

## 10 класс

### Задача 1. Хелаты

Некоторые лиганды (называемые полидентатными) способны связываться с комплексообразователем одновременно несколькими своими центрами. В таблице ниже приведены некоторые сведения о комплексных частицах  $K_1$ – $K_5$  с полидентатными лигандами  $L1$ – $L5$  ( $3d$ -металлы  $M$  различны, но в таблице обозначены одним символом).

Комплекс	Формула	Массовая доля $M$ , %	Массовая доля $C$ , %	Массовая доля $N$ , %	Массовая доля $O$ , %
$K_1$	$[M(L1)_3]^{3-}$	17,46	22,53	-	60,02
$K_2$	$[M(L2)_3]^{2+}$	24,56	30,15	35,16	-
$K_3$	$[M(L3)_2]^{2-}$	19,96	29,34	8,55	39,08
$K_4$	$[M(L4)_3]^-$	?	32,98	?	29,28
$K_5$	$[M(L5)_3]$	?	26,28	15,33	?

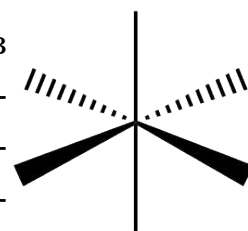
Дополнительно известно, что лиганды  $L4$  и  $L5$  относятся к одному классу органических соединений. Водные растворы, содержащие  $K_2$ , окрашены в синий цвет. Комплексообразователь в  $K_4$  имеет электронную конфигурацию  $d^9$ , а для исходного атома металла в случае  $K_5$  имеет место «провал» электрона.

1. Пользуясь данными таблицы установите формулы комплексных частиц  $K_1$ – $K_5$ , указав комплексообразователь и брутто-формулу лиганда. Ответ подтвердите расчетами. Для  $K_1$ – $K_3$  укажите степень окисления центрального иона.

2. Приведите структуры лигандов  $L1$ – $L5$ , если дополнительно известно, что координирующимися группами в них могут быть карбокси-группы и/или атомы азота, а при связывании с комплексообразователем могут образовываться только пятичленные хелатные циклы.

Нередко хелатные комплексы могут существовать в виде нескольких изомеров. Так, например,  $K_2$  существует в виде двух изомеров, а  $K_3$  – в виде четырех.

3. Приведите структуры обоих изомеров  $K_2$  и любого из изомеров  $K_3$ , учитывая, что комплексообразователь имеет октаэдрическое окружение. *Примечание:* октаэдр следует изображать в соответствии с приведенным рисунком, обозначая бли-



жайшие координационные связи жирными треугольниками, а отдаленные – пунктиром.

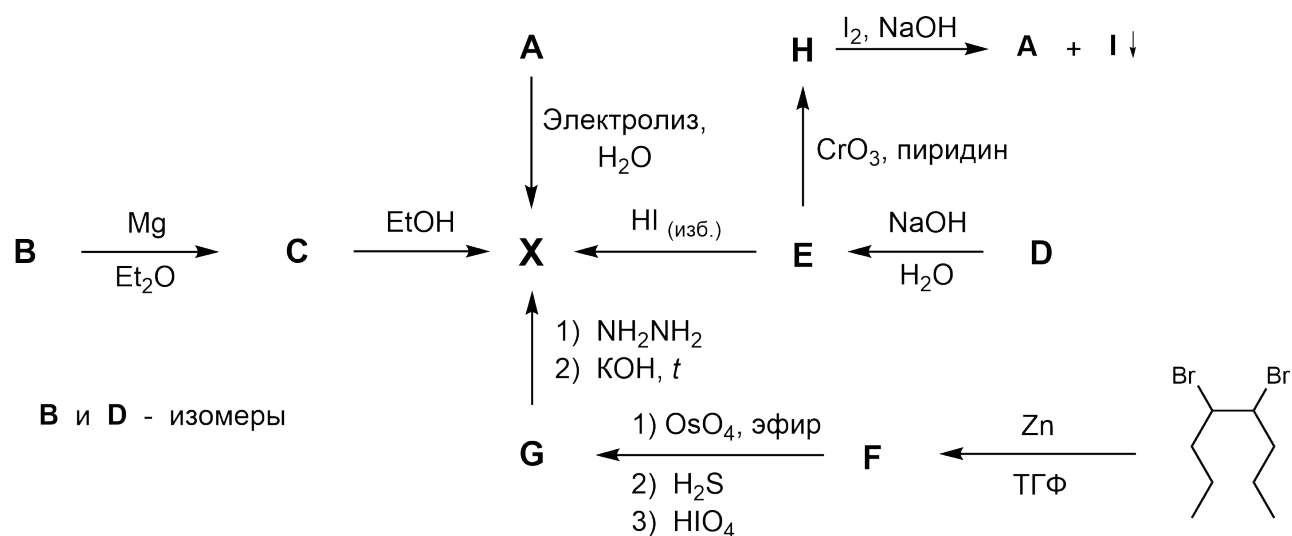
Не всегда в случае полидентатных лигандов координация осуществляется через карбокси-группы или атомы азота. Так, например, лиганд **L6**, содержащий 31,96% кислорода по массе и не содержащий в своем составе азота, в нейтральной форме практически не участвует в комплексообразовании. Однако при воздействии основания он образует депротонированную форму, которая способна к бидентатной координации.

