



Сириус
Образовательный центр

СБОРНИК ЗАДАЧ

УЧАЩИХСЯ И ПРЕПОДАВАТЕЛЕЙ
VI И VII ХИМИЧЕСКИХ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ПРОГРАММ



СОСТАВИТЕЛИ

Медалисты Международной химической олимпиады 2015 и 2017 гг,
студенты Химического факультета МГУ Жигилева Е. А., Соловьев А. С.

РЕДАКТОРЫ

доцент Дроздов А.А., профессор Еремин В.В.

Составители выражают благодарность за помощь в подготовке сборника
преподавателям VI и VII Химических образовательных программ в ОЦ
«Сириус» Ларионову В. И., Степанову Г. А., Зарочинцеву А. А., Раенко Д. Д.,
Трефилову В. С., Гизатуллину А. И.

СБОРНИК ЗАДАЧ

УЧАЩИХСЯ И ПРЕПОДАВАТЕЛЕЙ
VI И VII ХИМИЧЕСКИХ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ПРОГРАММ

Уважаемый Юный Химик!

Перед Вами сборник задач по химии, написанных преподавателями и учениками «Сириуса» августовской и сентябрьской смен 2020 года. Быть может, и Вы являетесь автором одной из них.

Олимпиада по химии – это и интеллектуальное упражнение, и весёлый досуг, и способ узнать что-то новое. Для решения олимпиадных задач необходимо не только знание научных фактов, но и смекалка, умение мыслить нестандартно и порой предлагать безумные на первый взгляд решения.

В олимпиаде есть дух конкуренции и соперничества, но нет вражды. Её участники объединены общим желанием – постигать мир, в котором мы живём, и менять его к лучшему. Мы уверены, что участие в олимпиадах позволит Вам многому научиться, найти друзей и прекрасно провести время в компании единомышленников.

Чтобы добиться успеха на олимпиаде, как и на любом другом соревновании, необходимо регулярно тренироваться. Мы надеемся, что задачи сборника, составленные Вашими коллегами, помогут Вам в этом деле.

В конце сборника Вы найдёте ответы ко всем представленным задачам. Не поддавайтесь желанию сразу в них заглянуть! Приложите максимум усилий, чтобы найти собственное решение.

Помните, что знания обладают замечательным свойством: когда ими делишься, их становится только больше. Поэтому дерзайте! Решайте задачи, пишите задачи и любите удивительную и многогранную науку – химию.

Призеры Международной химической олимпиады 2015 и 2017 гг,

Жигилева Е. А., Соловьев А. С.



Оглавление

ЗАДАЧИ.....	1
ЗАДАЧИ УЧАЩИХСЯ.....	2
Настоящая задача по органической химии для настоящих органиков.....	3
Треугольники – это весело.....	4
$1,099511628 \cdot 10^{12}$	4
Элемент из Америки.....	5
Последний в своём роде.....	6
Элемент – загадка.....	7
Интересный окислитель.....	7
Вася наблюдает за осадками.....	8
Газы, газы, газы.....	9
Углерод и водород: ничего лишнего.....	9
Искусственный Плавающий остров.....	11
Brown 1978.....	12
Да!.....	13
Комплекс неполноценности.....	14
От перемены мест слагаемых.....	15
Рандомный элемент.....	15
Неземная химия.....	16
Пятое агрегатное состояние.....	17
Жёлто-бирюзовый сад.....	18
С химика по факту.....	20
Не только цианиды.....	21
Редкий, но интересный.....	22
Ловись, рыбка, большая и маленькая!.....	23
Зубная фея.....	24
«Среднестатистический» илид.....	25
Поиск инварианта.....	28
Три на три.....	29
Очень страшный цикл Кребса.....	30
Синтез из «мёда».....	31
Задача НХ.....	32

ЗАДАЧИ ПРЕПОДАВАТЕЛЕЙ.....	34
Altan-аннулены.....	35
Уборка в лаборатории.....	37
Минерал около Сириуса.....	37
Решетки вокруг нас.....	38
Агент чистоты.....	39
Превращения одного элемента.....	39
Фавипиравир.....	40
Диаграммы электрохимии.....	41
Реакция Робинсона-Шепфа.....	42
Волк слабее льва и тигра.....	43
Если бы я знал, что такое электричество.....	43
Глоток свежести.....	44
Чертоги лаборатории.....	45
Дорисуйте палочку.....	46
ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА.....	47
РАСТВОРИМОСТЬ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ В ВОДЕ ПРИ 20°C.....	48
ОТВЕТЫ И РЕШЕНИЯ.....	49
ЗАДАЧИ УЧАЩИХСЯ.....	50
Настоящая задача по органической химии для настоящих органиков.....	51
Треугольники – это весело.....	53
$1,099511628 \cdot 10^{12}$	53
Элемент из Америки.....	55
Последний в своём роде.....	55
Элемент – загадка.....	56
Интересный окислитель.....	56
Вася наблюдает за осадками.....	57
Газы, газы, газы.....	58
Углерод и водород: ничего лишнего.....	58
Искусственный Плавающий остров.....	59
Brown 1978.....	60
Да!.....	60
Комплекс неполноценности.....	61
От перемены мест слагаемых.....	62
Рандомный элемент.....	62
Неземная химия.....	63
Пятое агрегатное состояние.....	65
Жёлто-бирюзовый сад.....	66
С химика по факту.....	67
Не только цианиды.....	68
Редкий, но интересный.....	69
Ловись, рыбка, большая и маленькая!.....	71
Зубная фея.....	71

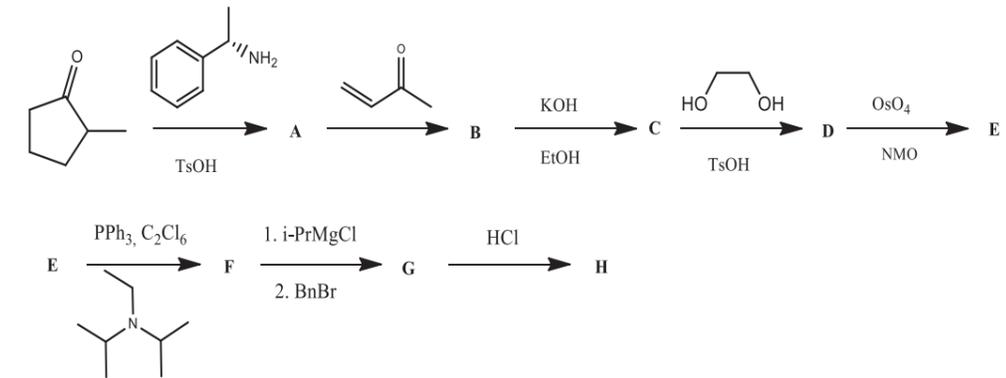
«Среднестатистический» илид.....	72
Поиск инварианта.....	74
Три на три.....	75
Очень страшный цикл Кребса.....	75
Синтез из «мёда».....	76
Задача НХ.....	77
ЗАДАЧИ ПРЕПОДАВАТЕЛЕЙ.....	80
Altan-аннулены.....	81
Уборка в лаборатории.....	81
Минерал около Сириуса.....	82
Решетки вокруг нас.....	83
Агент чистоты.....	84
Превращения одного элемента.....	84
Фавипиравир.....	85
Диаграммы электрохимии.....	85
Реакция Робинсона-Шепфа.....	86
Волк слабее льва и тигра.....	87
Если бы я знал, что такое электричество.....	88
Глоток свежести.....	88
Чертоги лаборатории.....	89
Дорисуйте палочку.....	90

ЗАДАЧИ

ЗАДАЧИ УЧАЩИХСЯ

Настоящая задача по органической химии для настоящих органиков

В 1985 году из бурых водорослей *Dictyota dichotoma* было выделено соединение **Q**. Оказалось, что оно может обладать противоопухолевым действием и появилась необходимость его получения в товарных количествах. Первым шагом к синтезу этого вещества стал синтез 5\6 транс-сочлененной системы **H**:

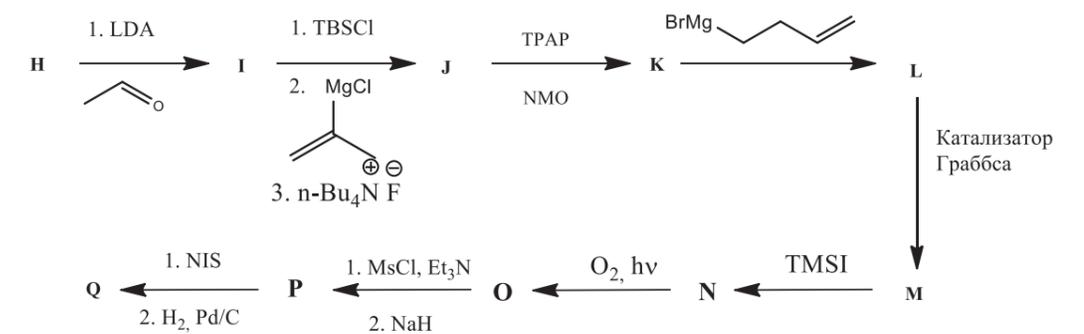


1. Определите структурные формулы **A – H**, указав конкретные стереоизомеры. Учтите, что реакция **D** в **E** приводит к наиболее термодинамически выгодному продукту в условиях кислой среды, а также имеет выход 59%.

Реакция **E** в **F** проходит через образование интермедиата **INT₁**. Также известно, что реальным реагентом в реакции является вещество **INT₂**, содержащее 4,505% водорода по массе.

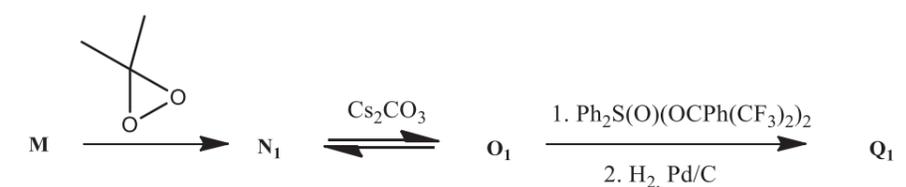
2. Укажите соединения **INT₁**, **INT₂**, если известно, что **INT₁** содержит 4 цикла.

Пользуясь уже имеющимися наработками несколько позже был проведен первый полный синтез вещества **Q** исходя из **H**:



3. Напишите соединения **H-Q**, учитывая, что соединение **O** содержит метиленовую группу (CH_2), а перед реакцией с магнием бромидом вещество **K** ввели в реакцию с LaCl_3 .

Также представляет интерес синтез предшественник диастереомера **Q**, **Q₁**:



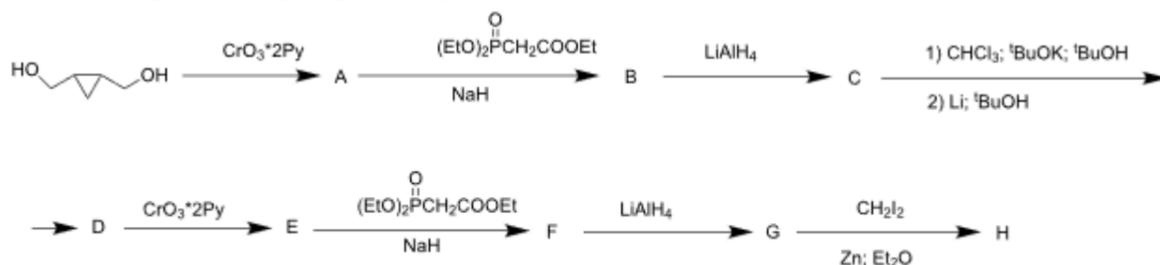
4. Определите структуры **N₁-Q₁**, а также укажите механизм образования **Q₁**.

Треугольники – это весело

«Чем больше X – тем веселей»

(с) М.И. Козлов

Почти у каждого химика есть любимое химическое вещество. У нас такого нет, но есть любимая геометрическая фигура, которая вдохновила на написание данной задачи.



1. Определите вещества А-Н.
2. Какое слово в цитате М.И. Козлова мы заменили на X?

1,099511628·10¹²

X - это старая песня Валерия Меладзе и назвать ее металлом может только совершенно несведущий в музыке человек.

Однажды, гуляя по лаборатории, юный химик Неакkuratкин наткнулся на неподписанную банку с оранжево-красными кристаллами соединения А. Недолго думая, он решил выяснить его состав. При нагревании его на спиртовке, оно разлагается с образованием X и выделением бесцветного газа [1]. Оно не растворяется в воде, но в концентрированной щелочи гидролизуется до В и D с выделением аммиака [2]. Для определения состава этого соединения Неакkuratкин взял 2г А, растворил в 50 мл конц. NaOH и разделил на две равные части: к первой части прибавил 4г I₂ растворенного в растворе KI.[3,4] На титрование данной смеси у него ушло 22,5 мл 0,1917М раствора В. При добавлении BaCl₂ и растворении выпавшего осадка в кислоте остаётся 2,489г нерастворившегося осадка С. Вторую часть он довел до нейтральной среды и прибавил 10г BaCl₂, высушил и взвесил осадок, его масса составила 3,647г [5,6]. В используется в лабораторной практике для проведения иодометрии.

1. Определите X, А-D (ответ подтвердите расчетом) и напишите уравнения реакций 1-6. В реакции 4 I₂ реагирует с D в соотношении 1 к 1.

