную группу SDS приходится $37.72 / 62 \approx 0.61$ нм^2.
(**всего 1.5 балла**; штраф 0.5 балла за учет всей массы SDS вместо $C_{12}H_{25}$)

I-6.2. $\ln(c_{cr}) = -38.19 + 0.0561 \cdot (25 + 273.15) + 4967 / (25 + 273.15) = -4.804$ или $c_{cr} = 8.19 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Количество воды в 1 л раствора: $(1000 - 8.19 \cdot 10^{-3} \cdot 288.42) / 18.02 - 8.19 \cdot 10^{-3} = 55.35$ моль. Мольная доля SDS в растворе равна $8.19 \cdot 10^{-3} / (55.35 + 8.19 \cdot 10^{-3}) = 1.479 \cdot 10^{-4}$.
(0.25 балла за расчет c_{cr}, 0.75 балла за перевод в мольные доли; **всего 1 балл**)

I-6.3. Подстановка выражения для $\ln(c_{cr})$ в уравнение для $\Delta_{mic}G^\circ$ дает $\Delta_{mic}G^\circ = RT(2 - \alpha) \cdot (C_1 + C_2T + C_3/T - \ln(55.36))$. Слагаемое $\ln(55.36)$ необходимо для перевода c_{cr} из моль/л в мольные доли: так как зависимостью плотности раствора от температуры пренебрегаем, а $c_{cr} << 55.36$ моль/л, мольная доля SDS с отличной точностью равна $c_{cr}/55.36$ во всем интервале $T = 5$–75°C. Множитель $(2 - \alpha)$ определим из известного значения $\Delta_{mic}G^\circ$ при 25°C: $(2 - \alpha) = 1.696$. Отметим, что SDS в составе мицелл (в отличие от мономерной формы) является сравнительно слабым электролитом – лишь 30% его сульфатных групп диссоциированы. После подстановки числовых значений и упрощения выражения получим:

$$\Delta_{mic}G^\circ = 0.791T^2 - 595.2T + 70050.$$

По уравнению Гиббса–Гельмгольца

$$\Delta_{mic}H^\circ = -T^2 \frac{d\left(\frac{\Delta_{mic}G^\circ}{T}\right)}{dT} = -0.791T^2 + 70050$$

и

$$T\Delta_{mic}S^\circ = \Delta_{mic}H^\circ - \Delta_{mic}G^\circ = -1.582T^2 + 595.2T,$$

то есть

$$\Delta_{mic}S^\circ = -1.582T + 595.2.$$

Возможен альтернативный расчет, приводящий к тем же выражениям:

$$\Delta_{mic}S^\circ = -\frac{d\Delta_{mic}G^\circ}{dT}; \Delta_{mic}H^\circ = \Delta_{mic}G^\circ + T\Delta_{mic}S^\circ.$$

(1 балл за $\Delta_{mic}G^\circ$, по 0.5 балла за $\Delta_{mic}H^\circ$ и $\Delta_{mic}S^\circ$; **всего 2 балла**)

I-6.4. Производная $\frac{d\Delta_{mic}G^\circ}{dT} = 1.582T - 595.2$ обращается в ноль при $T = 373.2$ K, то есть на интервале $T \in (278.15\text{ K}, 348.15\text{ K})$ функция $\Delta_{mic}G^\circ(T)$ монотонно убывает (об этом свидетельствует знак производной). Таким образом, $\Delta_{mic}G^\circ$ минимальна (мицеллообразование наиболее термодинамически выгодно) при $T = 348.15\text{ K} \approx 75$°C.
Линейная функция $\Delta_{mic}S^\circ$ принимает положительные значения на концах рассматриваемого температурного интервала, таким образом, мицеллообразование энтропийно выгодно во всем интервале $T \in (5$°C, 75°C).
Функция $\Delta_{mic}H^\circ$ при $T > 0$ убывает и проходит через ноль при $T \approx 297.6$ K (24.4°C), то есть мицеллообразование энтальпийно выгодно при $T \in (25$°C, 75°C).
Температура, при которой энтропийный вклад преобладает, задается неравенством $|T\Delta_{mic}S^\circ| > |\Delta_{mic}H^\circ|$, раскрывающимся в совокупность

$$\begin{bmatrix} T\Delta_{mic}S^\circ > \Delta_{mic}H^\circ, \Delta_{mic}H^\circ > 0 \\ T\Delta_{mic}S^\circ > -\Delta_{mic}H^\circ, \Delta_{mic}H^\circ < 0 \end{bmatrix}$$