4. Приведите структурные формулы лиганда **L6** и его депротонированной формы, если дополнительно известно, что обе формы лиганда содержат три типа атомов углерода, а молярная масса **L6** не превышает 140 г/моль.

### Задача 2. Странная задача...

Всем известно, что некоторые химические элементы названы в честь разных стран. Например, Ru – в честь России, Po – Польши, Am – Америки и т.д. А знаете ли вы, что и некоторые вещества имеют созвучные, а иногда и идентичные странам названия? С первым из них (вещество **X**) многие из вас познакомились во время изучения школьного курса органической химии. Оно имеет в своем составе лишь углерод и водород, его плотность по азоту примерно равна 2,07, а еще такое же название имеет небольшое государство в Южной Азии.

Вещество **X** гораздо проще добыть из природных источников, но это не исключает возможности его синтетического получения:

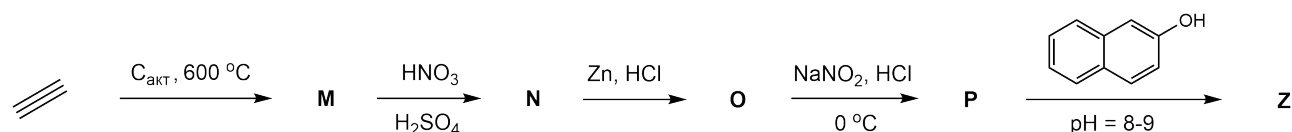


Переключимся на африканский континент: где-то в восточной части можно обнаружить страну, название которой крайне созвучно, но не идентично названию соединения **Y**, открытому еще в 19 веке, а ныне известному как подсла-

стителю E968. Это вещество можно получить синтетическим путем из соединения **X** в несколько стадий:



Органическое соединение **Z** имеет название, идентичное названию другого государства. Оно отличается лишь двумя буквами от названия вещества **X**. Такое же наименование имеет целое семейство красителей, в названиях которых добавляются цифры или обозначения их цвета (I, II, III, IV, красный, черный и т.д.). Синтез одного из них представлен ниже:



1. Определите вещество **X**, ответ подтвердите расчетами.
2. Расшифруйте цепочки превращений и приведите структурные формулы соединений **A–P**, **Y** и **Z**.
3. Напишите названия веществ **X**, **Y**, **Z** или названия упомянутых стран.
4. Отметьте знаком \* хиральные центры в молекуле **Y** и определите количество возможных **оптически активных** изомеров.

### Задача 3. Распутать нейросети

В далёкой галактике юный химик-гуманоид Умар очнулся на борту космического корабля. Прогуливаясь по коридорам, в одной из комнат он увидел герметичный шкаф со стеклянным окошком. Он сразу понял, что он предназначен для создания инертной атмосферы. Через стекло он увидел, что внутри стояли три колбы. В первой колбе был бледно-зелёный раствор, во второй – жёлто-зелёный, а третий раствор не был окрашен.

Умар решил определить состав растворов. Только вот беда – на корабле не было каких-либо реактивов, правда, были две местные нейросети, к которым у него был доступ. Первая совсем не знала химию, а вторая – физику. Поэтому когда Умар спрашивал, что произойдёт в той или иной реакции, первая нейросеть отвечала, как изменяются электронные конфигурации атомов в ОВР (если таковая протекала; электронные конфигурации она определяла только на основании степени окисления элемента в соединении), а вторая называла видимый признак реакции, однако ошибалась либо в цвете выделяемого вещества, либо в его агрегатном состоянии (причём никогда не ошибаясь сразу и в цвете, и в агрегатном состоянии). Итак, диалог человека с компьютером выглядел так:

- Что произойдёт при смешении растворов 1 и 3?
- $4s^03d^6 \rightarrow 4s^03d^5$ ;  $2s^22p^5 \rightarrow 2s^22p^6$ .
- Выделится белый осадок и бурый газ.
- Что произойдёт при смешении растворов 2 и 3?
- $6s^04f^7 \rightarrow 6s^04f^6$ ;  $2s^22p^5 \rightarrow 2s^22p^6$ .
- Выделится белый газ.
- Что произойдёт при добавлении сульфида калия к раствору 3?
- $2s^22p^5 \rightarrow 2s^22p^6$ ;  $3s^23p^6 \rightarrow 3s^23p^4$ .
- Выделится синий осадок.
- Что произойдёт при добавлении щёлочи к раствору 1?
- Нет изменений в конфигурациях атомов.
- Выделится зеленоватый газ и бесцветный осадок.
- А если на раствор 1 подействовать хлоридом бария?
- Нет изменения в конфигурациях атомов.
- Выделится желтый осадок.
- Что произойдет при добавлении хлорида магния к раствору 3?
- Нет изменения в конфигурациях атомов.
- Выделится красный осадок.
- А что произойдёт при действии на раствор 2 нитрата свинца(II)?
- Нет изменений в конфигурациях атомов.
- Выделяется белый газ, растворимость которого сильно зависит от температуры.