Проведя расчеты, юный химик определил эти вещества и ему стало интересно осуществить некоторые синтезы, связанные с А. Сперва он нагрел это соединение в автоклаве до 100°С вместе с простым веществом X в CS₂, при охлаждении получив красные кристаллы неустойчивого соединения F(ω(X)=82,05%), плавящегося при температуре ниже комнатной [7]. Следующим синтезом он решил получить вещество J, которое можно синтезировать разными путями. Для одного из них Неакkuratкин прокипятил А с HgF₂ в CCl₄, при этом выделился бесцветный едкий газ K(ω(X)=49,23%), длительным выдерживанием которого в запаянном фторопластовом сосуде при стандартных условиях получается J - продукт циклизации K. Если же сосуд заменить на стеклянный и уменьшить давление до 0,5-0,6 кПа, то K будет постепенно реагировать с ним и превращаться обратно в А с образованием желто-зеленых кристаллов L(ω(X)=59,26%), не содержащего компонентов стекла, в качестве одного из побочных продуктов. Структура L до сих пор не изучена, его практический выход составляет 0,1% от теоретического, оно неустойчиво и при ≈100°С разлагается со взрывом. Фторированием А AgF₂ в CCl₄ Неакkuratкин получил вещество M - бесцветные

кристаллы, гидролизующиеся щелочью до D и E [8].

2. Определите вещества E, K-M (расчет) и напишите уравнения реакций 7-8.

После этих синтезов Неакkuratкин обнаружил, что А почти закончилось. Чтобы никто не заметил пропажи, он решил синтезировать его недостающее количество и наполнить банку. Он взял избыток X и прохлорировал его небольшим количеством Cl₂, получив дымящую желто-оранжевую жидкость N [9]. При синтезе N образуется также побочный продукт, степень окисления X в котором больше на 1 [10]. Для следующей стадии он получил сжиженный аммиак и уже потянулся за колбой с N, но по пути уронил неплотно закрытую бутылку с ДМФА в аммиак. Решив, что синтез и так выйдет, он стал медленно прибавлять N в эту смесь. И каково же было его удивление, когда помимо А он обнаружил жёлтый осадок и налет на стенках колбы [11]. Найдя в интернете информацию, что это были X и O(ω(H)=0,4184%), Неакkuratкин заинтересовался строением O и решил синтезировать соединения P и R. Для этого он нагрел А и N₂H₄ в бензоле до 46°С [12], получив P(ω(H)=0,9009%) со структурой, сильно отличающейся от структуры А. Но на этом наш химик не остановился: восстановив N при помощи 0,6 экв H₂ [13] он сконденсировал полученную оранжево-красную жидкость S с P в присутствии пиридина[14], после чего немного погрел с обратным холодильником в среде CS₂ (чтобы избежать образования полимера), и получил бициклическое соединение R(ω(X)=92,63%) - светло-янтарные кристаллы. Проведя такую же реакцию, но взяв вместо P вещество O, Неакkuratкин получил T(ω(X)=95,597%) [15] - устойчивые на воздухе кристаллы жёлтого цвета, успешно завершив на этом свою работу в лаборатории.

3. Определите вещества N-T и напишите уравнения реакций 9-15, учитывая, что в реакции 11 коэффициент перед N равен 36.

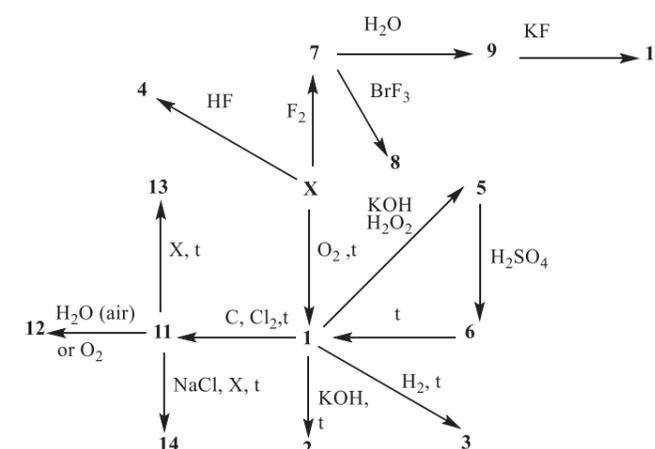
4. Нарисуйте структурные формулы веществ А, F, J, K, M, O, P, R, T, если известно, что P и O имеют схожие структуры.

X, A, F, J, M, O, P, R, T имеют в своем составе циклы. В структуре F присутствуют 2 кумулированные двойные связи. R имеет ось симметрии 2-го порядка и 2 фрагмента из 5 атомов X, идущих подряд. CS₂, CCl₄, ДМФА и пиридин выступают только в роли растворителя, M содержит на одно мономерное звено больше, чем J.

Элемент из Америки

В историю открытия элемента X внесли наибольший вклад три ученых: Чарльз Хэтчетт, Генрих Розе и Бломstrand. Хэтчетт открыл элемент и дал ему название, которое впоследствии было изменено Розе. Однако ни Хэтчетту, ни Розе не удалось выделить его в чистом виде. Лишь в 1866 году Бломstrand путем восстановления хлорида элемента X водородом смог получить его в чистом виде.

Далее представлена цепочка превращений, отображающая химические свойства X и его соединений.



Дополнительная информация:

- соединение **13** является кластером;
- соединение **14** имеет кластерный анион и содержит в своем составе четыре катиона натрия;
- простое вещество **X** не растворяется в царской водке;
- элемент **X** в соединении **4** имеет координационное число 6;
- в соединении **4** входит один атом **X**.

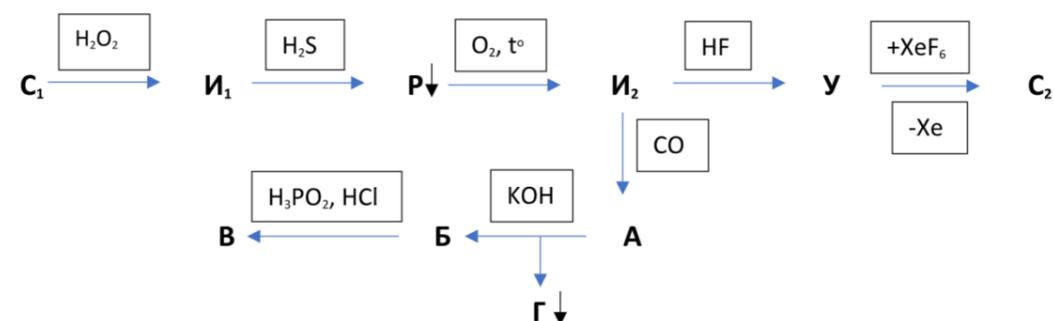
Соединение	Цвет	Массовая доля X, %
1	белый	???
2	???	???
3	синий	???
4	???	44,71
5	желтый	27,51
6	лимонно-желтый	58,86
7	бесцветный	???
8	???	28,62
9	???	???
10	???	27,35
11	желтый	???
12	бесцветный	43,16
13	???	49,56
14	???	43,29

Вопросы:

- определите элемент **X** и укажите его первоначальное название;
- определите соединения **1-14**.

Последний в своём роде

Элемент **X** назван в честь одной из рек Германии. Он стал последним открытым элементом, у которого известен стабильный изотоп. Ниже представлена цепочка превращений, в которой каждое вещество содержит элемент **X**.



Дополнительно известно:

- вещество **C₁** является простым веществом элемента **X**;

вещества **A, G, P** и **I₂** – бинарные;

B имеет ионное строение, и его двухзарядный анион состоит из двух элементов и содержит связь **X-X**;

Y и **C₂** имеют одинаковый качественный состав и массовые доли **X** в них равны 73,54% и 67,66% соответственно;

массовые доли **X** в **A** и **G** равны 79,51% и 85,34% соответственно.

1. Определите все вещества и напишите все реакции.
2. Как “называется” последовательность реакций из **C₁** в **C₂**?

Элемент – загадка

Элемент **X** образует достаточно большое количество кислот. Об их производных и пойдёт речь в данной задаче. Натриевая соль кислоты **A** получается при добавлении оксида **B** к натриевой соли другой кислоты **C**, в состав которой также входит элемент **X**. Кислота **A** формально соответствует оксиду **D**, но сам **D** при этом не растворяется в щёлочи. Элемент **X** входит в состав очень важной кислоты **E**, являющейся продуктом многотоннажного производства, но мало кто знает о производных кислоты **F**, не выделенной в чистом виде. Натриевая соль кислоты **F** образуется при добавлении **Na₂O** к натриевой соли кислоты **E** при длительном нагревании.

1. Определите соединения **A-F** и **X**, если известно, что:

- а) в соединении **C** ω(H)= 3,23%; б) соотношение кислорода и элемента **X** в кислоте **A** = 3:2;
- в) оксид **B** используется для получения безводных солей кислоты **E**.

2. Назовите тривиальное название натриевой соли кислоты **A**.

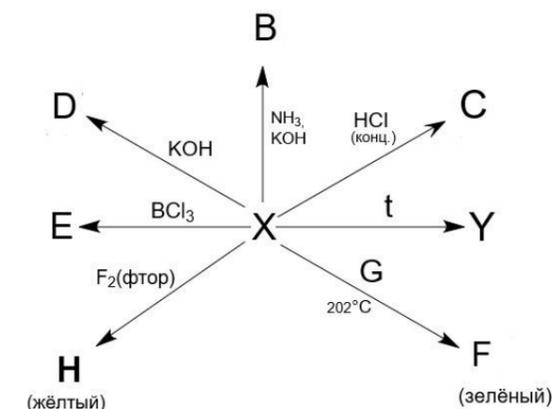
При взаимодействии высшего оксида элемента **X** с озоном образуется неустойчивая парамагнитная частица **G**, в которой мольные доли элементов соотносятся как 1 к 3.

3. Нарисуйте структурную формулу этой частицы.

Интересный окислитель

X – оксид металла **A**, сильный окислитель, жёлто-коричневые кристаллы. Чистый **X** – бесцветный, однако примеси его другого оксида дают жёлтый оттенок. Умеренно растворим в воде.

В приведённой ниже схеме все вещества содержат металл **A**:



G – фторид металла **A**, в котором степень окисления **A** на 2 ниже, чем в **X**.

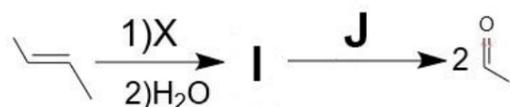
F и **H** - оксофториды металла **A**, **E** – оксохлорид **A**

В **F** металл **A** в относительно редкой для себя степени окисления.

В **B** $\omega(\text{N})=4,81\%$ (**N** – азот)

В **H** $\omega(\text{A})=68,84\%$

Также **X** используется как реагент в органической химии:



Вопросы:

1)Расшифруйте **A-E**, **F**, **G**, **H**, **X**, **Y**, **I**, **J**.

2)Укажите структуру **H**.

Вася наблюдает за осадками

*«Дышать на аналитике нельзя, все это знают,
Там в атмосфере сероводород».*

Вася К. взял свежеприготовленный раствор FeCl_2 . Определение содержания железа (II) обычно проводят прямым титрованием стандартным раствором перманганата калия в кислой среде. Вася взял аликвоту 10 мл. Раствор перманганата калия имел концентрацию 0,005 М. Мальчик титровал до появления устойчивой розовой окраски и свои результаты записал в таблицу:

V(анализ. р-ра), мл	V(KMnO_4), мл
10,0	8,45
10,0	7,90
10,0	8,00
10,0	8,10

Выяснив концентрацию раствора FeCl_2 , Вася разделил раствор на две порции и приступил к выполнению экспериментов.

Первый эксперимент:

Через первую порцию раствора юный химик пропускал сероводород, пока pH раствора не достиг значения 5,45.

Второй эксперимент:

Во вторую порцию FeCl_2 Вася добавил равный объём раствора CoCl_2 , причём концентрация хлорида кобальта была равна концентрации хлорида железа (II), и захотел выяснить, при каком диапазоне pH будет осажаться только CoS , если пропустить через полученный раствор H_2S до насыщения, а затем начать добавлять по каплям концентрированную серную кислоту.

При решении задачи считать, что ионы Fe^{2+} не окисляются.

Вопросы:

1. Рассчитайте концентрацию раствора FeCl_2 , с которым работал Вася.
2. Какая доля (в %) ионов Fe^{2+} осталась в растворе в первом эксперименте?
3. Оцените диапазон pH, который получил Вася во втором эксперименте.

Справочная информация:

$$P(\text{FeS}) = 3,7 \cdot 10^{-19}$$

$$P(\text{CoS}) = 4,0 \cdot 10^{-21}$$

$$K_{a1}(\text{H}_2\text{S}) = 6,0 \cdot 10^{-3}$$

$$K_{a2}(\text{HS}^-) = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

Концентрация насыщенного раствора H_2S равна 10^{-1} М.

Газы, газы, газы...

При обработке бинарного соединения **A** водой (р-ция 1) образуются газ **X** и раствор вещества A_1 ($\omega(\text{O}) = 40\%$). Газ **X** бурно реагирует с кислородом при нагревании. Продуктом реакции является смесь жидкостей (при н.у.) $\text{X}_1 - \text{X}_3$ (р-ция 2), близких по физико-химическим свойствам. Если в реакцию с **A** вступит X_3 (р-ция 3), то выделится газ **Y**, способный восстановить серебро из его фторида(I) (р-ция 4). При реакции X_2 с **A** образуется смесь веществ A_1 и A_2 , так же сходных по строению и свойствам, а также смесь газов **X** и **Y** (р-ция 5).

1. Напишите уравнения реакций 1 – 5. Определите вещества **A** – A_2 , **X** – X_3 , **Y**, если известно, что при взаимодействии **X** с этиленом на платиновом катализаторе образуется несимметричный углеводород, а молярная масса вышеуказанных жидкостей возрастает в ряду $\text{X}_1 - \text{X}_3$.
2. Напишите формулы газов **W** и **Z** являющихся аналогами **Y**, и уравнение «реакции» разложения **Z** («р-ция» б), если известно, что он применяется для изготовления источников подсветки в приборах.
3. Какой продукт ($\text{X}_1 - \text{X}_3$) преобладает в реакции 2?