или

$$\begin{bmatrix} -0.791T^2 + 595.2T - 70050 > 0, \text{при } 278.15 < T < 297.6 \\ -2.373T^2 + 595.2T + 70050 > 0, \text{при } 297.6 < T < 348.15 \end{bmatrix}.$$

Первое неравенство имеет решение $T \in (146.0, 606.0)$, или с учетом ограничения на температуру $T \in (278.15\ \text{K}, 297.6\ \text{K})$. Этот результат можно было получить и из физико-химических соображений: если $\Delta_{mic}G° < 0$, то никакое положительное значение $\Delta_{mic}H°$ не может превзойти $|T\Delta_{mic}S°|$.
Второе неравенство имеет решение $T \in (-87.3, 338.1)$, или с учетом ограничения на температуру $T \in (297.6\ \text{K}, 338.1\ \text{K})$. Объединяя решения, получаем окончательно $T \in (278.15\ \text{K}, 338.1\ \text{K})$ или $T \in (5°\text{C}, 65°\text{C})$.
(по 0.5 балла за a,b), по 1 баллу за c,d); **всего 3 балла**; другие решения неравенств, приводящие к верному результату, дают полный балл)

I-6.5. Концентрацию красителя в мицеллярном растворе SDS можно определить по уравнению Бугера–Ламберта–Бера: $0.487 / (11000 \cdot 5) = 8.85 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Так как исходный раствор красителя был разбавлен в $501 / 1 = 501$ раз, следовательно, его концентрация $4.44 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
При увеличении радиуса мицеллы с 1.733 нм (см. **I-6.1**) до $1.733 \cdot 1.05 = 1.82$ нм объем каждой мицеллы увеличился на $\frac{4}{3}\pi \cdot (1.82^3 - 1.733^3) = 3.45\ \text{нм}^3 = 3.45 \cdot 10^{-21}$ мл.
Так как при этом было солюбилизировано 1 мл раствора красителя, в исходном растворе SDS имелось $1 / (3.45 \cdot 10^{-21}) / 6.02 \cdot 10^{23} = 4.815 \cdot 10^{-4}$ моль мицелл (0.0299 моль SDS с учетом $n = 62$), следовательно, его концентрация $0.0299 / 0.5 = 0.0597$ моль/л.
В 5 мл исходного раствора содержится $0.005 \cdot 4.44 \cdot 10^{-3} = 2.22 \cdot 10^{-5}$ моль красителя, следовательно, для его солюбилизации в количестве 1 молекула на мицеллу (на 62 молекулы SDS) необходимо $1.38 \cdot 10^{-3}$ моль SDS или 23.1 мл исходного раствора.
(по 1 баллу за a,b), 0.5 балла за c); **всего 2.5 балла**)

Задача I-7 (автор Трушков И.В.)

I-7.1. **C** изоэлектронно катиону в соли **G**. **C** получено из **A** и бромистого метилена, а катион в **G** – реакцией **A** с хлором, далее снова с **A** и гидроксиламином (или его гидрохлоридом). Можно предположить, что **C** представляет собой молекулу, в которой два фрагмента **A** соединены атомом углерода из бромистого метилена, возможно, содержащим также один или два атома водорода. Катион в **G** имеет аналогичное строение, но вместо атома углерода содержит положительно заряженный атом азота (из гидроксиламина). Тогда число электронов в **C** и в катионе в **G** будет одинаковым. Иначе говоря, **C** содержит атом углерода и некий остаток, образованный n атомами углерода и пока неизвестными другими атомами, а **G** – тот же остаток, атом азота и противоион – хлорид (с учетом использованных для получения **G** реагентов других вариантов противоиона просто нет). Тогда молекулярная масса **C** равна $12.01 \cdot (n + 1) + X$ (X – масса всех остальных атомов), а молекулярная масса **G** равна $12.01n + 14.01 + 35.45 + X$. Получаем два уравнения:

$$12.01 \cdot (n + 1) = 0.8282 \cdot (12.01n + 12.01 + X),$$
$$12.01n = 0.7532 \cdot (12.01n + 14.01 + 35.45 + X).$$