– Ага! – подумал наш учёный, – кажется, я понял, что к чему.

Наконец, Умар спросил, что случится, если раствор 2 вынести из шкафа с инертной атмосферой. Нейросеть I моментально ответила:  $6s^04f^7 \rightarrow 6s^04f^6$ , а нейросеть II отметила выделение бесцветного газа. Умар также догадался, что раствор 3 мог быть получен растворением в чистой воде вещества X, содержащего 1,80% водорода по массе, либо вещества Y, не содержащего водорода.

Любопытный химик очень обрадовался, поблагодарил компьютерных товарищей за помощь и пошёл в свою каюту.

**1.** Определите, какие вещества присутствуют в растворах 1–3, а также состав веществ X и Y.

**2.** Запишите все описанные уравнения реакций (можно в ионном виде).

**3.** При добавлении раствора какого вещества к одному из растворов первая нейросеть могла ответить: « $3d^0 \rightarrow 3d^3$ ,  $2s^22p^5 \rightarrow 2s^22p^6$ ,  $2s^22p^5 \rightarrow 2s^22p^4$ »? Запишите реакции.

#### Задача 4. Упрощать – сложно, усложнять – просто

Сульфид мышьяка(III) встречается в природе в виде минерала, известного человечеству с древности.  $\text{As}_2\text{S}_3$  в кристаллическом состоянии представляет собой слоистую структуру, состоящую из двенадцатичленных циклов. Соседние циклы имеют по 2 общих ребра. Слои не связаны между собой ковалентными связями, кроме того, в структуре отсутствуют неполярные связи.

1. Как называется этот минерал? Как он окрашен?

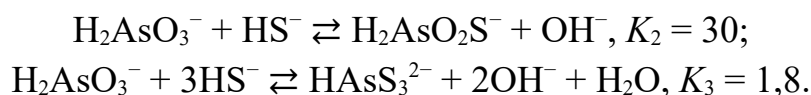
2. Изобразите строение слоя  $\text{As}_2\text{S}_3$ : нарисуйте 2 соседних цикла, покажите также атомы, с которыми соединены эти циклы в соседних циклах. Определите, слоистое имеют плоское или неплоское строение, кратко объясните, почему.

$\text{As}_2\text{S}_3$  ограниченно растворим в щелочных растворах. Его растворение можно описать равновесием:



3. Считая, что в растворе устанавливается только это равновесие, рассчитайте растворимость  $\text{As}_2\text{S}_3$  в растворе при  $\text{pH} = 11,00$  (в г/л).  $\text{pH}$  раствора считайте постоянным. Помните, что твердые вещества и растворитель (вода) не входят в выражение для константы равновесия.

В действительности в растворе устанавливаются и другие равновесия образования тииоарсенитов:



Расчет растворимости, таким образом, усложняется. Однако, при разумных значениях  $\text{pH}$  образованием иона  $\text{HAsS}_3^{2-}$  можно с хорошей точностью пренебречь.

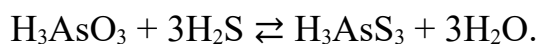
4. Рассчитайте соотношение  $[\text{H}_2\text{AsO}_2\text{S}^-]/[\text{HAsS}_3^{2-}]$  при  $\text{pH} = 11,00$  и концентрации гидросульфид-ионов, полученной в п.3. Сделайте вывод о допустимости пренебрежения образованием тритииоарсенит-ионов.

5. С учетом того, что третье равновесие можно не учитывать, рассчитайте растворимость  $\text{As}_2\text{S}_3$  в воде при постоянном  $\text{pH} = 11,00$  (в г/л) и равновесные концентрации ионов  $\text{H}_2\text{AsO}_2\text{S}^-$ ,  $\text{HAsS}_3^{2-}$  и  $\text{HS}^-$  в растворе. Сделайте разумное допущение (в данном случае оно состоит в том, что второе равновесие **сильно** смещено вправо).

Некоторые экспериментальные данные говорят в пользу того, что при больших концентрациях тииоарсенитов в растворе образуются и другие ионы, например,  $\text{H}_2\text{As}_3\text{S}_6^-$ .

6. Предложите здравую структурную формулу данного аниона.

Тиоарсениты также получают насыщением сероводородом растворов мышьяковистой кислоты. При этом используется реакция:



?7. Рассчитайте константу данного равновесия, если известны первые две константы кислотности  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  ( $10^{-9,17}$ ,  $10^{-14,06}$ ), константа кислотности сероводородной кислоты по первой ступени ( $10^{-6,89}$ ) и первые две константы кислотности  $\text{H}_3\text{AsS}_3$  ( $10^{-2,14}$ ,  $10^{-7,19}$ ).