Углерод и водород: ничего лишнего

Настя обожает химию и хорошо знает тривиальные названия углеводородов. Она решила составить кроссворд и загадать её самый любимый углеводород. Однако, её подруга Катя сказала, что такая задача слишком сложная и предложила её переделать. И вот Настя переделала задачу и хочет, чтобы вы тоже узнали интересные названия углеводородов.

A – Ментан ($\text{C}_{10}\text{H}_{20}$) – углеводород, углеродный скелет которого аналогичен пара-трет-бутил-метилбензолу.

B – Пиперилен (C_5H_8) – сопряжённый неразветвлённый диен.

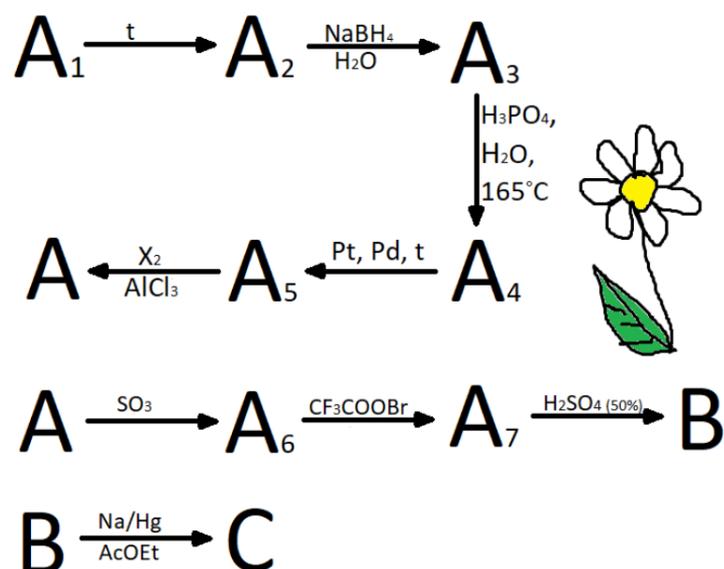
C – Циклооктен (C_8H_{14}) – циклический углеводород, не содержащий метильные группы.

D – Твистан ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$) – каркасный углеводород, содержащий шестичленные циклы и два типа атомов водорода в соотношении 1:3.

Решите цепочку уравнений и найдите соединения **A-H**. Укажите область применения соединения **E**. Дополнительно известно, что реакция из **A** в **D** названа именем русского химика-органика, представителя Казанской химической школы. Соединение **C** является гигроскопичным веществом, поэтому при хранении в недостаточно герметичных емкостях происходит не только его испарение, но и поглощение влаги из воздуха. Соединения **G** и **E** циклические.

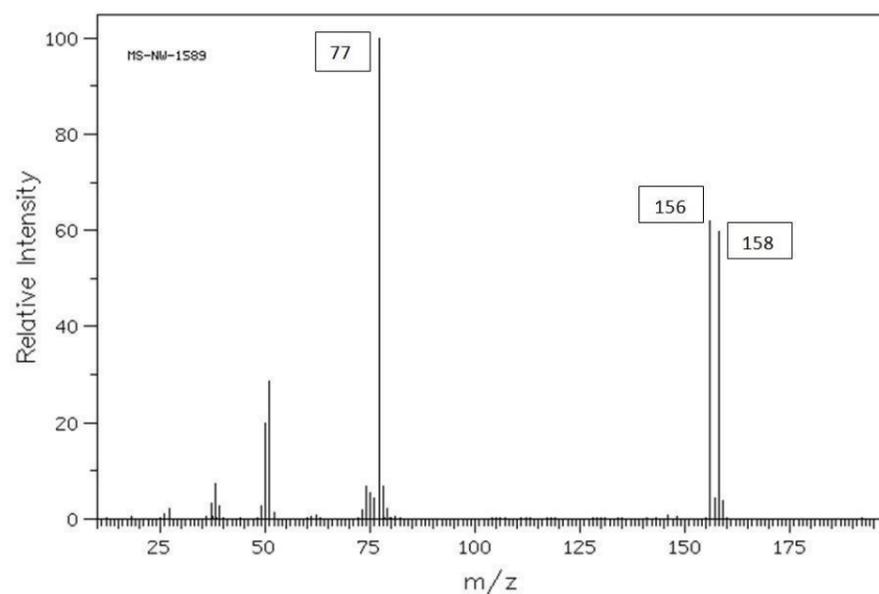
Brown 1978

Такие молекулы, как R_2Hg и $RHgX$ имеют линейное строение. Попытки получить изогнутую связь $-Hg-$ не приводили к особым успехам. Один из примеров такого «удачного» синтеза приведен на схеме. А перед этим вам потребуется разгадать вещество **B**:



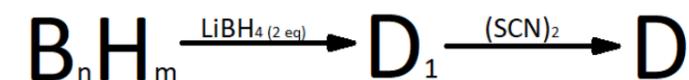
Дополнительно известно:

- В соединении A_1 $\omega(Ca)=20,218\%$
- Масс-спектр соединения **A** выглядит следующим образом:



- В C $\omega(Hg)=72,5\%$

Также известно, что безводородный аналог соединения **C**, где $\omega(Hg)=57,5\%$, используется в качестве антикрауна, при этом он способен связывать соединение, которое можно синтезировать следующим образом:



где $B_n H_m$ является кристаллическим веществом, полученный нагреванием диборана до $280^\circ C$. Дополнительно известно, что массовая доля бора в этом соединении меньше 90%.

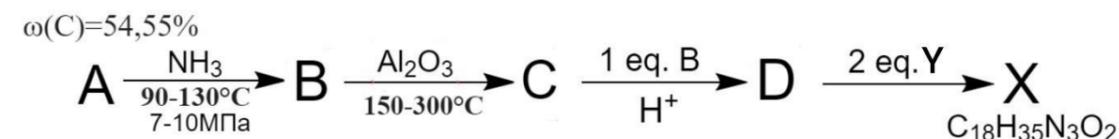
Вопросы:

- 1) Определите вещества $A_1 - A_7$, **A**, **B**, **C**, D_1 , **D**.
- 2) Определите вещество X_2
- 3) Определите формулу $B_n H_m$
- 4) Опишите принцип действия безводородного аналога соединения **C** на анион вещества **D**

Да!

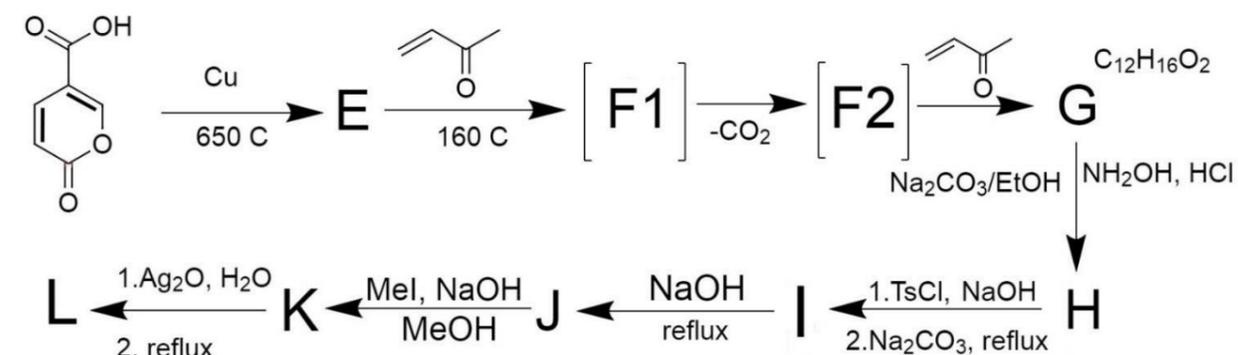
Великий и могучий русский язык.

Вещество **X** было впервые синтезировано группой австралийских химиков в 2006 году, и способно образовывать комплексы с ионами меди Cu^{2+} . **X** можно синтезировать по приведенной ниже последовательности реакций. Дополнительно известно, что в ходе превращения **B** в **C** выделяются 2 молекулы воды. Соединение **A** содержит один цикл, а **Y** содержит два конденсированных цикла, а также 73,47% углерода и 10,20% водорода по массе.



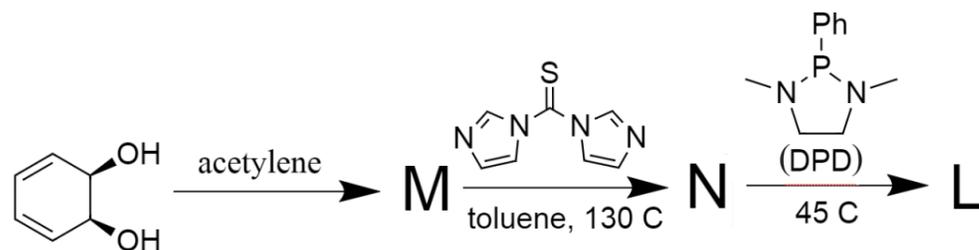
1. Приведите структуры соединений **A-D** и веществ **X** и **Y**.

Множество соединений были названы из-за каких-то своих структурных особенностей. Так, соединение **L** получило номенклатурное название Bartelene из-за внешнего сходства с бочкой. Впервые **L** было синтезировано в 1960 году Говардом Циммерманом по приведенной ниже цепочке. Соединения **F1** и **F2** являются промежуточными в стадии превращение **E** в **G**, и в ходе реакции выделяется 1 молекула углекислого газа. Стадия превращения **H** в **I** протекает с перегруппировкой.



2. Приведите структуры соединений E-L.

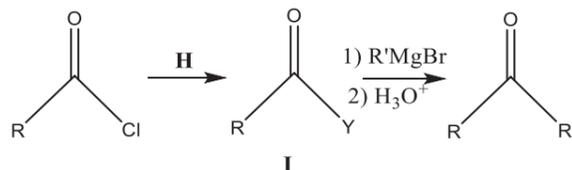
Соединение L также можно получить с помощью альтернативного пути.



3. Приведите структуры соединений M и N.

Комплекс неполноценности

Соединения элемента X широко используются как в органической, так и в неорганической химии. Например, соли иона A, изоэлектронного известному пропелленту B, удобны для получения в лаборатории небольших количеств вещества C. Соединение D ($\omega(X)=5,36\%$), в состав которого входят 4 одинаковых алкильных заместителя, используется для снятия одного из видов защиты спиртов и как катализатор межфазного переноса, а соединение E ($\omega(X)=13,08\%$) и его более современные аналоги F ($\omega(X)=8,38\%$) и G ($\omega(X)=9,52\%$) используют в качестве сильных оснований. Соединение F содержит кремний, а G имеет в своём составе шестичленный гетероцикл. Ещё одно соединение этого элемента H применяется в органическом синтезе в соответствии с нижеприведённой схемой:



Один из классов органических соединений X (назовем его X') сам требует защиты. Такая защита часто применяется в синтезе биологически активных веществ.

1. Напишите структурные формулы всех упомянутых соединений. Для соединений E-G приведите аббревиатуры, для I – тривиальное название. Приведите любой способ защиты X' в общем виде. Напишите 3 именные реакции, в которых соединения X применяются не только как кислотно-основные реагенты.

Для лигандов, образованных только атомами X известно не менее 5 типов координации. Ниже приведены примеры соединений (K, L, $[\text{Ph}_4\text{As}]_2[(\text{WCl}_5)_2\text{X}_4]$), в которых реализуются три различных типа координации:

- 1) $\text{OsO}_4 + \text{J} \rightarrow \text{K} + \text{H}_2\text{O}$ ($M_K=253$ г/моль);
- 2) $\text{L} = [\text{X}(\text{MCH}_3)_4]\text{F}$;
- 3) $2\text{Ph}_4\text{AsCl} + 2\text{WX}_3\text{Cl}_5 \rightarrow [\text{Ph}_4\text{As}]_2[(\text{WCl}_5)_2\text{X}_4] + \text{X}_2$

Дополнительно известно, что лиганд в соединении $[\text{Ph}_4\text{As}]_2[(\text{WCl}_5)_2\text{X}_4]$ изоструктурен соединению N. Впервые N было синтезировано Фридрихом Вёлером из J и углекислого газа.

2. Нарисуйте структурные формулы упомянутых соединений, если известно, что M – металл, с помощью соединений которого снимают тиацетальную защитную группу.
3. Приведите: а) пример неорганического ароматического соединения, содержащего X; б) пример структурной изомерии в гидриде X, если это соединение состоит менее, чем из 5 атомов; в) реакцию гидрида X с гидридом элемента, находящегося в одной группе с X.

От перемены мест слагаемых...

«Вы любите розы?»

Народный фольклор

Элемент X получил своё название за цвет самого известного своего соединения A, которое получают реакцией одного из устойчивых оксидов B (81,1% масс. самого тяжелого элемента) с соляной кислотой в воде (реакция 1). Вещество A осаждается в виде красно-розовых кристаллов при медленном упаривании раствора. Известно, что A не реагирует с раствором нитрата серебра, однако после длительного кипячения A в воде (реакция 2) нитрат серебра реагирует с ним, давая белый творожистый осадок, растворимый в аммиаке (реакция 3). Дополнительно учтите, что 5,09 г A после кипячения в воде дают с нитратом серебра 8,31 г осадка, а цвет раствора после кипячения меняется на жёлтый.

Если к жёлтому раствору после реакции 2 добавить соляную кислоту и прокипятить, то цвет раствора меняется на розовый (реакция 4). Получившийся раствор не даёт осадка с нитратом серебра.