Решая систему уравнений, получим: $n = 36$, $X = 92.2$.
Можно предположить, что 36 атомов углеродов – это 6 фенильных колец C_6H_5. Тогда на атомы водорода приходится 30.24 а.е.м., а на остальные атомы примерно 62 а.е.м. Это два атома фосфора. То есть, мы имеем два фрагмента $P(C_6H_5)_3$. Это и есть исходная молекула **A**. При взаимодействии с метилендибромидом трифенилфосфин образует

соль $Ph_3P^+–CH_2–P^+Ph_3$ (бромид-анионы опущены) (**B**), обработка которой основанием дает **C**, имеющую формулу $Ph_3P=C=PPh_3$. Поскольку на внешней электронной оболочке атома фосфора не должно быть более 8 электронов, эту молекулу надо описывать как двойной илид ($Ph_3P^+–C^{2-}–P^+Ph_3$). В качестве правильного ответа принимаются обе формы. Если для кумуленов валентный угол P–C–P для трех центральных атомов должен быть равен 180°, то в илиде отталкивание электронов на атоме углерода приводит к значительному изгибанию молекулы. Экспериментальное значение этого угла составляет чуть более 130°.

При взаимодействии с карбонильными соединениями илиды фосфора вступают в реакцию Виттига:

$$Ph_3P^+–CHR^- + R'CHO \rightarrow RCH=CHR' + Ph_3PO.$$

При взаимодействии **C** с избытком ацетона будут протекать две последовательные реакции Виттига:

$$Ph_3P^+–C^{2-}–P^+Ph_3 + Me_2C=O \rightarrow Me_2C=C=CMe_2 + 2Ph_3PO.$$

Таким образом, **F** – 2,4-диметилпента-2,3-диен. Это типичный кумулен, в котором угол между тремя центральными атомами C близок к 180°, намного больше, чем в двойном илиде.

Наконец, соединение **D**. Можно предположить, что протон из молекулы воды должен присоединяться к несущему отрицательный заряд центральному атому углерода, а атом кислорода, имеющий неподеленные пары электронов, будет атаковать положительно заряженный атом фосфора. Для образования стабильного продукта эта реакция сопровождается отщеплением какой-то молекулы. Каждый из атомов фосфора был связан с тремя фенильными группами. Логично предположить, что отщепляется молекула бензола (**E**). Тогда **D** – $Ph_3P^+–CH^-–P(O)Ph_2$. Содержание углерода в этой молекуле соответствует условию задачи.

(по 0.5 балла за каждую структуру; **всего 3 балла**.)

I-7.2. Катион соли **G** изоэлектронен **C**, то есть вместо центрального атома углерода **G** содержит положительно заряженный атом азота. Как и в случае **C**, правильнее рассматривать **G** как имидную частицу, $Ph_3P^+–N^-–P^+Ph_3$. При таком написании вместо C^{2-} центральным атомов в катионе является N^-. **G** образуется в результате взаимодействия трифенилфосфина с хлором. Можно предположить, что при этом образуется соединение $Ph_3P·Cl_2$ (соединение **H**). Эту молекулу можно написать либо как соединение, имеющую форму тригональной бипирамиды, либо в виде «солевого» варианта: $Ph_3PCl^+Cl^-$. Взаимодействие с гидроксиламином и второй молекулой трифенилфосфина даст $[Ph_3P^+–N^-–P^+Ph_3]Cl^-$. Действительно, содержание углерода в этой соли составляет 75.32%, что соответствует условию задачи. Для определения противоиона в **G** можно пойти и по другому пути: молекулярная масса 36 атомов углерода составляет 75.32% от молекулярной массы всей соли. $(36 \cdot 12.01) / 0.7532 = 574$. Тогда масса аниона равна:

$574 - (36 \cdot 12.01) - 14.01 - (2 \cdot 30.97) - (30 \cdot 1.008) \approx 35.45$. Это хлорид-ион.

