

## Десятый класс

### Решение задачи 10-1 (автор: Соколов С.Н.)

Определим элементы **X** и **Y** исходя из разности массовых долей серы в сульфидах **A<sub>2</sub>** и **B<sub>2</sub>** одинакового состава. Представим формулы этих веществ в виде **X<sub>2</sub>S<sub>n</sub>** и **Y<sub>2</sub>S<sub>n</sub>**, тогда:

$$\Delta\omega(S) = \left| \frac{n \cdot 32.066}{2M(X) + n \cdot 32.066} - \frac{n \cdot 32.066}{2M(Y) + n \cdot 32.066} \right| = \\ = \frac{2n \cdot 32.066 \cdot |M(Y) - M(X)|}{(2M(X) + n \cdot 32.066) \cdot (2M(Y) + n \cdot 32.066)} = 9.3 \cdot 10^{-4}$$

Такая крайне небольшая разница массовых долей серы в сульфидах с одинаковой формулой возможна при очень близких молярных массах элементов **X** и **Y**  $M(X) \approx M(Y)$ , расположенных в соседних ячейках Периодической системы.

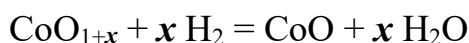
Два соседних элемента, обладающих столь близкими молекулярными массами и одинаковыми степенями окисления в природных сульфидах, могут представлять собой кобальт и никель или пару лантанидов. Однако лантаниды в основном образуют оксидные минералы, в то время как никель и кобальт, напротив, встречаются в мышьяковистых-сернистых рудах. Для никеля характерно образование сульфида в степени окисления +2, тогда это NiS и CoS. Проверим своё предположение путём расчёта массовой доли серы в этих веществах:

$$\omega(S \text{ в } NiS) = \frac{32.066}{58.694 + 32.066} = 0.35330$$

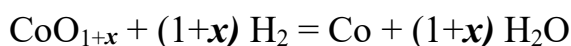
$$\omega(S \text{ в } CoS) = \frac{32.066}{58.933 + 32.066} = 0.35237$$

$$\Delta\omega(S) = 0.35330 - 0.35238 = 0.00093$$

Данная разность массовых долей серы в соединениях соответствует условию задачи, поэтому **X** – Ni, **Y** – Co, **A<sub>2</sub>** – NiS, **B<sub>2</sub>** – CoS. При обжиге сульфида кобальта CoS образуется оксид **B<sub>1</sub>** – CoO<sub>1+x</sub>, состав которого можно определить исходя из потери массы при нагревании оксида в токе водорода. При этом может происходить как частичное (до CoO), так и полное восстановление (до металла):



или



Потеря массы в первом случае:

$$\frac{15.999x}{58.933 + 15.999(1+x)} = 0.2658; x = 1.697$$

во втором:

$$\frac{15.999(1+x)}{58.933 + 15.999(1+x)} = 0.2658; x = 0.334$$

В первом случае степень окисления кобальта в CoO<sub>1+x</sub> больше 4-х, что не имеет смысла. Во втором **B<sub>1</sub>** – Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Таким образом, при обжиге сульфида двухвалентного кобальта образуется смешанный оксид  $\mathbf{B}_1 - \text{Co}_3\text{O}_4$ , тогда оксид никеля  $\mathbf{A}_1$  обладает такими же индексами в формуле:  $\mathbf{A}_1 - \text{Ni}_3\text{O}_4$ .

При окислении сульфида никеля кислородом воздуха при повышенной температуре образуется оксид двухвалентного никеля  $\mathbf{A}_3 - \text{NiO}$ . Его растворение в разбавленной соляной кислоте позволяет получить окрашенный раствор хлорида никеля  $\mathbf{A}_4 - \text{NiCl}_2$ .

Определим молярную массу  $\mathbf{A}_5$  в расчёте на 1 атом никеля:

$$M(\mathbf{A}_5) = \frac{m(\mathbf{A}_5)}{C(\text{Трилон-Б}) \cdot V(\text{Трилон-Б}) \cdot 5} = 91.68 \text{ г/моль}$$

Если вычесть молярную массу никеля:  $91.68 - 58.69 \approx 33 \text{ г/моль}$

Таким образом, окисление  $\text{NiCl}_2$  щелочным раствором гипохлорита натрия приводит к образованию метагидроксида трёхвалентного никеля  $\mathbf{A}_5 - \text{NiOOH}$ .

При растворении смешанного оксида кобальта в концентрированной соляной кислоте образуется насыщенно-синий раствор тетрахлокобальтата (II) водорода  $\mathbf{B}_3 - \text{H}_2[\text{CoCl}_4]$ . Его окисление с помощью гипохлорита натрия в щелочной среде позволяет получить метагидроксид  $\mathbf{B}_4 - \text{CoOOH}$ . При обработке тетрахлокобальтата (II) водорода избытком гидроксида натрия образуется окрашенный в интенсивно-синий цвет тетрагидроксокобальтат (II) натрия  $\mathbf{B}_5 - \text{Na}_2[\text{Co}(\text{OH})_4]$ .

#### **Уравнения реакций 1-8:**

1.  $3\text{CoS} + 5\text{O}_2 \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4 + 3\text{SO}_2$
2.  $2\text{NiS} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{NiO} + 2\text{SO}_2$
3.  $\text{NiO} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{NiCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
4.  $2\text{NiCl}_2 + \text{NaClO} + 4\text{NaOH} \rightarrow 2\text{NiOOH}\downarrow + 5\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
5.  $12\text{NiOOH} \rightarrow 4\text{Ni}_3\text{O}_4 + 6\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
6.  $\text{Co}_3\text{O}_4 + 14\text{HCl} \rightarrow 3\text{H}_2[\text{CoCl}_4] + \text{Cl}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$
7.  $2\text{H}_2[\text{CoCl}_4] + \text{NaClO} + 8\text{NaOH} \rightarrow 2\text{CoOOH}\downarrow + 9\text{NaCl} + 5\text{H}_2\text{O}$
8.  $\text{H}_2[\text{CoCl}_4] + 6\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2[\text{Co}(\text{OH})_4] + 4\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$   
или  $\text{H}_2[\text{CoCl}_4] + 8\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_4[\text{Co}(\text{OH})_6] + 4\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$

Смешанный оксид кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$  относится к структурному типу прямой (нормальной) шпинели. Один атом кобальта в его составе обладает степенью окисления +2 и находится в тетраэдре из кислородов (КЧ = 4), в то время как два оставшихся характеризуются степенью окисления +3 и занимают октаэдрические позиции (КЧ = 6). Причиной этого является большая энергия предпочтения октаэдрического окружения для  $\text{Co}^{3+}$  в сравнении с  $\text{Co}^{2+}$ .