1. Определите элемент X (ответ подтвердите расчётами), вещества A и B, напишите уравнения реакций 1-4.

При реакции B с разбавленной серной кислотой в воде при небольшом нагревании образуется вещество C (реакция 5) в виде жёлтых кристаллов. Раствор C реагирует с избытком хлорида бария с образованием белого осадка, нерастворимого в кислотах, при этом из 2,39 г C образуется 2,239 г осадка. Однако, если проводить реакцию B с серной кислотой при кипячении, то вместо C в процессе кристаллизации осаждается красный аморфный D (реакция 6), не реагирующий с хлоридом бария. Дополнительно известно, что после длительного выдерживания C и D над безводным хлоридом кальция в эксикаторе потеря массы составляет 33,78% и 12,72% соответственно.

2. Определите неизвестные вещества, напишите уравнения реакций 5-7.

3. Почему условия реакции оксидов с кислотами так сильно влияют на реакционную способность перечисленных веществ в обменных реакциях?

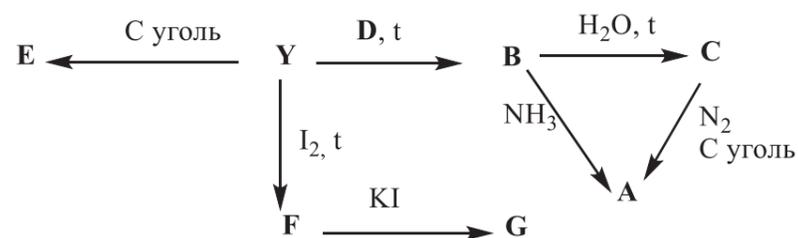
Рандомный элемент

Элемент X составитель задачи выбрал с помощью сайта random.org.

1. Найдите элемент X.

Ну а теперь, если серьёзно, то этот элемент очень интересен своими свойствами и областями применения. Одна из версий гласит, что его название произошло от имени королевы фей, но существует и другая теория происхождения его названия. Его хлорид в одной из степеней окисления применяется для создания дымовых завес. Соединения X также применяются для производства красок и для создания двигателей самолётов. Соединение A – бинарное соединение элемента X ($\omega(X)=77,38\%$) применяется для производства бижутерии и для покрытия куполов церквей, поскольку имеет цвет, похожий на золото. Вещество A получают из другого бинарного соединения B ($\omega(X)=25,22\%$) при реакции с аммиаком, именно это соединение используют для создания дымовых

завес, при нормальных условиях это вещество представляет собой бесцветную жидкость, дымящую на воздухе. Соединение **С** применяется для производства белил и бумаги ($\omega(\text{X})=60,0\%$). Вещество **Г** является комплексом и содержит в своём составе три элемента ($\omega(\text{X})=5,39\%$). Ниже представлена схема превращений соединений элемента **Х**, где за **Y** обозначено простое вещество элемента **Х**:



1. Определите вещества **A-G** и элемент **X**. Напишите уравнения всех реакций.
2. Приведите вторую теорию происхождения элемента **X**.
3. Нарисуйте структуру аниона комплекса **G**.

Также у элемента есть и низшая степень окисления. Такие вещества обладают красным оттенком и являются очень сильными восстановителями. Так, при электролизе вещества **O** в сернокислой среде получается вещество **П** винно-красного цвета (реакция 12).

1. Определите элемент **Э** и формулу минерала. Кто занимался исследованием данного простого вещества до Пелиго? (фамилия).
2. Установите формулы веществ и напишите уравнения реакций.
3. Приведите структурную формулу **M**.
4. Какие изотопы данного элемента вам известны?
5. Закончите название вещества **D**.
6. Каким распадам должен подвергнуться наиболее распространённый изотоп **Э**, чтобы получить изотоп элемента **ЭI**, стоящего в Периодической системе перед ним? Напишите схемы превращений. Массовое число изотопа **ЭI** на 4 меньше массового числа наиболее распространённого изотопа **Э**.

Неземная химия

Юный минералог Джеймс, путешествуя по США, решил посетить плато Колорадо, чтобы увидеть удивительный минерал, встречающийся в качестве вкраплений в песчанике. Элемент-металл, содержащийся в данном минерале, был получен в чистом виде Пелиго в 1840 году. Массовая доля в минерале этого радиоактивного элемента **Э**, напоминающего по внешнему виду сталь, равна 52,77%. Также известно, что минерал содержит калий, ванадий и является гидратом ($\omega(\text{H}_2\text{O})=5,99\%$). В его составе есть катион **K**, содержащий **Э** в высшей степени окисления и являющийся трехатомным ионом.

Простое вещество **A**, образованное элементом **Э**, окисляется на воздухе до зелено-чёрного оксида **B** ($\omega(\text{Э})=84,8\%$) (реакция 1). Помимо этого оксида элемент образует ещё два: темно-коричневый оксид **B** при взаимодействии простого вещества с водяным паром (реакция 2) и желто-оранжевый оксид **Г**.

При взаимодействии **Г** с водой образуется светло-жёлтое вещество **D**, «... кислота» (реакция 3). **E**, ацетат катиона **K**, при взаимодействии с ацетатом цинка образует жёлтый раствор вещества **Ж** ($\omega(\text{Э})=49,64\%$), в котором **K** служит комплексообразователем (реакция 4). Также известно, что **Ж** служит аналитическим агентом на катионы Na^+ . При добавлении к раствору **Ж** хлорида натрия образуется желтый осадок **З** (гексагидрат) (реакция 5).

Однако для элемента **Э** характерно образование и анионов. Так, анион **M** образуется при взаимодействии раствора аммиака с веществом **L**, нитратом катиона **K**. Образующееся вещество **I** выпадает в осадок жёлтого цвета (реакция 6). При действии HCl **I** переходит в раствор, образуя вещество **P** (реакция 7). Также вещество **P** можно получить пропусканием кислорода через водный раствор **C** (реакция 8), который, в свою очередь, образуется при взаимодействии **A** с HCl (реакция 9). Интересно заметить, что вещества и ионы **Г-M** содержат элемент **Э** в высшей степени окисления, наиболее устойчивой для него, однако они не являются сильными окислителями.

Для получения соединений, где **Э** имеет меньшую степень окисления и является хорошим восстановителем, проводят реакцию взаимодействия соединения **L** с цинком в кислой среде (реакция 10) и получают вещество **H** зелёного цвета. При взаимодействии **H** с окислителем (например, KMnO_4 в нейтральной среде) получается вещество **O**, содержащее **K** (реакция 11).

Пятое агрегатное состояние

Всем известно, что существует 4 агрегатных вещества: твердое, жидкое, газообразное и плазма. Но также существует пятое агрегатное состояние - Бозе-Эйнштейновский конденсат, основу которого составляют бозоны, охлаждённые до температур, близких к абсолютному нулю. В таком сильно охлаждённом состоянии достаточно большое число атомов оказывается в своих минимально возможных квантовых состояниях и квантовые эффекты начинают проявляться на макроскопическом уровне.

Впервые - Бозе-Эйнштейновский конденсат был создан в 1995г. Для этого использовали зеленый газ **X**, образованный элементом **Э**.

A – рыжее вещество, содержащее в себе элемент, образующий газ **X**. **A** – сильный окислитель, так при взаимодействии **A** с подкисленной серной кислотой KI выделяется коричневый осадок (реакция 1). Причем если взять 10 г **A**, выделится 32,4 г коричневого осадка. Также если к оставшемуся в растворе веществу **B** (содержащему элемент **Э**) добавить $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$ в осадок выпадут желтые октаэдрические кристаллы **B** (реакция 2).

Г – желтое вещество, содержащее в себе элемент **Э**. **A** и **Г** имеют одинаковый качественный состав. **Г** растворяется в горячей воде с выделением кислорода, образуя вещество **D** (реакция 3). Причём если растворить 10 граммов **Г**, выделится 0,61 л O_2 (при $t=30^\circ\text{C}$ и атм. давлении).

При реакции **D** с HNO_3 образуется вещество **E** (реакция 4). При добавлении к насыщенному раствору **E** 94%-й HNO_3 при 0°C в осадок выпадают бесцветные иглы **Ж**, причем масса **Ж** в 1,85 раз больше массы **E**. При несильном разбавлении и нагреве раствора, после перемешивания вместо **Ж** выпадает новый осадок **З**, состоящий из прозрачных, октаэдрических, уже не игольчатых кристаллов. Потеря массы осадка составляет 23%.

Соединения, содержащие в себе элемент **Э**, образуют комплексы с краун-эфиром *crypt-222* (7,45% - N; 57,45% - C; 9,57% - H; 25,53 - O.): $\text{E} + \text{crypt-222} = \text{I}$ (реакция 7). В комплексном соединении **I** *crypt-222* включает катион в координационный полиэдр, имеющий форму двухшапочной тригональной призмы.

1. Определите газ **X** и элемент **Э** и расшифруйте соединения **A-II**, напишите уравнения реакций (**A-II** содержат в себе элемент **Э**)
2. Предположите какую структурную формулу может иметь сурт-222 и комплексный катион соединения **II**.

Жёлто-бирюзовый сад

*«-С чем вы смешиваете свои краски?
-Я смешиваю их с моими мозгами, сэр».
Ответ английского ученого Джона Опи.*

Картины Lourry Legarde сияют яркими цветами и насыщенными оттенками, её творения полны эмоций и ловко запечатляют заветные моменты жизни. Lourry начала заниматься искусством в раннем возрасте и всегда была художником, даже в начальной школе. «Искусство, говорит она, - всегда было во мне». Но каждому химику понятно, что этого искусства не было бы, если бы химия не имела настолько ярких и красочных соединений.



Yellow And Turquoise Garden (Жёлто-бирюзовый сад)

Lourry Legarde

Проанализируйте таблицу и ответьте на следующие вопросы:

	ρ , г/см ³	a, Å	b, Å	c, Å	Z, A
Рис.1	5.602	3.100	3.100	5.020	2
Рис.2	4.872	5.818	5.818	5.818	4
Рис.3	6.298	8.590	4.295	4.295	2
Рис.4	5.051	8.476	4.238	4.238	2
Рис.5	5.242	4.758	5.758	12.991	6

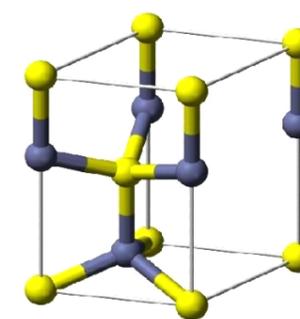


Рис.1

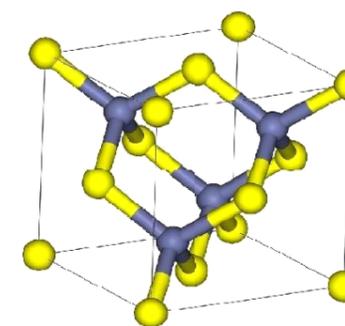


Рис.2

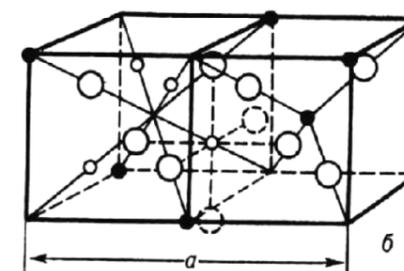


Рис.3

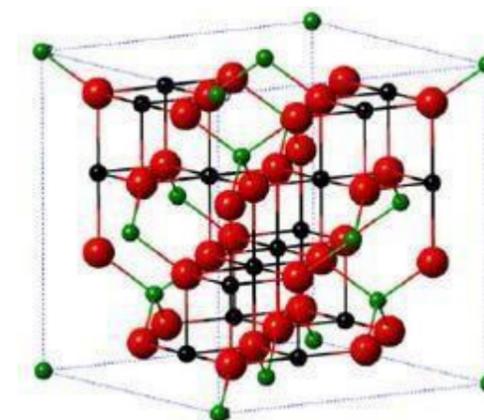


Рис.4

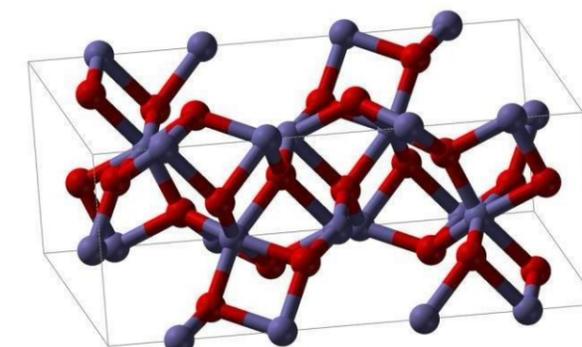


Рис.5

Дополнительная информация:

- 1) Вещества на рисунках 4 и 5 имеют одинаковый качественный, но разный количественный состав;
- 2) При обработке вещества из рисунка 4 образуется бледно-светло-зеленоватый раствор, а добавление роданида калия приводит к образованию насыщенного кровавого раствора;
- 3) Вещество на рисунке 3 подвергли обжигу, в результате которого выделились вещества А и Б. После разделения данных соединений к соединению А добавили концентрированный раствор аммиака и пропустили ток кислорода, в результате чего образовался синий раствор. Далее к этому раствору добавили иодид калия, при этом выпали в осадок красные кристаллы. Вещество Б разделили на две равных по массе навески. К первой при нагревании добавили концентрированный раствор серной кислоты (видимых изменений реакций не наблюдалось). Вторую навеску хлорировали в смеси с углём, в результате чего образовалась дымящаяся на воздухе жидкость. Отделив её от смеси, к данному соединению добавили гипохлорит нитрония, после чего выделился жёлто-зелёный газ.