Поскольку **J** отличается от **G** природой центрального атома, его можно описать как $(Ph_3P)_2YCl$. Молекулярная масса **J** равна $(36 \cdot 12.01) / 0.5712 = 756.9$. Из этой массы на атом **Y** приходится 197 а.е.м. Это золото. Поскольку раствор **J** не проводит электрический ток, мы имеем молекулу, в которой атом хлора ковалентно связан с атомом золота. В первом приближении, эту молекулу можно описать как имеющую тригонально-планарную координацию заместителей при центральном атоме. Отсюда можно сделать вывод, что катион **I** это $Ph_3P–Au^+–PPh_3$, в котором валентный угол

P–Au–P равен примерно 180° в соединениях с некоординирующими противоионами (PF_6^-, ClO_4^- и т.п.).

В растворе существует равновесие $2\mathbf{J} \rightleftarrows \mathbf{K} + \mathbf{L}$, при этом нагревание **L** с избытком трифенилфосфина приводит, после полного удаления растворителя, к образованию **J**. Отсюда можно сделать вывод, что **L** имеет формулу $(Ph_3P)AuCl$. Тогда **K** описывается формулой $(Ph_3P)_3AuCl$.

(по 1 баллу за соединение; **всего 6 баллов**).

I-7.3. **M** образуется при нагревании **A** с **L** в бензоле. Поскольку это кристаллическое вещество, содержащее несколько больше углерода, чем **J**, можно предположить, что это сольват **J**, содержащий некоторое количество бензола. Пусть на 1 молекулу **J** приходится z молекул бензола. Тогда **M** содержит $(36 + 6z)$ атомов углерода, а молекулярная масса **M** равна $756.9 + 78.108z$. Зная содержание углерода в **M** (0.5885), получаем, что $z = 0.5$. Следовательно, формула **M** – $(Ph_3P)_2AuCl \cdot 0.5C_6H_6$ ($C_{39}H_{33}AuClP_2$).

(**всего 1 балл**)

Задача I-8 (автор Радулович Н.)

I-8.1. По условию масса полученных кристаллов NgF_4 (1.15 г) составляет 96.72% от теоретического возможного, поэтому теоретический выход равен 1.1890 г. Исходя из указанного объема газа, предлагаемой стехиометрии и условий, количество NgF_4 составляет

$$n(\mathrm{Ng}) = (1/3 \cdot 500 \cdot 10^{-3}\ \text{дм}^3) / (22.4\ \text{моль}\cdot\text{дм}^{-3}) = 7.4405 \cdot 10^{-3}\ \text{моль}.$$

Количество F_2 составляет $2 \cdot 7.4405 \cdot 10^{-3} = 1.4881 \cdot 10^{-2}$ моль и относительная атомная масса Ng $A_r = (1.1890\ \text{г} - 1.4881 \cdot 10^{-2} \cdot 38\ \text{г}\cdot\text{моль}^{-1}) / 7.4405 \cdot 10^{-3}\ \text{моль} = 83.80\ \text{г}\cdot\text{моль}^{-1}$, что соответствует криптону, Kr.

(одна ошибка в расчете −0.25 балла; **всего 0.5 балла**)

I-8.2. Давление паров над твердым Kr при 84 K составляет 0.61 мм рт.ст. Общее начальное давление в системе составляло 12 мм рт.ст., а давление фтора в газовой фазе (12 − 0.61) мм рт.ст. или 11.39 мм рт.ст. / 760 мм рт.ст. · $1.01325 \cdot 10^5$ Па = 1518.5 Па; оставшийся фтор находился в конденсированном состоянии. Используя уравнение состояния идеального газа при данной температуре и общем объеме 650 $см^3$, можно рассчитать, что в газовой фазе содержится $1.4133 \cdot 10^{-3}$ моль F_2. Так как общее количество F_2 $1.4881 \cdot 10^{-2}$ моль (см. **I-8.1**), доля фтора, присутствующего в газовой фазе, от общего количества $1.4133 \cdot 10^{-3} / 1.4881 \cdot 10^{-2} = 9.50$ %. Мольное соотношение в газовой фазе пропорционально соотношению парциальных давлений, следовательно, 0.61 мм рт.ст. (Kr) : 11.39 мм рт.ст. (F_2) = 1 : 18.67.