### Система оценивания:

1	Определение элементов X и Y по 0.5 балла	1 балл
2	Формулы соединений A <sub>2</sub> и B <sub>2</sub> по 0.5 балла Формулы соединений A <sub>1</sub> , A <sub>3</sub> -A <sub>5</sub> , B <sub>1</sub> , B <sub>3</sub> -B <sub>4</sub> по 1 баллу	8 баллов
3	Уравнения реакций 1 – 7 по 1 баллу	7 баллов
4	Определение формулы вещества B <sub>5</sub> – 1 балл Указание на цвет образующегося раствора – 1 балл Уравнение реакции 8 – 1 балл	3 балла
5	Степени окисления Co и Kч – 0.5 балла Упоминание шпинели – 0.5 балла	1 балл
<b>Итого: 20 баллов</b>		

### Решение задачи 10-2 (автор: Беззубов С.И.)

1. Рассчитаем  $\frac{\Delta H^\circ}{R}$  по данным таблицы

$$\frac{\Delta H^\circ}{R} = \frac{\ln \frac{p_2}{p_1}}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)} = \frac{\ln \frac{55}{38}}{\left(\frac{1}{329} - \frac{1}{338}\right)} = \frac{0.38}{0.000081} = 4691.$$

Теперь рассчитаем температуру кипения, которая могла бы быть при давлении 760 мм.рт.ст.:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\ln \frac{p_2}{p_1}}{\frac{\Delta H^\circ}{R}} + \frac{1}{T_2} = \frac{\ln \frac{55}{760}}{4691} + \frac{1}{338} = 0.0024,$$

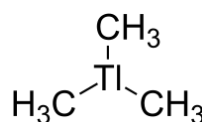
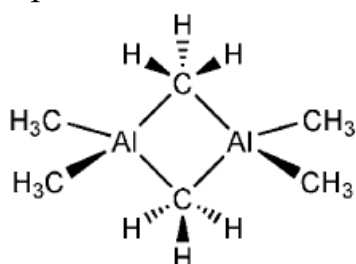
следовательно,  $T_{\text{кип}} (760 \text{ мм.рт.ст.}) = 144^\circ\text{C}$ .

2. Легко обнаружить две группы расстояний  $d_1(\text{Э}^3\text{-C}) = 1.96 \text{ \AA}$  и  $d_2(\text{Э}^3\text{-C}) = 2.12 \text{ \AA}$ . Эти расстояния нельзя усреднять между собой, поскольку разница между ними больше погрешности, и они соответствуют разным типам связей – терминальным (концевым) и мостиковым.

3. При движении вниз по группе элементов в однотипных элементоорганических соединениях (и не только в них) обычно наблюдаются 2 тенденции – увеличение температур кипения (за счет увеличения массы и в отсутствие направленных межмолекулярных взаимодействий, например, водородных связей) и удлинение расстояний элемент-углерод за счет увеличения радиусов элементов. В этой связи рассмотрим  $\text{Э}^2(\text{CH}_3)_n$ . В этом соединении наикратчайшее расстояние элемент-углерод и наименьшая  $T_{\text{кип}}$  в серии. Разумно предположить, что  $\text{Э}^2$  – это самый легкий из группы элементов. Учитывая окраску пламени, элемент  $\text{Э}^2$  – **бор**. В таком случае,  $\text{Э}^4$  – это **таллий**, в метил-производном которого наибольшая длина связи элемент-углерод, а рассчитанная  $T_{\text{кип}}$  соединения также наибольшая. Соответственно, чуть меньшее расстояние Э–С и несколько более низкая  $T_{\text{кип}}$   $\text{Э}^5(\text{CH}_3)_n$  указывает на то, что  $\text{Э}^5$  – это **индий**. Это также подтверждается окраской пламени.

Если опираться только на  $T_{\text{кип}}$ , то  $\text{Э}^1$  должен быть алюминий, а  $\text{Э}^3$  – галлий. Однако, метил-производное  $\text{Э}^3$  явно выбивается из ряда, поскольку имеет две

существенно различные длины связи Э–С. Рассмотрение карты электронной плотности в кристалле этого соединения показывает, что на 2 более тяжелых атома в одной плоскости (0xz) лежат 2 более легких, а в ортогональной плоскости (0yz) еще 4 таких же. То есть, суммарно на 2 более тяжелых 6 более легких. Соотношение максимумов электронной плотности составляет в среднем 2.16/1. Учитывая то, что один из атомов – углерод, можно с уверенностью заключить, что второй (более тяжелый, Э<sup>3</sup>) – это **алюминий**. В итоге, соединение Э<sup>3</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> – это димер триметилалюминия Al<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>, который имеет «аномально» высокую T<sub>кип</sub> в серии, где другие соединения мономерные. Набор из двух связей Al–C объясняется тем, что более короткие – связи с терминальными метилами, а более длинные – с мостиковыми. Соответственно, Э<sup>1</sup> – это **галлий**, а n = 3 в простейших формулах рассматриваемых соединений.

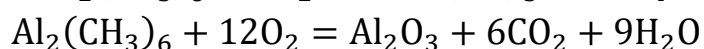
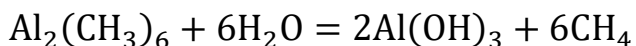


4.