1. Какие вещества загаданы под соответствующими рисунками?
2. Как цвета данных веществ соотносятся с цветовой гаммой картины? Объясните свои рассуждения.
3. Опишите все химические превращения (напишите уравнения реакций).
4. Почему при обработке соединения 4 образуется бледно-светло-зелёный раствор?

Примечание: вещество на рис. 4 используется в картине в малых количествах.

С химика по факту

«Яма, наполненная бромом, может хлорироваться только четырьмя молекулами углерода.»

Однажды химик Рустам решил отправиться в путешествие по Ставропольскому краю и волею судьбы он попал к подножию горы Бештау, которая и дала название Пятигорску. Там он обнаружил вход в давно заброшенную секретную шахту «Рудник №1», где во времена СССР добывалась интересная руда. Пройдя вглубь, он нашел несколько необычных с виду осколков породы и забрал их в лабораторию. Учитель юного исследователя рассказал, что можно сделать с минералом и какими свойствами будут обладать многие другие вещества А-Z.

Растворение образца породы в азотной кислоте привело к цветному раствору, содержащему две соли: А в очень малом количестве и кристаллизующуюся из водного раствора соль В. Соль В ($\omega(\text{O})=44,62\%$) способна дубить желатин и при разложении даёт С, используемое в производстве особого вида стекла.

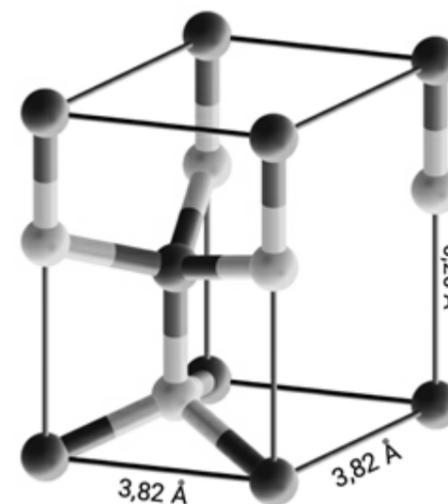
Металл Z, содержащийся в В, образует устойчивое соединение Q ($\omega(\text{C})=43,05\%$) с ароматическим анионом, а тривиальное название Q оканчивается на *-цен*. Синтез Q проходит в две стадии. На первой мягкий щелочной металл Т, хлорид которого W образует минерал сильвин, добавляют к циклическому углеводороду U, а затем добавляют галогенид R с $\omega(\text{Z})=62,63\%$

Катион металла Т содержится в широко известном окислителе S, который при нагревании со щёлочью на воздухе даёт голубой плав I.

Раствор соли А, содержащей G, окрашивает пламя горелки в карминово-красный цвет, а при

действии вещества D, являющегося компонентом в синтезе суперкислот, выпадает осадок E. Если E смешать с F ($\omega(\text{X})=76,09\%$) и расплав подвергнуть электролизу, то образуется простое вещество G и газ H (молярная доля самого тяжёлого элемента в составе 25%), конденсирующийся при 12 °С, который воспламеняет стекло.

Соединения G раньше использовались в изготовлении СПД (светомасс постоянного действия), активатором в которых служила соль L, содержащая металл Y ($\omega(\text{Y})=67,15\%$), при этом оксид металла Y – M, белое твердое вещество, при прокаливании желтеющее без потери массы. Соль L существует в природе в виде двух минералов. Кристаллическая решетка одного из них приведена на картинке, его плотность 3,542 г/см³. Получить L можно действием раствора P на растворимые соли Y. Именно содержание P в воде зачастую и определяет, будет ли турист, прибывший в Пятигорск, пить эту воду.



1. Определите все вещества, зашифрованные буквами А-Z.
2. Напишите уравнения всех описанных реакций.
3. Какое название имеет минерал, который нашел Рустам? Напишите формулу его основного компонента.
4. Назовите два минерала, в виде которых в природе встречается соль L.
5. Название металла G отличается от названия «розового» металла на одну букву. Что за «розовый» металл?
6. По какой причине G сопровождает Z? Напишите соответствующие схемы превращений.

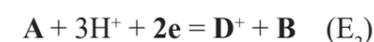
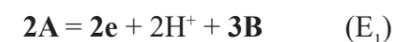
Не только цианиды...

Весьма интересной представляется химия неорганических соединений, содержащих группу X, образованную элементом R. Эти вещества являются производными кислоты А.

А - бесцветная, летучая, взрывоопасная и очень ядовитая жидкость, по аналогии с циановодородом. Однако она имеет очень резкий и неприятный запах, в отличие от HCN, что делает ее доступней для своевременного обнаружения. Выше 300 °С А разлагается.

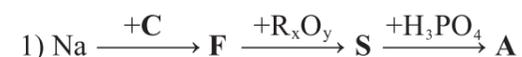
Некоторые металлы (медь, железо, цинк, никель, марганец и др.) она способна растворить, как и многие другие кислоты, однако выделяется при этом не водород, а смесь двух газов В и С.

Газ В также можно обнаружить в кислом растворе А, что объясняется следующими полуреакциями:



Если смешать А(конц.) и HCl(конц.), то можно получить аналог царской водки (смесь 1). Эта смесь также является очень сильным окислителем и способна растворять даже золото.

Получить А можно по следующим реакциям:





Соли тяжелых металлов кислоты **A** очень неустойчивы и взрывоопасны, с чем связано применение некоторых из них в качестве детонаторов. Пример тому — соединение PbX_2 .

1) Расшифруйте **C** и **B**. В промышленности **C** получают напрямую из **B**. Дополнительно известно, что **C** очень хорошо растворяется в воде.

2) Определите группу **X** и кислоту **A**. Из эбулиоскопических исследований водного ($K_{\text{эб}} = 0,52 \text{ кг} \cdot \text{K}/\text{моль}$) раствора **S** получены следующие данные:

$$\Delta T_{\text{кип}} = 0,116 \text{ град.}; \text{ при } m(\text{H}_2\text{O})=137 \text{ г.}, m(\text{S}) = 1 \text{ г.}$$

(Ответ подтвердите расчетом).

3) Опишите анион X^- резонансными структурами. Напишите реакцию разложения **A**.

4) Напишите уравнения реакций синтеза кислоты 1 и 2. **I** применяется в качестве компонента ракетного топлива. **K** - слабая кислота, устойчивая ниже 0°C . Расшифруйте все вещества.

5) Оцените мольную долю протонированной формы кислоты **A** ($\text{p}K_{\text{a}} = 4,7$) в водном растворе **S** при $\text{pH}=7$.

6) Напишите общее уравнение диспропорционирования **A** в присутствии H^+ . Определите катион **D**. Оцените константу равновесия этой реакции, если стандартные электродные потенциалы $E_1 = 3,1 \text{ В}$ и $E_2 = 1,96 \text{ В}$. ($T = 25^\circ\text{C}$).

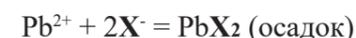
7) При атмосферном давлении **A** кипит при $T=37^\circ\text{C}$. Определите давление, при котором это вещество закипает уже при 0°C . Дополнительно про **A** известно, что:

$$\Delta_f H(\text{жидк.}) = 264 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_f H(\text{газ}) = 294 \text{ кДж/моль}$$

8) Напишите реакции растворения меди в кислоте **A** и золота в смеси 1.

9) Для получения PbX_2 часто проводят обменную реакцию в водном растворе между **S** и р-римой солью свинца:



Рассчитайте необходимую концентрацию соли свинца для начала выпадения продукта в осадок.

(Растворимость = $2,3 \text{ г}/100\text{мл}$; $C(\text{X}^-) = 1\text{M}$)

Редкий, но интересный

Серебристо-белый металл **N** — один из самых редких в земной коре. Навеску данного металла растворили в царской водке, а затем полученный раствор прореагировал с мягким восстановителем и образовалось соединение **A**. Далее к раствору **A** прибавляют раствор KI в мольном соотношении 1:4 для получения темно-коричневого раствора **B**. Добавление к нему водного раствора аммиака приводит к выпадению желтого осадка **C**, который далее обрабатывают AgNO_3 в мольном соотношении 2:1, что приводит к образованию соединения **E**. В свою очередь, изомерно чистое вещество **D** может быть выделено в виде желтого твердого вещества после обработки **E** избытком хлорид-иона.

- 1) Определите металл **N**, а также соединения **A-E**.
- 2) Напишите уравнения реакций. Допустимо их написание в ионной форме. (Реакцию образования **A** писать не нужно).
- 3) Какого геометрического изомера почти не будет получено и вследствие какого эффекта?

Объясните причину образования лишь небольшой доли данного изомера: с каким динамическим эффектом это связано? Укажите ключевое промежуточное соединение.

Существует быстрый способ проверить наличие изомерных примесей в **D**, его геометрическом изомере или родственных комплексах. Этот тест проводится путем добавления избытка тиомочевины к водному раствору смеси **D** и его геометрического изомера. **D** превращается в белый, плохо растворимый в воде порошок **F**, тогда как **D'** (геометрический изомер **D**) становится желтым, водорастворимым комплексом **H**. Также известно, что из 1 г **D** получается 1,9 г растворимого **H**.

4) Определите соединения **F** и **H**, приведите расчеты. Чем же будет отличаться соединение **F** (в плане строения и состава)? Напишите уравнения реакций.

5) Попытайтесь объяснить механизм взаимодействия **D** с тиомочевинной, в котором вышеупомянутый эффект также играет важную роль.

Чтобы получить геометрический изомер **D, D'**, избыток аммиака добавляют к аниону соединения **A** с образованием катионного комплекса **I** соли **K**. **K** образует бесцветные водные растворы, из которых геометрический изомер **D** может быть осажден в виде желтого твердого вещества после добавления соляной кислоты.

6) Какой изомер **D** был получен? Укажите катион и соответствующую соль. Напишите уравнения реакций.

Анион **L** именной соли **M** — предшественник для синтеза смешанных лигандных комплексов типа $\text{cis}[\text{NLL}'\text{X}_2]$. Распространённый способ получения данного аниона использует DMA (диметилацетамид) в качестве растворителя. При высоких температурах (100°C) с потоком газообразного азота, барботирующего через раствор DMA прямая реакция между избыточным количеством хлорида тетраэтиламмония и **D'** дает желаемый анион. Водорастворимые соли натрия или калия с данным анионом могут быть выделены с помощью ионообменной смолы или метатезиса (с $\text{K}[\text{PF}_6]$ или с $\text{Na}[\text{BPh}_4]$).

7) Определите анион **L** и соответствующую соль **M**, если известно, что из 1 г cis-D было получено 0,6675 г **M** с выходом 56%. Чье имя носит ее калиевая соль? Напишите уравнение реакции образования аниона.

8) Используемые высокие температуры могут повлечь за собой и другие реакции, ограничивающие общий выход и эффективность. Приведите один пример такой реакции и объясните, чем именно она мешает.

Ловись, рыбка, большая и маленькая!

В небольшом японском городке, расположенном на берегу моря, находилось химическое предприятие, главным отходом которого был элемент **X**. Однажды там произошла утечка. Спустя какое-то время в местную больницу начали поступать люди с конвульсиями. В результате отравления веществом **A**, в котором содержание элемента **X** составляет 87% по массе, пациенты утрачивали контроль над работой мышц, некоторые впадали в кому. На побережье люди находили чаек, которые ползали по песку.

После инцидента в Японии элементом **X** заинтересовался один молодой учёный. Изучив всю его химию, он решил провести пару интересных синтезов.

Он взял 52,5 г нитрата элемента **X** в степени окисления +1 тщательно высушенного над P_4O_{10} , растворил его в диметилформамиде. Раствор охладил на охлаждающей бане до -70°C . К нему он добавил раствор, содержащий 9,4 г **Y**, которое не содержит **X**. После этого ставший желтым раствор медленно нагревают до комнатной температуры. При 0°C начинает выпадать вещество **B** массой 49,318 г. **B** представляет собой желтый осадок, не растворяющийся в обычных растворителях,

вспыхивает при внесении в пламя, гидролизуеться щелочами с выделением аммиака, реагирует с сильными кислотами с образованием солей элемента X, SO₂ и солей аммония.

Известно, что Y содержит 68% серы по массе, состоит из трёх элементов, является диамагнетиком. Это вещество при медленном нагревании до 80-100°C краснеет, хорошо растворяется в пиридине, не смачивается водой и не растворяется в ней. Также Y содержит 4 атома серы в своём составе

В своём втором опыте химик получил соединение D.

Свежеосажденный оксид элемента X (2) он внёс в раствор аммиака и дал смеси постоять в темноте при частом встряхивании 2 недели. Спустя 14 суток юный химик обнаружил светло-желтый мелкокристаллический осадок вещества D.

Определите X и A, зная что молярная масса второго больше 200, но меньше 300 г/моль и что он содержит в своем составе 3 элемента.

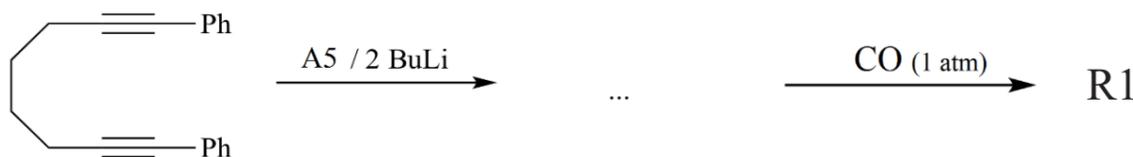
Кратко объясните в результате чего отравились люди и птицы.

Определите вещества B, Y, D. Напишите их названия и уравнения реакций синтеза.