(расчет доли фтора 1 балл, за расчет мольного соотношения 0.25 баллов, одна ошибка в расчете −0.25 балла, больше одной ошибки: 0 баллов за расчет; **всего 1.25 балла**)

I-8.3. Протекающие реакции: $Kr + F_2 \rightarrow KrF_2$; $3KrF_2 + SiO_2 \rightarrow 3Kr + SiF_4 + O_2F_2$

(реакция образования KrF_2 0.25 балла, реакция с оксидом кремния 0.75 балла, если реакция не уравнена −0.25 балла, пропущенный реагент: 0 баллов; **всего 1 балл**)

I-8.4. Масса смеси KrF_2, SiF_4 и O_2F_2 равна массе KrF_4, ожидаемой при количественном выходе. Из-за того, что Kr регенерируется в реакции со стеклом (SiO_2), он фактически играет дополнительную роль рециркулируемого реагента в указанных условиях. Максимальная массовая доля KrF_2 соответствует смеси, в которой Kr полностью

превратился в KrF_2, а остаток представляет собой SiF_4 и O_2F_2. Исходя из реакции KrF_2 с диоксидом кремния, можно сделать вывод, что на 1 моль прореагировавшего KrF_2 образуется эквимолярная смесь SiF_4 и O_2F_2 общей массой $1/3 \cdot M(SiF_4) + 1/3 \cdot M(O_2F_2) = 1/3 \cdot 104.09 + 1/3 \cdot 70 = 58.03$ г. Так как 1 моль Kr может образовать 121.8 г KrF_2, масса образовавшейся смеси будет равна $121.8 + 58.03 = 179.83$ г, что на 20.03 г больше, чем ожидается для количественного выхода KrF_4 (159.8 г). Таким образом, избыток может быть потерян в результате сублимации как SiF_4, так и O_2F_2. Максимальная массовая доля KrF_2 составит: $121.8 / 159.8 = 76.22\%$.

Если предположить, что часть Kr не входит в состав KrF_2 и общая масса KrF_2, SiF_4 и O_2F_2 равна 159.8 г, то необходимо учитывать распределение общего количества присутствующего фтора. Если x моль из исходных 2 моль F_2 входят в состав SiF_4 и O_2F_2, то полученная смесь будет состоять из $x \cdot 58.03$ г (SiF_4 и O_2F_2) и $(2 - x) \cdot 121.8$ г (KrF_2), а общая масса составит 159.8 г. Решая это уравнение, получаем $x = 1.3141$ моль F_2, следовательно, 0.6859 моль KrF_2 (83.54 г). Таким образом, минимальная массовая доля KrF_2 составляет $83.54 / 159.8 = 52.28\%$.

(Если использовать значение $A_r(Ng) = 107.5$, то диапазон значений массовой доли составит от 61.13% до 79.29%)

(расчет максимальной массовой доли 1 балл, расчет минимальной массовой доли 2 балла, за одну ошибку в расчетах −0.5 балла, больше одной ошибки в расчете одной и той же массовой доли: 0 баллов за расчет; **всего 3 балла**)

I-8.5. Схема реакции: $(n + 1)\ KrF_2 + 2Au \rightarrow 2[KrF][AuF_n] + (n - 1)Kr$

$[KrF][AuF_n] \rightarrow AuF_{n-1} + Kr + F_2$ (при умеренном нагревании)

Из стехиометрии реакций следует, что $(n + 1)$ моль F содержится в исходном KrF_2, $(n - 1)$ моль F включено в образующийся AuF_{n-1}. Максимальная мольная доля F, содержащегося в KrF_2 и перешедшего в конечный фторид золота, составляет $0.7143 = (n - 1) / (n + 1)$, т.е. $n = 6$, что соответствует AuF_5. Следовательно, степень окисления золота равна +5.