Стереорепрезентация атомов водорода в мостиковых метильных группах необязательно. Важно показать пять связей, образуемых атомами углерода мостиковых фрагментов.

5. В Al<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>, конечно, мостиковые атомы углерода не образуют 5 ковалентных связей. Ковалентными (2-х-центровыми 2-х-электронными) являются только связи с терминальными метильными группами. Мостиковые связи с алюминием 3-х-центровые 2-х-электронные, что отражается в их большей длине (то есть, меньшей кратности).

6. Реакции полного гидролиза и полного сгорания представлены ниже.



### Система оценивания:

1	Расчет температуры кипения триметилгаллия – <b>2 балла</b> (принимается погрешность $\pm 5^\circ\text{C}$ , если отклонение больше, то по 1 балл)	<b>2 балл</b>
2	За верные расстояния – <b>4 балла</b> (по 2 балла за каждое расстояние, принимается погрешность $\pm 0,07 \text{ \AA}$ , если отклонение больше, то по 1 баллу)	<b>4 балла</b>
3	За каждый элемент <b>по 1 баллу</b> Объяснение изменений T <sub>кип</sub> – <b>1 балл</b> , и длин связей Э–С в группе элементов – <b>1 балл</b>	<b>7 баллов</b>
4	Структурная формула Tl(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> – <b>1 балл</b> Структурная формула (стерео-вид) Al <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> – <b>2 балла</b>	<b>3 балла</b>

	<i>(1 балл, если плоская)</i>	
5	Указание 2ц-2е связей с терминальными – 1 балл, и 3ц-2е связей с мостиковыми атомами углерода – 1 балл	2 балла
6	За каждую реакцию по 1 баллу	2 балла
<b>ИТОГО: 20 баллов</b>		

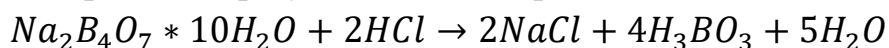
### Решение задачи 10-3 (автор: Матвеев М.В.)

1. Определим брутто-формулы катиона и аниона. По условию анион является молекулярным, поэтому достаточно посчитать по картинке входящие в состав атомы: Зел<sub>4</sub>Красн<sub>9</sub>Бел<sub>4</sub>. Красные и белые атомы относятся к кислороду и водороду соответственно, это можно понять по молекулам воды в составе катиона. В таком случае формулу аниона можно представить как X<sub>4</sub>O<sub>9</sub>H<sub>4</sub> или X<sub>4</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>. Катион является бесконечным, поэтому для определения его брутто-формулы можно использовать подходы из кристаллохимии. Каждый атом натрия находится в октаэдрическом окружении молекул воды. Исходя из рисунка, четыре молекулы воды в каждой координационной сфере являются мостиковыми между соседними ионами натрия, а две молекулы воды являются концевыми (координированы только с одним ионом натрия). Используя кристаллохимическую аналогию, можно сказать, что мостиковые молекулы воды принадлежат на 1/2 центральному атому, в таком случае на каждый ион натрия приходится  $2 + 4 \cdot \frac{1}{2} = 4$  молекулы воды, а брутто формула катиона: Na(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub><sup>+</sup>.

Используем соотношение катионов к анионам 2:1 и получаем [Na(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[X<sub>4</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>]. По балансу зарядов X имеет заряд «3+», кроме того можно использовать информацию о молекулярности иона и низких координационных числах X – 3 и 4. Данные факты приводят к выводу, что X это **бор**, и тогда A имеет формулу Na<sub>2</sub>[B<sub>4</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>]\*8H<sub>2</sub>O. Если вынести из состава аниона молекулы воды, то можно получить брутто-формулу Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>\*10H<sub>2</sub>O, которая известна под тривиальным названием **бура**.

*(для A в ответе засчитываются обе формы)*

2. Бура используется для стандартизации сильной кислот (HCl или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), поскольку при гидролизе образуется слабая борная кислота H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>:



*(уравнение принимается и в любой другой подходящей форме)*

3. Судя по графику, соединения I и II являются наиболее устойчивыми формами B<sup>3+</sup> в кислой и щелочной среде соответственно, а значит это H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (I) и [B(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (II). Нагревание H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> до 80 - 100°C приводит к образованию В, температура процесса позволяет предположить о дегидратации, но не дает точную информацию о строении В. Частицы IV и V являются сопряженными основаниями кислоты В. О частице IV в условии больше не дано никакой информации, поэтому вывод о ее строении можно сделать только исходя из структуры В или V.

Все представленные частицы можно описать обобщенной брутто-формулой  $(B_xO_yH_z)^n$ . Также следует отметить, что равновесия между приведенными частицами не относятся к окислительно-восстановительным, поэтому для всех частиц состав частицы однозначно задает ее заряд. В масс-спектре анионы V и VI дают сигналы с  $m/z = 83$  и 219 соответственно. Определение состава частиц можно проводить как перебором, так и с учетом зарядового баланса в виде отдельного уравнения. На примере  $m/z = 83$  можно продемонстрировать одну из методик перебора состава частицы по числу атомов бора ( $M = 11$ ) в предположении ее заряда «1-»:

Число атомов В	1	2	3	4
M (за вычетом В)	72	61	50	39
Предполагаемый остаток (O+H)	O <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	O <sub>3</sub> H <sub>13</sub>	O <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> H <sub>7</sub>
Заряд частицы	3+	13+	5+	15+

Как видно из таблицы, ни для какой из полученных частиц заряд не «1-». Что не удивительно, т.к. наличие полуцелых  $m/z$  явно намекают, что заряд частицы чётный. Можно провести аналогичный перебор для аниона «2-» с молекулярной массой  $83 \cdot 2 = 166$ . Данное предположение можно изначально взять за основу ещё и по следующей причине: кислота В является нейтральной, поэтому анионы IV и V вероятно имеют заряды «1-» и «2-» соответственно. Перебор для «2-»:

Число атомов В	2	3	4	5
M (за вычетом В)	144	<b>133</b>	122	111
Предполагаемый остаток (O+H)	O <sub>9</sub> ; O <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	<b>O<sub>8</sub>H<sub>5</sub></b>	O <sub>7</sub> H <sub>10</sub>	O <sub>6</sub> H <sub>15</sub>
Заряд частицы	12-; 4+	<b>2-</b>	8+	18+

Таким образом, частице V соответствует брутто-формула  $(B_3O_8H_5)^{2-}$ .