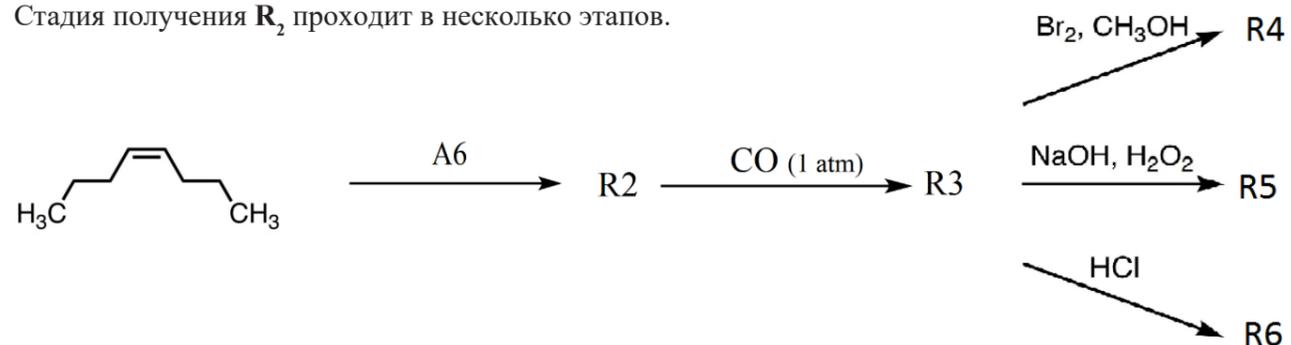
Зубная фея

Однажды химик Олег задумал стартап и планировал заняться изготовлением коронок для зубов. К его удивлению оказалось, что в изготовлении коронок используют соединение металла X. Ему стало интересно, какими свойствами обладают соединения элемента X. Он прокалил красный минерал A (массовая доля кислорода примерно равна 35%) и получил вещество A₂. Затем нагрев A₂ с хлором и углем, он получил вещество A₃. Очистив A₃, он разделил навеску на 3 части и одну из них растворил в растворе соляной кислоты (раствор 1), другую в ТГФ (раствор 2), а третью часть он добавил в раствор изопропилата натрия в изопропанол и затем долил соляной кислоты (раствор 3). Для раствора 1 масс-спектр показал содержание восьмизарядного иона B (m/z=98,6 г/моль) с довольно интересной структурой. В растворе 2 было найдено вещество A₄ (массовая доля X = 24,2%). К нему Олег добавил соль C, анион которой имеет ось симметрии 5 порядка (массовая доля водорода = 5,725%), на выходе Олег получил соединение A₅.

Реакция образования R₁ протекает в 2 этапа. На первом этапе бутиллитий реагирует с A₅ с образованием интермедиата, который затем реагирует с диинном.



Затем Олег восстановил A₅ алюмогидридом лития и получил A₆ (массовая доля X = 35,4%). Стадия получения R₂ проходит в несколько этапов.



В растворе 3 образовалось вещество A₇ (массовая доля X = 27,88%). При добавлении 2,2-диметилпропановой кислоты химик Олег наблюдал помутнение реакционной смеси, которая обесцветилась через 12 часов. Далее путем медленного испарения он получил монокристаллы вещества A₈. Элементный анализ показал, что в соединении A₈ массовая доля X 28,94%, ω(O)=27,07%, ω(C)=38,07%, а остальное водород. Соединение A₈ содержит октаэдр из металлов X.

1. Определите вещества A – A₈, B, C, R₁ – R₆. Молярные массы брать с точностью до тысячных. Назовите минерал A и минерал, формуле которого соответствует соединение A₂.

2. Напишите уравнения реакций, описанные в задаче. Для реакций получения R₁ и R₂ нарисуйте механизмы.

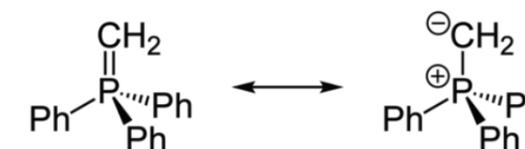
3. Изобразите структурные формулы A₄ и A₈.

«Среднестатистический» илид

Противоположности притягиваются

Илиды – нейтральные молекулы, в которых соседние атомы имеют разноименные заряды. Как правило, в илидах отрицательный заряд локализован на атоме углерода. Наиболее типичные и активно используемые представители этого необычного класса соединений – илиды фосфора, серы и азота.

Некоторые илиды обладают повышенной стабильностью, которая обеспечивается дополнительным *d-p*-перекрыванием. Этот эффект подтверждается относительной простотой получения илидов фосфора из солей фосфония. Поэтому можно встретить две формы их записи, которые в действительности являются резонансными структурами:



Для того, чтобы оценить, какая из этих структур вносит основной вклад, можно воспользоваться распределением Больцмана:

$$p_i = \frac{1}{Q} e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}$$

где p_i – вероятность встретить i -ое состояние, ϵ_i – энергия i -го состояния относительно произвольного минимума, Q – статистическая сумма, которая определяется тем, что сумма вероятностей всех состояний равна единице. Например, если система может находиться в двух состояниях с энергиями $\epsilon_0 = 0$ Дж/моль и $\epsilon_1 = 1000$ Дж/моль, то выражения для вероятности первого и второго состояний запишутся как:

$$p_0 = \frac{1}{Q} e^{-\frac{\epsilon_0}{N_A kT}} = \frac{1}{Q} e^{-\frac{\epsilon_0}{RT}} = \frac{1}{Q} e^{-\frac{0}{RT}} = \frac{1}{Q}; p_1 = \frac{1}{Q} e^{-\frac{\epsilon_1}{RT}} = \frac{1}{Q} e^{-\frac{1000}{RT}} = \frac{0,6679}{Q}$$

Из суммы вероятностей нулевого и первого состояний можно посчитать статсумму:

$$1 = p_0 + p_1 = \frac{1}{Q} + \frac{0,6679}{Q} = \frac{1,6679}{Q} \Rightarrow Q = 1,6679$$

Получив численное значение статсуммы, можно непосредственно переходить к расчёту вероятностей нулевого и первого состояний:

$$p_0 = \frac{1}{Q} \approx 0,6 \Rightarrow p_1 \approx 0,4$$

Вопросы:

1. Используя приведенные экспериментальные данные и распределение Больцмана, оцените вклады ионной и ковалентной форм в конечную структуру илида фосфора.

Для расчётов вам потребуются следующие справочные данные:

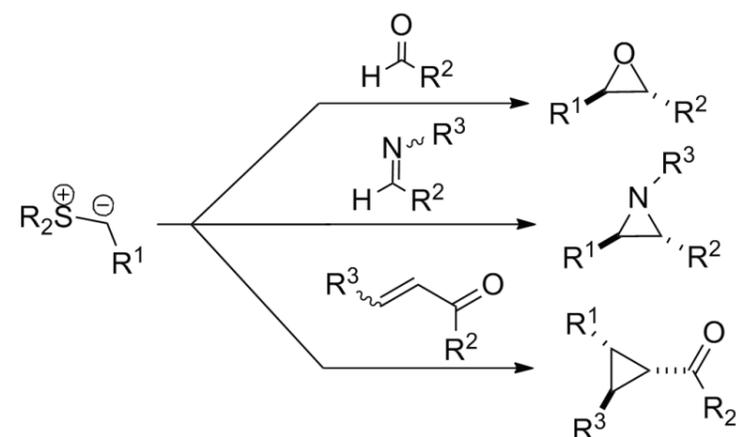
Энергия отделения электрона от системы орбиталей фосфора $IE = 3,102$ эВ

Энергия средства к электрону для атома углерода $EA = 1,263$ эВ

Длина связи **C-P** в илиде $r = 1,671$ Å

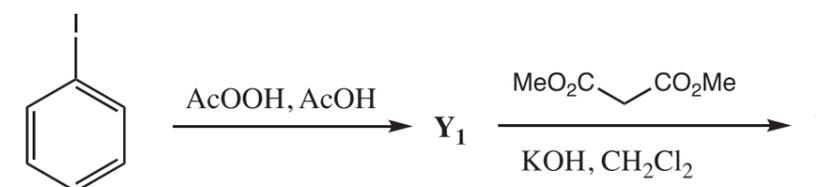
Энергетический вклад $d-p$ -перекрывания в связи **C=P** $E_{св.} = 69,83$ ккал/моль

Но не фосфором единым жив органик-синтетик. Его сосед по периоду – сера – также образует относительно устойчивые илиды. Чаще всего их применяют в реакции Кори-Чайковского в различных её вариациях.

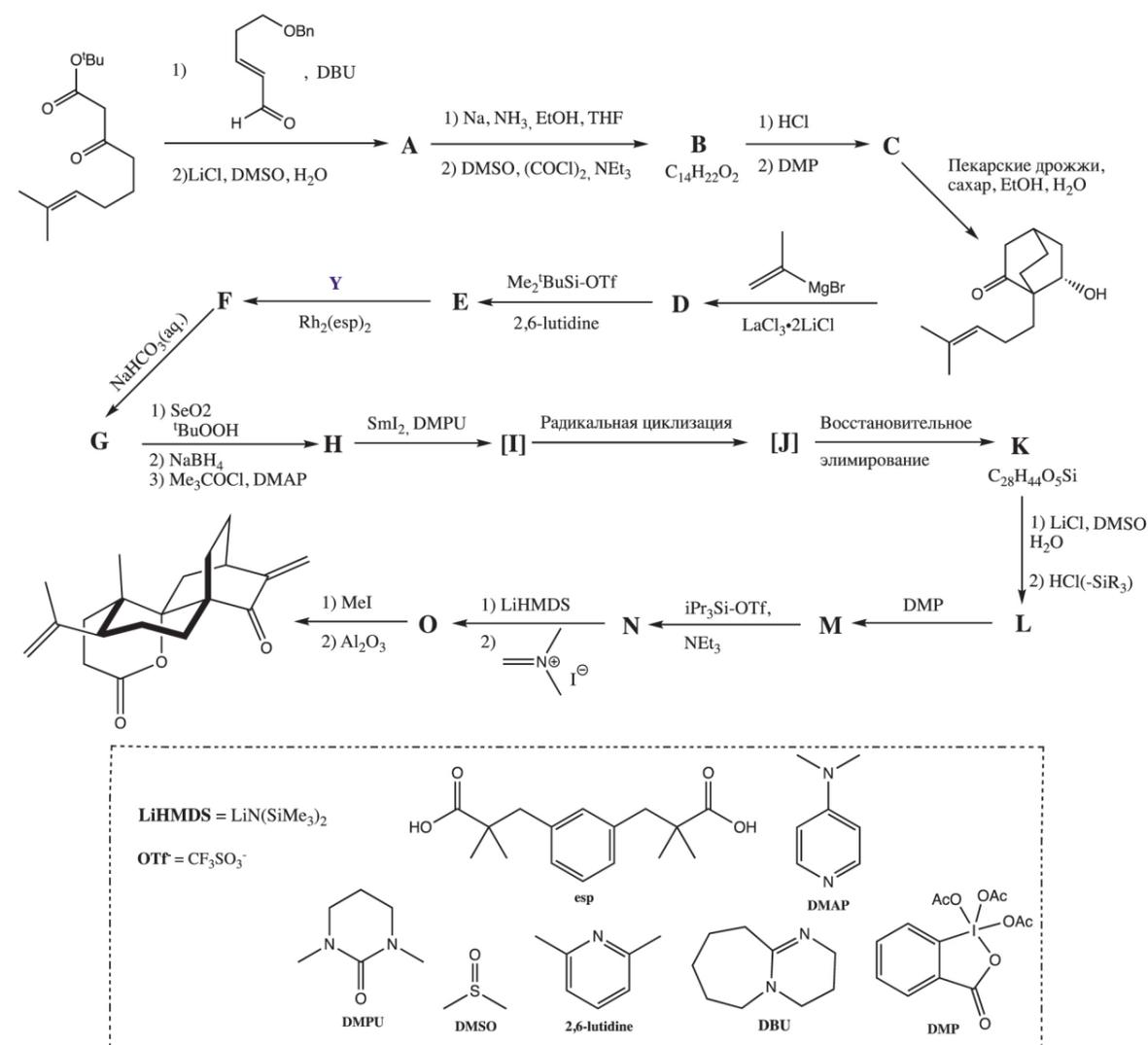


2. Приведите механизм реакции Кори-Чайковского для карбонильного соединения. Почему, несмотря на внешнюю схожесть структур илидов серы и фосфора, продукты так сильно различаются?

Менее известными примерами класса илидов являются соединения, содержащие атом иода в своём составе. Ниже приведена схема синтеза такого илида **Y**:



Впоследствии **Y** использовался в полном синтезе (+)-Кротогоудина, который обладает противоопухолевой активностью:



3. Определите соединения **A-O**, **Y1**, **Y**, если дополнительно известно, что интермедиат **[I]** содержит только шестичленные циклы.

4. Изобразите структуру $Rh_2(esp)_2$ исходя из того, что он содержит две молекулы ацетона в координационной сфере и подчиняется правилу Сиджвика. Источником какой активной частицы является **Y**?

Поиск инварианта

Бинарное вещество **A** является одним из самых известных химических соединений, а также наиболее популярной вкусовой добавкой. **A** даёт бесцветный осадок с солями таллия, а в спектро스코пе прямого зрения для **A** наблюдается линия при длине волны 590 нм.