(правильные реакции 0.5 балла; **всего 0.75 балла**)

I-8.6. Из условия задачи известны параметры элементарной ячейки: $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90°$. Используя данные о межатомных расстояниях, можно рассчитать диагональ квадратной грани – ее длина равна сумме удвоенной длине связи Kr–F и расстояния между атомами фтора соседних молекул: $2 \cdot 1.89 + 2.71 = 6.49$ Å, таким образом параметр ячейки (сторона квадратной грани) $a = {}^{6.49}/_{\sqrt{2}} = 4.589$ Å. Можно найти значение c, которое равно удвоенной высоте треугольника, образованного атомом Kr, находящимся в центре ячейки, и двумя равноудаленными атомами фтора, используя уравнение для прямоугольных треугольников: $c = 2 \cdot \sqrt{3.21^2 - \left({}^{2.71}/_{2}\right)^2} = 5.82$ Å. Следовательно, объем элементарной ячейки ($\alpha = \beta = \gamma = 90°$) равен $V = a \cdot b \cdot c = a^2 \cdot c = 4.589^2 \cdot 5.82 = 122.56$ Å^3 $= 1.2256 \cdot 10^{-22}$ см^3. На элементарную ячейку приходится $8 \cdot 1/8Kr + 1Kr + 4 \cdot 1/2F + 2F = 2Kr + 4F$ атомов, т.е. 2 формульные единицы KrF_2, масса которых равна $(2 \cdot 83.80 + 4 \cdot 19) \cdot 1.6605 \cdot 10^{-24} = 4.0450 \cdot 10^{-22}$ г. Тогда $\rho(KrF_2) = 3.3004$ г·см$^{-3}$.

(Если используется $A_r(Ng) = 107.5$, то $\rho(NgF_2) = 3.9426$ г·см$^{-3}$.)

(расчет параметра ячейки *a* 0.5 балла, расчет параметра ячейки *c* 1 балл, расчет объема элементарной ячейки 0.25 балла, расчет числа формульных единиц 0.5 балла, расчет плотности 0.25 балла, **всего 2.5 балла**)

I-8.7. Катион содержит только атомы Kr и F, а в спектре ^{19}F ЯМР присутствуют только два резонансных сигнала: один дублет и один триплет. Оба сигнала возникают из-за взаимного спин-спинового взаимодействия между двумя наборами ядер фтора, что следует из одинакового значения константы взаимодействия. Поскольку спины ядер криптона не следует принимать во внимание, необходимо учитывать только взаимодействие ^{19}F–^{19}F (у которых спин ядра $I = ½$, и они ведут себя как ядра ^{1}H). Триплет означает, что одно ядро фтора взаимодействует с двумя эквивалентными ядрами фтора. Дублет означает, что другой набор ядер фтора взаимодействует с одним эквивалентным ядром фтора. Следовательно, простейшее расположение атомов фтора, соответствующее спектру, выглядит так: два эквивалентных атома F и один атом F другого типа. Таким образом, катион должен содержать в общей сложности три атома фтора, расположенных как $F_2 + F$. Чтобы соединить эти три атома фтора в катион, содержащий только Kr и F, наиболее правдоподобной формулой является: $[Kr_2F_3]^+$. Это соответствует структуре с двумя эквивалентными концевыми атомами фтора и одним отличающимся мостиковым атомом фтора, поэтому: два эквивалентных концевых атома F взаимодействуют с одним мостиковым атомом F → дублет; мостиковый атом F взаимодействует с двумя эквивалентными концевыми атомами F → триплет. Следовательно, однозарядный катион имеет вид: $[Kr_2F_3]^+$.

(понимание факта, что имеет значение только взаимодействие ^{19}F–^{19}F 0.25 балла; интерпретация триплета как одного атома F, связанного с двумя эквивалентными ядрами F 0.25 балла; правильная интерпретация дублета как два эквивалентных ядра F, каждое из которых взаимодействует с одним ядром F 0.25 балла; вывод формулы катиона $[Kr_2F_3]^+$ 0.25 балла; **всего 1 балл**)