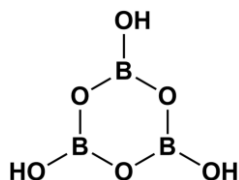
Аналогичный расчет можно провести и для частицы VI. Высокое значение  $m/z$  сигнала позволяет в качестве первого предположения использовать заряд аниона «1-»:

Число атомов В	3	4	<b>5</b>	6	7
M (за вычетом В)	186	175	<b>164</b>	153	142
Остаток (O+H)	O <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	O <sub>10</sub> H <sub>15</sub>	<b>O<sub>10</sub>H<sub>4</sub></b>	O <sub>9</sub> H <sub>9</sub>	O <sub>8</sub> H <sub>14</sub>
Заряд частицы	3-	7+	<b>1-</b>	9+	19+

Таким образом, частице VI соответствует брутто-формула  $(B_5O_{10}H_4)^-$ .

Остается определить состав В и IV. Для достижения нейтральности В необходимо либо присоединить  $2H^+$  к аниону  $(B_3O_8H_5)^{2-}$  либо отнять у него  $2OH^-$ . В первом случае мы получим  $B_3O_8H_7$ , во втором –  $B_3O_6H_3$ . Обе частицы формально могут получиться при дегидратации  $H_3BO_3$ , поэтому стоит воспользоваться

наличием в структуре **B** оси симметрии третьего порядка. Если атом не будет располагаться на оси симметрии, то ему будут соответствовать еще два, в которые он переходит при вращении. Атом, находящийся на оси, переходит сам в себя. Состав кислоты  $B_3O_6H_3$  кратен трем и для нее нетрудно определить подходящую структуру:

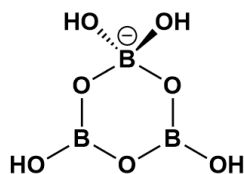


Для частицы  $B_3O_8H_7$  найти ненапряженную структуру, подходящую также и по валентностям/координационным числам элементов, затруднительно. Таким образом, **B** имеет брутто-формулу  $B_3O_6H_3$ , а **IV** –  $(B_3O_7H_4)^-$ .

Результаты сведены в таблице:

Частица	<b>I</b>	<b>II</b>	<b>B</b>	<b>IV</b>	<b>V</b>	<b>VI</b>
Формула	$H_3BO_3$	$[B(OH)_4]^-$	$B_3O_6H_3$	$(B_3O_7H_4)^-$	$(B_3O_8H_5)^{2-}$	$(B_5O_{10}H_4)^-$

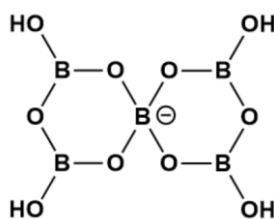
Остается изобразить строение  $(B_3O_7H_4)^-$  (**IV**) и  $(B_5O_{10}H_4)^-$  (**VI**). Первая частица получается присоединением  $OH^-$  к **B**, структура которого изображена выше. Присоединение вероятно происходит по свободным p-орбиталям бора:



Для определения строения второй частицы можно воспользоваться следующими фактами и предположениями:

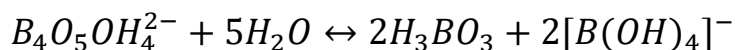
- схожим структурным фрагментом с **IV**, судя по структуре **IV**, является шестичленное кольцо  $B_3O_3$ ;
- в структуре **VI** есть два типа атомов бора;
- четыре атома водорода скорее всего входят в состав  $OH$  групп, которые равномерно распределены по молекуле.

Суммируя приведенную информацию, можно предположить следующую структуру **VI**:



4. Из условия следует, что частицы **I-VI** находятся в термодинамическом равновесии, соответственно для ответа на вопрос можно руководствоваться

принципом Ле-Шателье. Рассмотрим на примере равновесия между анионом III и частицами, содержащими один атом бора:



При уменьшении общей концентрации бора равновесие в указанном процессе сдвигается в сторону большего количества борсодержащих частиц (уменьшается степень олигомеризации), то есть вправо. Более математически корректно это можно показать и с использованием константы равновесия. Таким образом, при уменьшении общей концентрации бора доля маленьких частиц  $H_3BO_3$  и  $[B(OH)_4]^-$  возрастет при всех рН, а остальные линии понизятся.

**Система оценивания:**

1	Формула А - 3 балла (если формула А определена неверно, то ставится по 1 баллу за состав аниона, катиона и идею о боре – не более 3 баллов) Качественное название – 1 балл	4 балла
2	Применение для стандартизации кислот – 1 балл Уравнение реакции стандартизации – 1 балл	2 балла
3	Формулы I, II, IV, V, VI и В – по 1,5 балла Структуры IV и VI – по 1,5 балла Структура неверно определенного соединения оценивается в 0 баллов	12 баллов
4	Верное обоснование – 1 балл Уравнение реакции равновесия между частицами с разным количеством атомов бора – 1 балл	2 балла
<b>ИТОГО:</b>		<b>20 баллов</b>

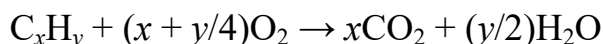
**Решение задачи 10-4 (автор: Бахтин С.Г.)**