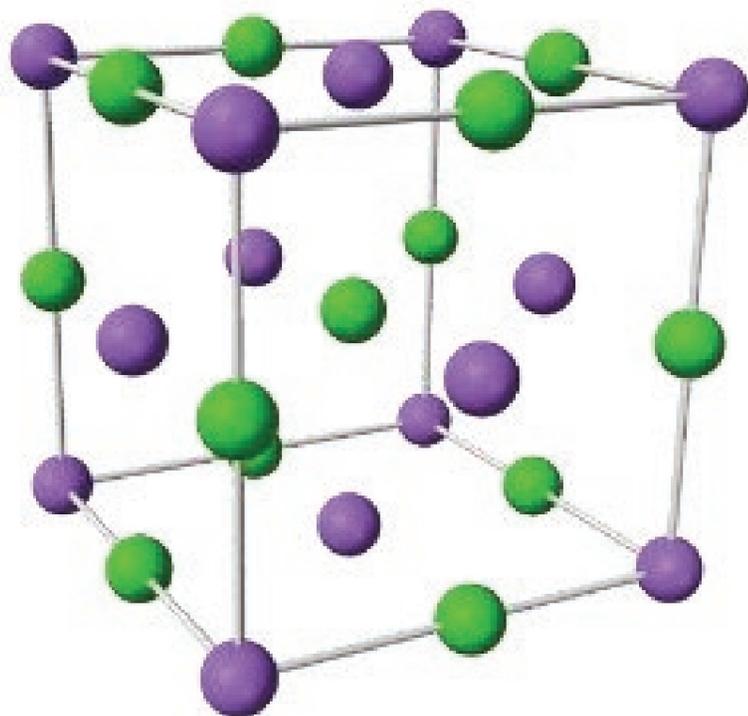
1. Определите вещество **A**, напишите уравнение реакции с катионом таллия(+1).

Ниже представлены энтальпии различных реакций для металла **X** и неметалла **Y**, входящих в состав **A**:

Реакция	Сублимация X	Диссоциация Y	Ионизация X	Сродство к электрону Y	Образование A
$\Delta_r H$, кДж/моль	108	122	496	-349	-411

2. По приведенным данным рассчитайте энтальпию кристаллической решётки **A**.

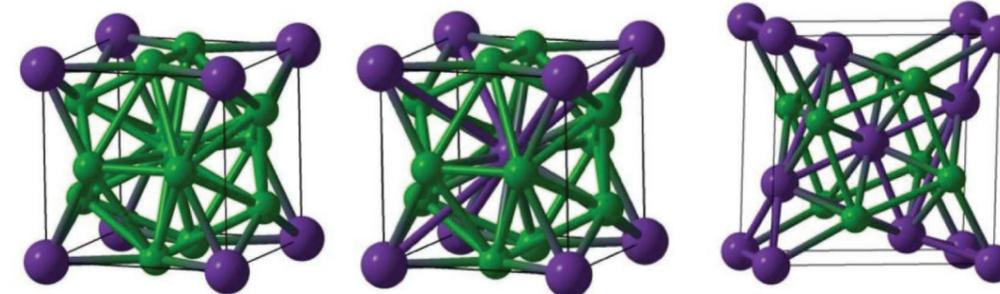
Кристаллическая ячейка **A** выглядит следующим образом:



3. Определите число формульных единиц **A** в кристаллической ячейке (атомы **X** обозначены фиолетовым цветом, а **Y** – зелёным). Укажите также координационное число и полиэдр для каждого типа атомов.

4. Рассчитайте плотность ячейки, если длина связи **X-Y** составляет 0.282 нм.

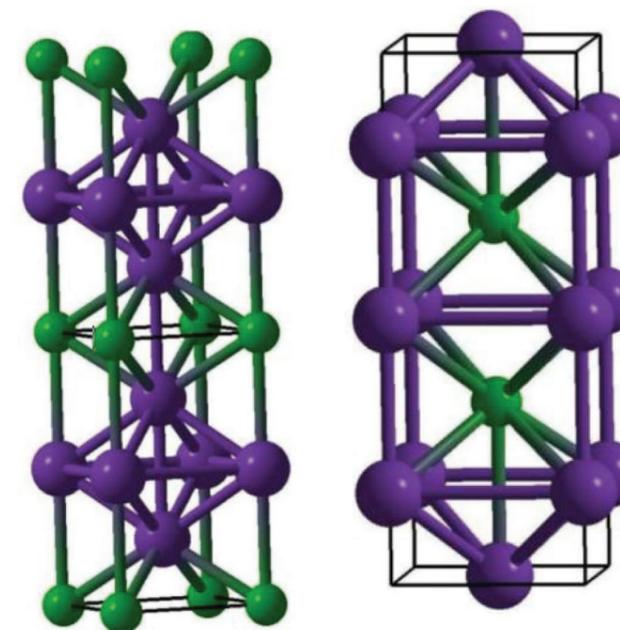
Вещества **B-F**, аналогичные по качественному составу соединению **A**, могут образоваться при критически больших давлениях. Структуры кристаллических решёток веществ **B-F** приведены ниже:



Вещество **B**

Вещество **C**

Вещество **E**



Вещество **D**

Вещество **F**

5. Определите вещества **B-F**.

Три на три

Вещество **A** (массовая доля кислорода – 43.8%, углерода – 49.3%) при нагревании до 290 °C каталитически (*катализатор* - ThO_2) разлагается до вещества **B**. При обработке пергидролем продукта реакции **B** с *орто*-нитроселеноцианатобензолом в присутствии трибутилфосфина в тетрагидрофуране образуется вещество **C**.

X и **Y** – серосодержащие растворители, отличающиеся в составе только одним атомом (молярная масса **X** больше, чем у **Y**). В результате реакции **C** с гидридом натрия, метилиодидом и **X** образуется вещество **D**, дающее в ИК-спектре сигнал при 1750 cm^{-1} . Если же в предыдущей реакции заменить **X** на **Y**, то продуктом станет уже вещество **E**.

Расшифруйте вещества **A-E**, **X**, **Y**, напишите механизм реакции перехода **B** в **C**.

Очень страшный цикл Кребса

Катаболизм глюкозы в клетке состоит из нескольких комплексных стадий. Сначала протекает гликолиз, состоящий из 10-ти стадий и приводящий к образованию двух молекул пировиноградной кислоты на одну молекулу глюкозы. Затем пируват вступает в цикл Кребса. Известно, что в ходе окисления глюкозы образуется энергия в виде АТФ (аденозинтрифосфат), имеющего макроэргическую фосфоангидридную связь. Энергия гидролиза АТФ до аденозиндифосфата АДФ (будем считать, что АТФ в целом будет гидролизоваться только до АДФ) составляет 30,5 кДж/моль. При полном окислении глюкозы выделяется 2840 кДж/моль теплоты, но только 34,37% этой энергии переходит в связи АТФ.

1. Найдите количество АТФ, образующееся в ходе аэробного катаболизма глюкозы.

На самом деле, основная часть АТФ создаётся в электрон-транспортной цепи (ЭТЦ) за счёт создания протонного градиента. Важную роль в катаболизме играют молекулы NAD^+ (никотинамидадениндинуклеотид) и FAD (флавинадениндинуклеотид), являющиеся акцепторами водорода (то есть окислителями).

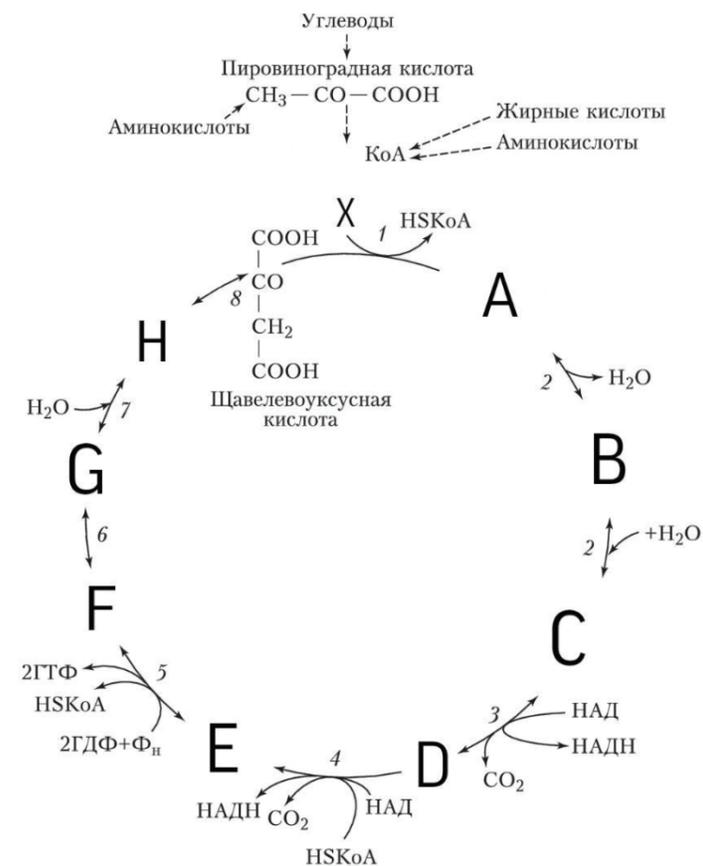
В ходе катаболизма одной молекулы глюкозы образуется 10 NADH , 2 FADH_2 , 6 АТФ. В первых реакциях гликолиза на одну молекулу глюкозы 2 молекулы АТФ, наоборот, расходуются. NADH и FADH_2 — это восстановленные молекулы NAD^+ и FAD , соответственно. FADH_2 и NADH способны окисляться в ЭТЦ, отдавая H^+ и создавая протонный градиент. Протоны перетекают по градиенту концентрации, и за счёт этого АТФ-синтаза создаёт молекулы АТФ.

2. Приняв, что NADH и FADH_2 дают постоянные количества АТФ, найдите среднюю энергоёмкость каждого из этих двух веществ. Известно, что в сумме по одной молекуле FADH_2 и NADH дают 4 АТФ (в среднем).

Цикл Кребса часто пугает школьников и студентов своей сложностью. Попробуем разгадать и понять его.

После окисления пировиноградной кислоты с помощью NAD^+ и реакции с коферментом А (CoA-SH) образуется молекула **X**, в которой массовая доля остатка кофермента А равна 94,69%. В ходе окисления пировиноградной кислоты отщепляется газ, составляющий 4% от выдыхаемого воздуха. **X** вступает в реакцию с оксалоацетатом, образовавшийся аддукт гидролизуется с образованием **A**. На следующей стадии **A** дегидратируется с образованием **B** (*цис*-изомер), а затем снова гидратируется до **C**.

C претерпевает окисление с помощью NAD^+ до вещества **D**, имеющего кето-группу и две $-\text{CH}_2-$ группы. Затем **D** снова окисляется, присоединяется CoASH . Гидролиз этого макроэргического соединения приводит к синтезу молекулы **GTP** (это полный аналог АТФ, поэтому в расчетах допустим, что это одно и то же вещество) и образованию дикарбоновой кислоты **E**. Затем происходит окисление до вещества **G**, которое затем гидратируется до вещества **H**, замыкающего цикл Кребса.



3. Определите и нарисуйте структуры веществ **A-H**, **X**.

4. Определите условия превращений 6 и 8, указанных в схеме.

Дополнительно известно, что

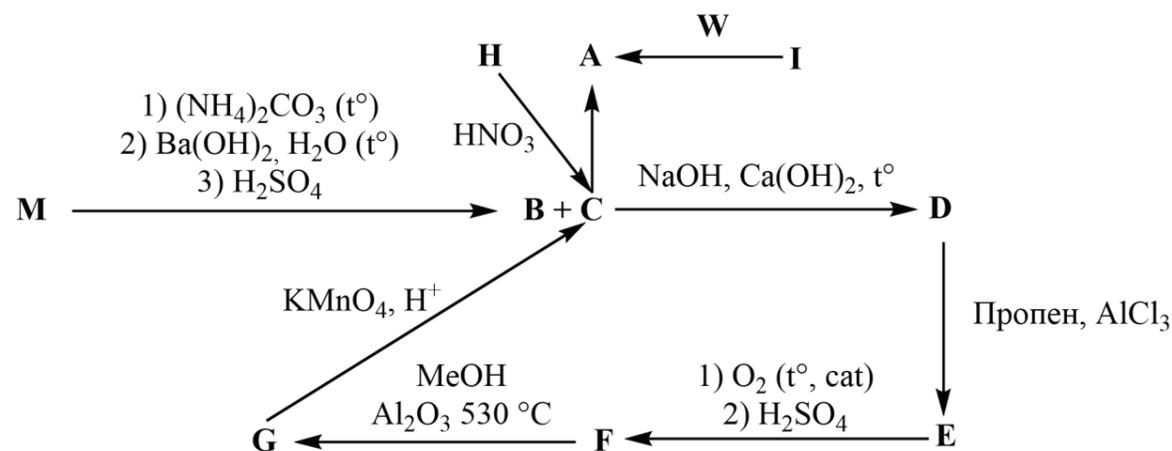
- **A** играет роль метиленовой компоненты в реакции альдольной конденсации с оксалоацетатом;
- Молярная масса CoASH равна 767,534 г/моль;
- **F** — дикарбоновая кислота;
- NAD^+ забирает водород с полярных связей, а FAD — с неполярных;
- В результате образования **F** из **E** можно получить примерно 46 кДж/моль энергии в ЭТЦ;
- В ходе самого цикла Кребса в пересчёте на одну молекулу глюкозы образуется 6 молекул NADH (считать, что реакция образования **A** не входит в цикл Кребса).

Синтез из «мёда»

M — редкий минерал медового цвета. Из него было впервые получено соединение **A**. При нагревании 1 г **M** с карбонатом аммония и попытке растворить полученную смесь в баритовой воде, 0,150 г вещества **B** ($\omega(\text{O}) = 47,07\%$) остаётся в осадке. После кипячения раствора и добавления к нему стехиометрического количества серной кислоты, из раствора можно выделить кислоту **C** и обезвоживанием превратить её в 0,425 г бинарного соединения **A** ($\omega(\text{O}) \approx 50\%$). При прокаливании кислоты **C** с KOH и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ получается вещество **D**.