1. Найдём количество вещества углеводорода  $C_xH_y$  и воды:

$$v(C_xH_y) = PV/RT = (101325 \cdot 1.175 \cdot 10^{-3}) / (8.31 \cdot 573) = 0.025 \text{ моль}$$

$$v(H_2O) = m/M = 1.8/18 = 0.1 \text{ моль}$$

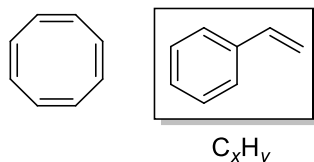
Уравнение реакции сгорания углеводорода в общем виде:



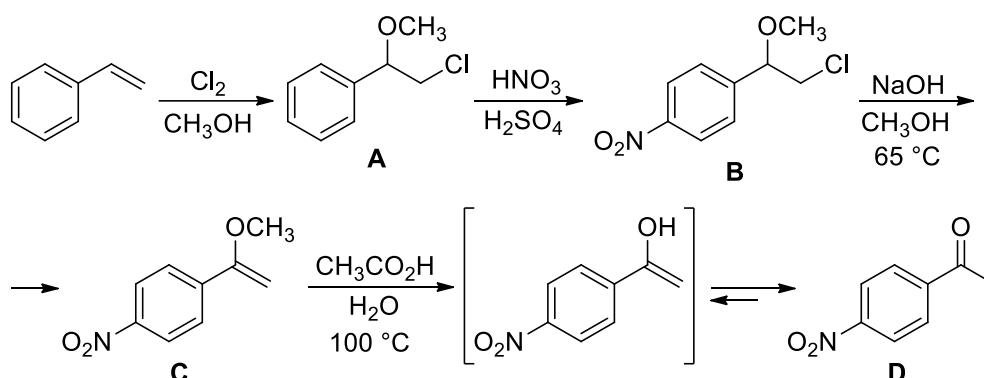
Видно, что  $v(H_2O)/v(C_xH_y) = 4 = y/2$ , откуда  $y = 8$ . Из относительного уменьшения давления следует, что  $1.375 = (1 + x + y/4)/x = (1 + x + 2)/x$ , откуда  $x = 8$ . Таким образом, углеводород имеет брутто-формулу  $C_8H_8$ .

Из достаточно распространённых соединений под брутто-формулу  $C_8H_8$  подходят циклооктатетраен или стирол. Но продуктом крупнотоннажного производства может быть только стирол. Кроме того, в схеме на второй стадии используется нитрующая смесь, которую применяют в случае ароматических субстратов.



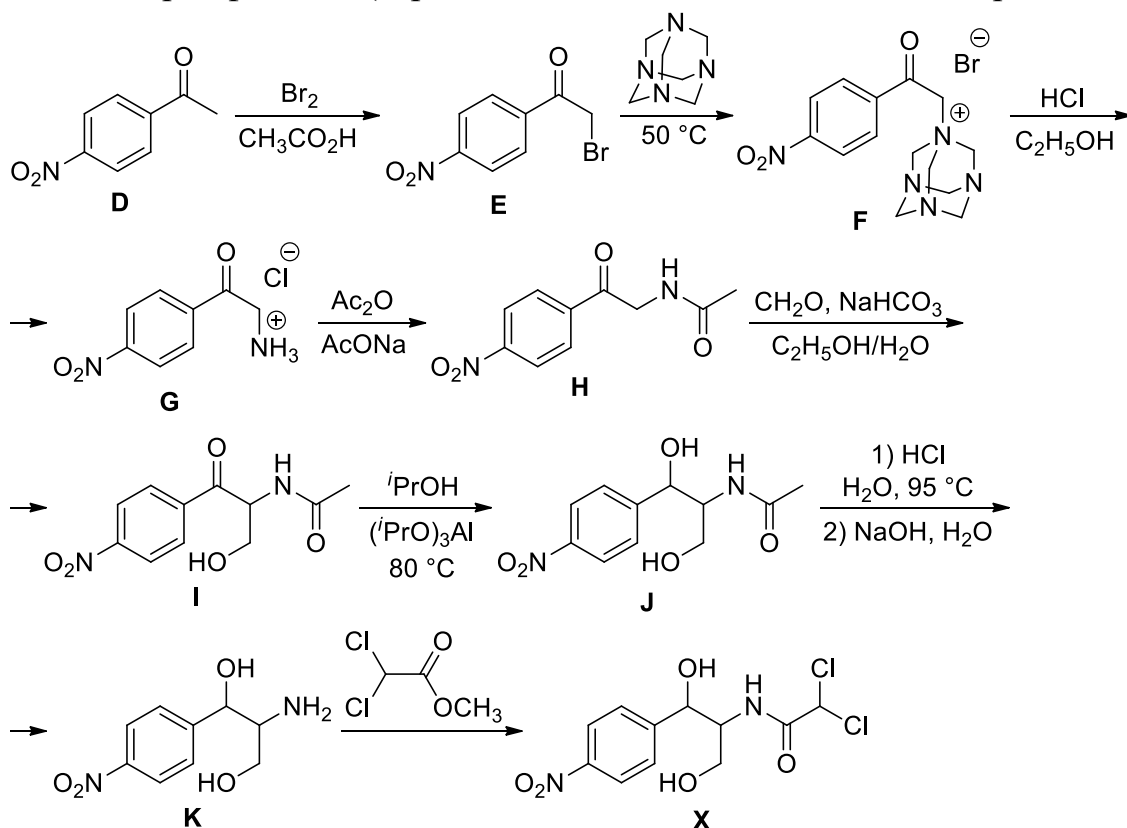


2. Первая стадия выглядит как присоединение галогена по двойной связи  $C=C$ . Однако если предположить, что **A** – это 1-фенил-1,2-дихлорэтан, то соединение **C** должно быть производным фенилацетилена (поскольку оно не содержит хлор, то вариант производного фенилхлорэтилена не подходит). Для присоединения воды к алкину необходимо использовать не только водный раствор кислоты, но и добавлять соли ртути(II) (реакция Кучерова), значит такой вариант не подходит. Поэтому превращение  $C_xH_y \rightarrow A$  – это образование (1-метокси-2-хлорэтил)бензола в результате нуклеофильного раскрытия промежуточного хлорониевого иона растворителем (метанолом). Стадия  $A \rightarrow B$  – это нитрование ароматического кольца; боковую цепь можно рассматривать как алкильную группу (*орто/пара*-ориентант). С учётом того, что алкильный заместитель нельзя назвать малым по объёму, *пара*-продукт должен быть основным. Стадия  $B \rightarrow C$  – реакция элиминирования (отщепляется  $HCl$ ). На стадии  $C \rightarrow D$  происходит гидролиз винилового эфира в кислой среде. Вначале образуется нестабильный енол, который таутомеризуется в кетон **D** (как и в случае гидратации алкинов по реакции Кучерова).



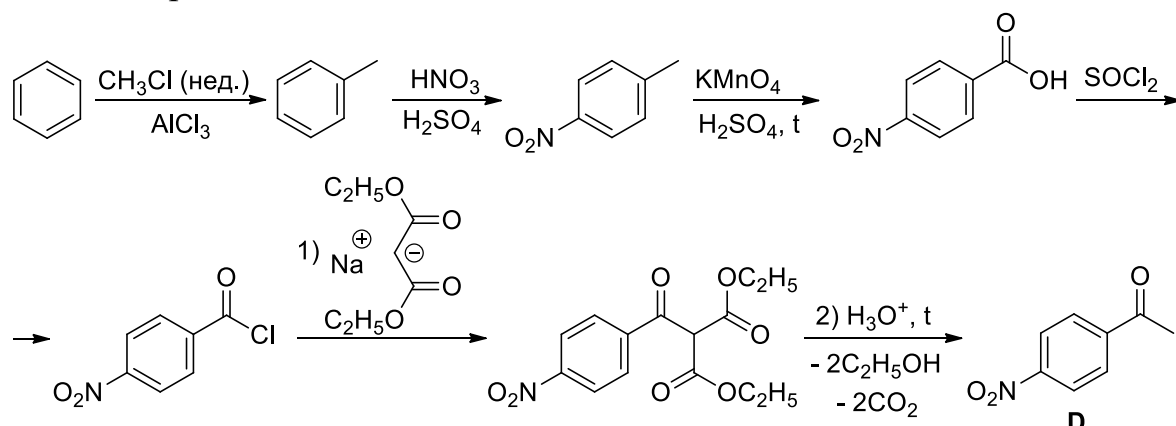
Стадия  $D \rightarrow E$  – бромирование в  $\alpha$ -положение к карбонильной группе, поскольку для реакции по ароматическому кольцу потребовалась бы кислота Льюиса (например,  $AlBr_3$  или  $FeBr_3$ ) как катализатор. Далее воспользуемся данным в условии массовым содержанием хлора в веществе **G**. Вероятно, **G** содержит 1 атом  $Cl$ , тогда  $M(G) = 35.45/0.1637 = 216.55$  г/моль, откуда масса всех остальных элементов  $216.55 - 35.45 = 181.10$  г/моль. С учётом того, что нитрогруппа, кетогруппа и ароматическое кольцо вряд ли реагируют в условиях стадий  $E \rightarrow F \rightarrow G$ , вычтем массу этих структурных фрагментов:  $181.10 - 46.01 - 76.10 - 28.01 = 30.98$  г/моль. Далее несложно подобрать, что этой массе соответствует группа  $CH_2NH_3$ . Таким образом, при действии уротропина на **E** происходит нуклеофильное замещение брома с образованием соответствующей уротропинеовой соли **F**, которая затем расщепляется под действием  $HCl$  в

этиловом спирте с образованием алкиламмониевой соли **G** (реакция Делепина). Далее проводят ацилирование аминогруппы при действии уксусного ангидрида в присутствии ацетата натрия, нейтрализующего соль **G**. Стадия **H** → **I** представляет собой альдольную конденсацию, а стадия **I** → **J** – восстановление карбонильной группы в гидроксильную по Меервейну-Понндорфу-Верлею. Однако чтобы установить структуры **I** и **J**, необязательно знать эти реакции, а можно воспользоваться данными элементного анализа для **J**. Вероятно, **J** (как и его предшественники) содержит два атома азота, тогда  $M(\mathbf{J}) = 28.01/0.1102 = 254.17$  г/моль. В тоже время  $M(\mathbf{H}) = 222.2$  г/моль, то есть за две стадии **H** → **I** → **J** молярная масса увеличилась на 32 г/моль. Это соответствует присоединению формальдегида  $\text{CH}_2\text{O}$  на первой из этих двух стадий и двух атомов Н на второй стадии. Стадия **J** → **K** – гидролиз амида. Заключительная стадия синтеза – ацилирование **K** под действием метилового эфира дихлоруксусной кислоты. Ацилировать в **K** можно или спиртовые группы, или аминную. Однако азот менее электроотрицателен, чем кислород, и поэтому будет «охотнее» предоставлять свою неподелённую пару электронов в ходе ацилирования (то есть аминогруппа – более сильный нуклеофил по сравнению с гидроксильной группой). Вещество **X** – это антибиотик хлорамфеникол (торговые названия – левомецетин, хлоромецетин).



3. Поскольку  $y/x = m/n$ , то углеводород  $\text{C}_n\text{H}_m$  имеет простейшую формулу  $(\text{CH})_k$ . Очевидно, речь идёт о бензоле  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Вещество **D** согласно рассуждениям выше – это 4-нитроацетофенон, и оно интересно тем, что оба заместителя – ориентанты второго рода (*мета*-ориентанты), а значит прямой двухстадийный синтез **D** из

бензола невозможен. Поэтому нужно, чтобы один из заместителей первоначально был ориентантом первого рода, а затем необходимо его трансформировать. Один из возможных вариантов синтеза:



(Отметим, что в оригинальной работе на заключительной стадии использовался не натрий-малоновый эфир, а магниевое производное малонового эфира. Возможны и другие разумные варианты правильных ответов).

### Литература:

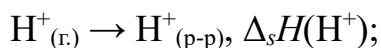
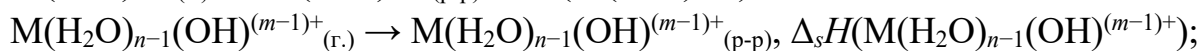
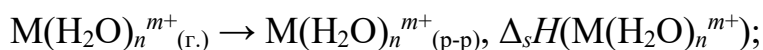
- 1) J. M. Wilkinson, G. W. Pedlow, R. W. Wynn, **1952**, US Patent 2619505.
- 2) L. M. Long, H. D. Troutman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1949**, 71, 2473–2475.

### Система оценивания:

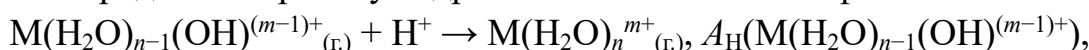
<b>1.</b>	Нахождение молекулярной формулы $C_xH_y$ – 1 балл Структурная формула $C_xH_y$ – 1 балл	<b>2 балла</b>
<b>2.</b>	Структурные формулы веществ <b>A – K</b> и <b>X</b> – по 1.25 балла <i>Если на стадии <b>A</b> → <b>B</b> нитрование проведено в орто-положение, то штраф за эту ошибку накладывается только при оценивании структуры <b>B</b></i>	<b>15 баллов</b>
<b>3.</b>	Вывод о синтезе из бензола – 1 балл Предложенный способ синтеза – 2 балла	<b>3 балла</b>
	<b>ИТОГО:</b>	<b>20 баллов</b>

### Решение задачи 10-5 (автор: Курамшин Б.К.)

1. Из известных энтальпий сольватации:



и из сродства к протону гидроксокациона в газовой фазе:



можно скомбинировать энтальпию процесса гидролиза, записанного в условии, используя стандартную процедуру сложения термодимических уравнений и закон Гесса:

$$\Delta_h H = -\Delta_s H(M(H_2O)_n^{m+}) - A_H(M(H_2O)_{n-1}(OH)^{(m-1)+}) + \Delta_s H(M(H_2O)_{n-1}(OH)^{(m-1)+}) + \Delta_s H(H^+).$$

а) Все энтальпии сольватации ионов – отрицательные, так как при переводе

из газовой фазы в водный раствор образуются ион-дипольные взаимодействия, что сопровождается выделением теплоты.

Сродство к протону в газовой фазе для частиц, содержащих двухвалентный кислород, обычно отрицательно, так как протон в газовой фазе – чрезвычайно неустойчивая частица, легко образующая ковалентную связь с атомом кислорода.

б) энтальпия сольватации  $H^+$  наибольшая по модулю, так как его сольватация – это образование не просто сольватной оболочки, а новых ковалентных связей (в оксониевых катионах).

в) наибольший вклад среди энтальпий сольватации вносит сольватация протона, которая уменьшает  $\Delta_h H$ . В целом  $\Delta_h H$  оказывается  $> 0$ , что говорит о том, что положительный вклад от  $-A_H(M(H_2O)_{n-1}(OH)^{(m-1)+})$  оказывается наибольшим из слагаемых.

2. Как указано в условии, термодинамика гидролиза сильно связана с сольватацией. Отрицательное изменение энтропии гидролиза связано с тем, что на сольватацию двух ионов-продуктов (особенно  $H^+$ ) требуется большее число малоподвижных сольватных молекул воды, чем на сольватацию исходного иона, а потому при гидролизе число свободных молекул воды падает, что понижает энтропию.

3. а) в процессах с  $\Delta S < 0$  энергия Гиббса процесса с ростом температуры возрастает (так как слагаемое  $-T \Delta S > 0$ ).

б) степень гидролиза определяется константой гидролиза, которая, согласно принципу Ле-Шателье, в эндотермическом процессе с ростом температуры возрастает. То есть, с ростом температуры степень гидролиза также возрастает.

4. Запишем выражения для констант гидролиза и для их произведения.

$$K_{h1} = \frac{[Cr(H_2O)_5(OH)^{2+}][H^+]}{[Cr(H_2O)_6^{3+}]}; \quad K_{h2} = \frac{[Cr(H_2O)_4(OH)_2^+][H^+]}{[Cr(H_2O)_5(OH)^{2+}]}$$

$$K_{h1}K_{h2} = \frac{[Cr(H_2O)_4(OH)_2^+][H^+]^2}{[Cr(H_2O)_6^{3+}]}$$

Видно, что при  $[H^+]$ , при которой оказываются равны концентрации  $Cr(H_2O)_4(OH)_2^+$  и  $Cr(H_2O)_6^{3+}$ , выполняется условие:  $K_{h1}K_{h2} = [H^+]^2 = 10^{-6.9 \cdot 2} = 10^{-13.8}$ .

Также из выражения для  $K_{h2}$  видно, что при  $[H^+]$ , при которой в растворе присутствуют ионы  $Cr(H_2O)_5(OH)^{2+}$  и  $Cr(H_2O)_4(OH)_2^+$  в соотношении 1:10, справедливо соотношение:

$$K_{h2} = 10[H^+] = 10^{1-8.7} = 10^{-7.7} = \mathbf{2.0 \cdot 10^{-8}}$$

$$K_{h1} = 10^{-13.8}/10^{-7.7} = 10^{-6.1} = \mathbf{7.9 \cdot 10^{-7}}$$

5. Выразим эффективную константу гидролиза так, как она задана в условии, предварительно записав константы  $K$ ,  $K_8$ ,  $K_9$ .

$$K = \frac{[Eu(H_2O)_9^{3+}]}{[Eu(H_2O)_8^{3+}]} \Rightarrow [Eu(H_2O)_9^{3+}] = K[Eu(H_2O)_8^{3+}]$$

$$K_8 = \frac{[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_7(\text{OH})^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}]} \Rightarrow [\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_7(\text{OH})^{2+}] = \frac{K_8}{[\text{H}^+]}[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}]$$

$$K_9 = \frac{[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}]} \Rightarrow [\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})^{2+}] = \frac{K_9 K}{[\text{H}^+]}[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}]$$

$$K_{\text{эфф}} = \frac{([\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})^{2+}] + [\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_7(\text{OH})^{2+}])[\text{H}^+]}{[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}] + [\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}]} = \frac{\left( \frac{K_9 K}{[\text{H}^+]}[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}] + \frac{K_8}{[\text{H}^+]}[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}] \right) [\text{H}^+]}{K[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}] + [\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}]} =$$

$$= \frac{K_9 K + K_8}{K + 1}$$

6. Запишем выражения для констант гидролиза и олигомеризации (используем обозначения  $m = [\text{Mg}^{2+}]$ ,  $g = [\text{MgOH}^+]$ ,  $o = [\text{Mg}_n(\text{OH})_n^{n+}]$ ,  $h = [\text{H}^+]$ ):

$$K_h = \frac{gh}{m}; \quad K_o = \frac{o}{g^n}.$$

Если  $\alpha$  – степень гидролиза, то  $(1 - \alpha)$  – доля магния, не подвергшегося гидролизу, а значит:

$$m = (1 - \alpha)c.$$

Концентрацию  $g$  можно выразить из  $K_h$ .

$$g = \frac{K_h m}{h} = \frac{K_h (1 - \alpha)c}{h}$$

А концентрацию  $o$  – через  $K_o$ :

$$o = K_o g^n = K_o \left( \frac{K_h (1 - \alpha)c}{h} \right)^n = \frac{K_o K_h^n (1 - \alpha)^n c^n}{h^n}.$$

Кроме того, можно записать материальный баланс по магнию, учитывая, что олигомер  $\text{Mg}_n(\text{OH})_n^{n+}$  содержит  $n$  атомов магния.

$$c = m + g + no$$

$$c = (1 - \alpha)c + \frac{K_h (1 - \alpha)c}{h} + n \cdot \frac{K_o K_h^n (1 - \alpha)^n c^n}{h^n}$$

$$1 = (1 - \alpha) + \frac{K_h (1 - \alpha)}{h} + n \cdot \frac{K_o K_h^n (1 - \alpha)^n c^{n-1}}{h^n}$$

$$\frac{\left( \alpha - \frac{K_h (1 - \alpha)}{h} \right) h^n}{n K_o K_h^n (1 - \alpha)^n} = c^{n-1}$$

$$c = \left( \left( \alpha - \frac{K_h (1 - \alpha)}{h} \right) \frac{h^n}{n K_o K_h^n (1 - \alpha)^n} \right)^{\frac{1}{n-1}}.$$

- С учетом того, что  $\alpha$  мала, можно принять величину  $1 - \alpha$  в числителе и знаменателе равной 1.

$$c = \left( \left( \alpha - \frac{K_h}{h} \right) \frac{h^n}{n K_o K_h^n} \right)^{\frac{1}{n-1}}$$

$$\frac{c_1}{c_2} = 2 = \frac{\left( \left( \alpha_1 - \frac{K_h}{h} \right) \frac{h^n}{nK_o K_h^n} \right)^{\frac{1}{n-1}}}{\left( \left( \alpha_2 - \frac{K_h}{h} \right) \frac{h^n}{nK_o K_h^n} \right)^{\frac{1}{n-1}}} = \left( \frac{\alpha_1 - \frac{K_h}{h}}{\alpha_2 - \frac{K_h}{h}} \right)^{\frac{1}{n-1}}$$

$$2^{n-1} = \frac{\alpha_1 - \frac{K_h}{h}}{\alpha_2 - \frac{K_h}{h}}$$

$$(n-1) \ln 2 = \ln \left( \frac{\alpha_1 - \frac{K_h}{h}}{\alpha_2 - \frac{K_h}{h}} \right) \Rightarrow n = 1 + \frac{1}{\ln 2} \ln \left( \frac{\alpha_1 - \frac{K_h}{h}}{\alpha_2 - \frac{K_h}{h}} \right) = 1 + \log_2 \left( \frac{\alpha_1 - \frac{K_h}{h}}{\alpha_2 - \frac{K_h}{h}} \right).$$

Принимается выражение как через натуральный логарифм, так и через двоичный (или с использованием иных оснований).

После подстановки численных данных получаем 4.02, что соответствует образованию тетрамера:  $n = 4$ .

**Система оценивания:**

<b>1</b>	Выражение для энтальпии – 1 балл а) Знаки сродства к протону и энтальпии сольватации – по 0.5 балла б) Указание наибольшей энтальпии сольватации – 1 балл в) Указание слагаемого с наибольшим вкладом – 1 балл <i>в каждом подпункте ответ без объяснения – 0 баллов</i>	<b>4 балла</b>
<b>2</b>	Объяснение знака энтропии гидролиза	<b>1 балл</b>
<b>3</b>	а) характер изменение энергии Гиббса – 1 балл б) характер изменения степени гидролиза – 1 балл <i>в каждом подпункте ответ без объяснения – 0 баллов</i>	<b>2 балла</b>
<b>4</b>	Расчет 2 констант гидролиза – по 2 балла <i>ответ без решения и выкладок – 0 баллов</i>	<b>4 балла</b>
<b>5</b>	Вывод выражения для эффективной константы гидролиза – 3 балла <i>ответ без решения и выкладок – 0 баллов</i>	<b>3 балла</b>
<b>6</b>	Выражения для констант и материальный баланс – по 0.5 балла Выражение для $s$ или для $s^{n-1}$ – 1.5 балла Выражение для $n$ – 2 балла, численное значение – 1 балл. Альтернативные верные решения оцениваются полным баллом. <i>ответ без выкладок не оценивается, верный ответ с ошибкой в выкладках, а также ответ с использованием необоснованных переходов в выкладках не оценивается полным баллом</i>	<b>6 баллов</b>
		<b>Итого 20 баллов</b>