Из вещества **D** синтетически можно получить вещество **A**. С удалось получить действием

азотной кислоты на простое вещество **H**. Реакция получения **G** из **F** – сложный многостадийный процесс. Из **J** (содержит тройную связь) при определённых условиях получают **A**, используя катализатор **W**. **A** содержит больше 10, но меньше 30 атомов. Все реакции представлены на схеме.



Вопросы:

1. Определите **A-I**. Напишите уравнения реакций получения **B** из **M**.
2. Определите состав минерала **M**.
3. Предположите, каким катализатором может быть **W**.

бледно-желтое гигроскопичное вещество **N** (**p-ция 11**), разлагающееся при нагревании выше 40°C (**p-ция 12**).

Другое нестойкое, взрывающееся буквально при малейших колебаниях давления вещество **O** получают реакцией натриевой соли **P** с газом **X** (**p-ция 13**). Соль **P** также используется в лаборатории для получения небольших количеств достаточно инертного газа **Q** (**p-ция 14**).

Вопросы:

1. Установите состав соединений **A - Q**, **X - Z**, если известно, что массовая доля кислорода в дейтерированном аналоге **G** составляет 74,976%, массовая доля **Y** в **M** составляет 58,376%, массовая доля катиона в **L** составляет 64,346%, молярная масса **Q** при нормальных условиях отличается от молярной массы воздуха не более чем на 15%, а плотность **Y** при 0 °C составляет 3,17 г/см³ (для сравнения, плотность более тяжелого аналога **Y** равна 4,89 г/см³).
2. Напишите уравнения реакций **1-14**.
3. Приведите 3 резонансные структуры **I**, а также 2 структуры **E**.
4. Объясните причину окраски **H**.
5. Почему выход **J** повышается под действием УФ-излучения?

Задача НХ

Жёлтые кристаллы **A**, разлагающиеся уже при 9,6°C получают пропусканием некоторого газа **X** через охлажденную до 0°C воду. (**p-ция 1**) Однако, на этом особенности химии **X** и его соседей по группе не заканчиваются.

При реакции жидкого **X** с желтым порошком **B**, получаемым из бесцветного нитрата **C** реакцией с горячей щелочью (**p-ция 2**), образуется темно-коричневая жидкость **D** (**p-ция 3**). При -78°C **D** реагирует с избытком бесцветного твердого вещества **E** с образованием бледно-желтой легкоподвижной жидкости **F** (**p-ция 4**). **E** можно получить дегидратацией сильной неорганической кислоты **G** (**p-ция 5**) или окислением слабоокрашенной жидкости **H** простым веществом **I** (**p-ция 6**).

При взаимодействии эквимольных количеств простых веществ **X** и **Y**, расположенных в одной группе, при -78°C в дифтордихлорметане, образуются неустойчивые при н.у. оранжевые кристаллы **J** (**p-ция 7**). Крайне любопытно, что выход продукта заметно увеличивается при облучении реакционной смеси УФ-излучением.

K - неустойчивый аналог **F**, который можно синтезировать из **F** и **J** при температуре -196°C, с последующим постепенным нагревом до -55°C. (**p-ция 8**). **K** представляет собой желтое гидролизующееся вещество, разлагающееся выше 0°C.

Реакцией **I** с **K** в трихлорфторметане при -196°C и дальнейшей конденсацией продукта в ловушке при -78°C можно получить оранжевое вещество - крайне любопытное соединение **L** (**p-ция 9**).

По реакции между **Y** и **Z** при -40°C в трихлорфторметане количественно образуется бесцветная токсичная жидкость **M** (**p-ция 10**).

При прибавлении **E** к **M** при пониженной температуре в течении нескольких часов образуется

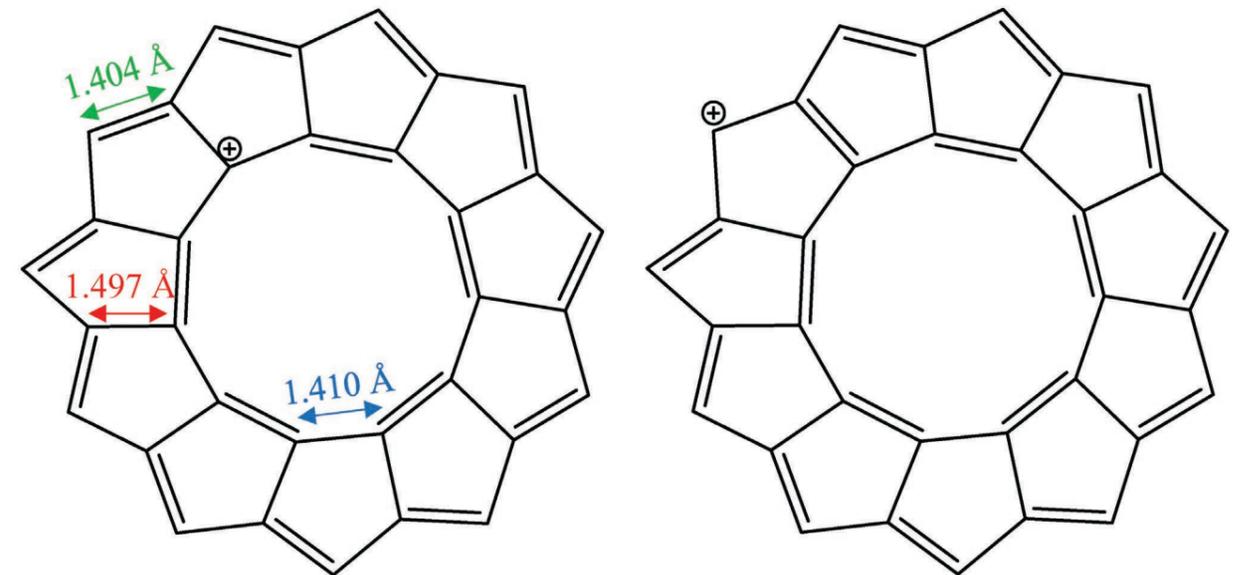
ЗАДАЧИ ПРЕПОДАВАТЕЛЕЙ

Altan-аннулены

Altan-аннулены – молекулы, состоящие из двух аннуленов, сконденсированных таким образом, что образуется макрокольцо из пяти- или шестичленных сопряженных циклов. На рисунке приведены две резонансные формы катиона altan-[11]-аннулена.

1) Какие известные вам молекулы можно отнести к altan-аннуленам?

Существует ряд моделей, которые можно применить для описания π -электронов altan-аннуленов.



2) Пользуясь моделью частицы на окружности, оцените энергию перехода катиона altan-[11]-аннулена в первое возбужденное состояние (в эВ). Считайте, что длина окружности равна сумме длин внешних связей молекулы.

3) Пользуясь моделью частицы в квадратном ящике с бесконечными потенциальными стенками, оцените энергию перехода частицы в первое возбужденное состояние (в эВ). Считайте, что сторона ящика равна диаметру окружности из предыдущего пункта.

4) Каков будет спин катиона в основном состоянии в рамках моделей, использованных в двух предыдущих пунктах?

В реальности энергия перехода в первое возбужденное состояние для катиона altan-[11]-аннулена составляет 1,656 эВ.

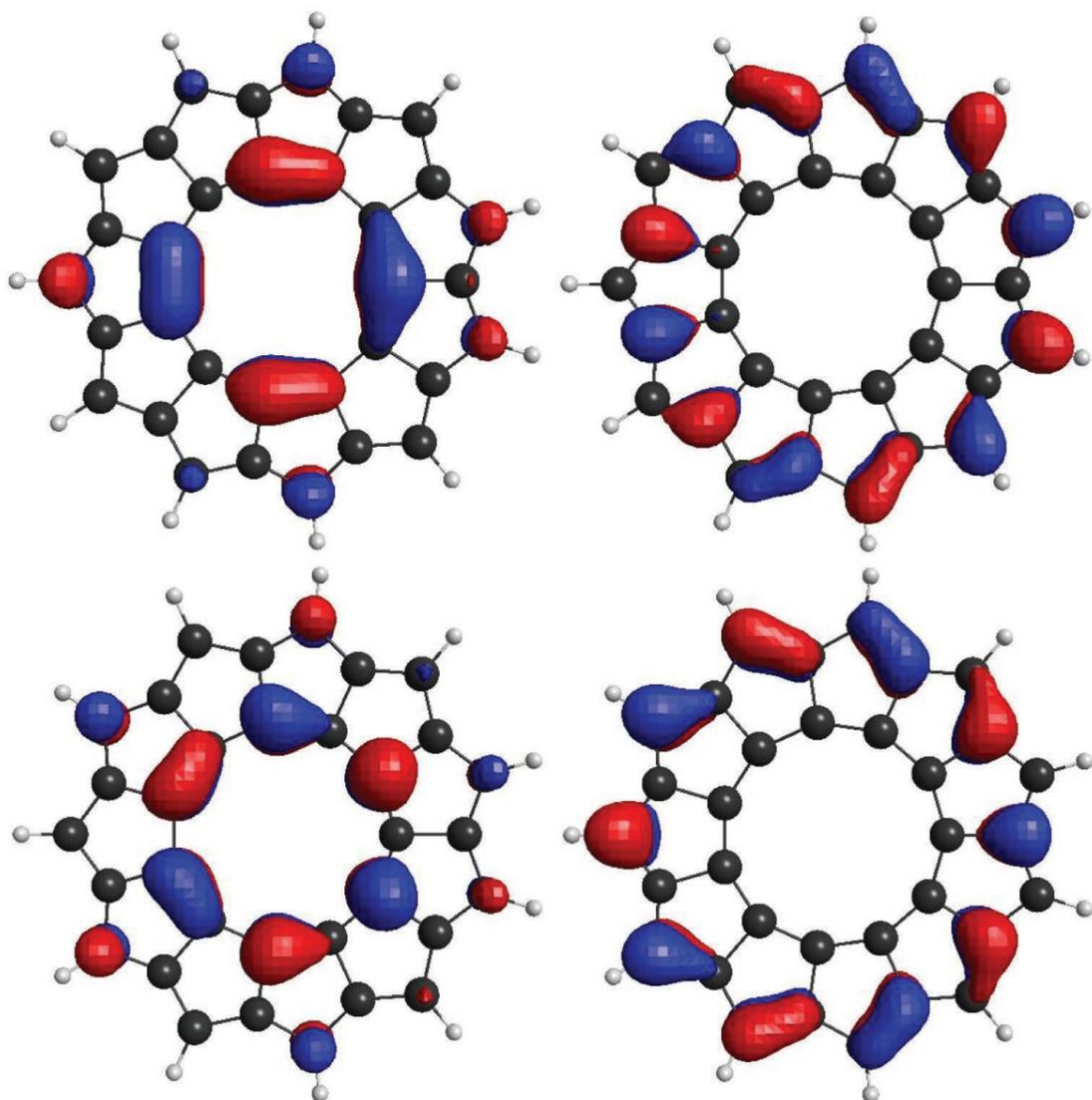
5) Сопоставьте полученные вами значения с истинным и сделайте вывод о применимости использованных моделей. Дайте этому объяснение.

Недостатком двух описанных выше моделей является то, что в рамках обеих моделей катион altan-[11]-аннулена не удовлетворяет правилу Хюккеля для ароматических систем. Однако экспериментальные и теоретические исследования показывают, что в действительности молекула проявляет как ароматические, так и алифатические свойства.

6) Предложите спектроскопические методы или реакции, с помощью которых можно под-

твердить это.

Теоретические исследования показали, что π -электронная плотность молекулы состоит из двух практически независимых колец: внешнего и внутреннего. При этом одно из колец более ароматично. Некоторые из соответствующих орбиталей изображены на рисунке ниже.



7) Сколько π -электронов находится в каждом из колец (внутреннем и внешнем) в случае резонансных структур, представленных в начале задачи?

Считая, что эти кольца независимы и их можно описать с помощью модели частица на окружности:

8) Определите квантовые числа, соответствующие орбиталям, изображенным на рисунке. Рассчитайте энергию этих орбиталей в эВ.

9) Рассчитайте энергии нижних 8 орбиталей для каждого из колец. Какие из них будут заселены в случае молекулы в основном состоянии? Какой из резонансных структур это соответствует?

10)

а) Рассчитайте энергию перехода из основного состояния в состояние, в котором возбуждено внутреннее кольцо.

б) Рассчитайте энергию перехода в состояние, в котором возбуждено внешнее кольцо.

в) Рассчитайте энергию перехода в состояние с переносом заряда, то есть такое состояние, в котором одно из колец отдало другому электрон.

Уборка в лаборатории

Лаборант Петя при уборке в шкафах нашел много интересного: склянку с ортофосфорной кислотой без указанной концентрации, раствор щелочи 0,1000 М NaOH, пару стаканов с веществами. Целый день был впереди, а Петя умел титровать, поэтому он решил установить точную концентрацию раствора ортофосфорной кислоты. После проведения титрования, Петя построил кривую титрования. Значения констант кислотности ортофосфорной кислоты по первой, второй и третьей ступеням $7,08 \cdot 10^{-3}$, $6,17 \cdot 10^{-8}$, $4,68 \cdot 10^{-13}$ соответственно. Концентрация кислоты оказалась 0,05 М.

1. Сколько скачков будет на кривой титрования ортофосфорной кислоты? Свой ответ мотивируйте.

После этого Петя провел расчеты pH для полученного оттитрованного раствора ортофосфорной кислоты.

2. Определите концентрацию раствора гидрофосфата натрия, который получил Петя и, затем, pH этого раствора.

После обеда Петя решил провести пару опытов с солями. В его распоряжении: дигидрат $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, AgI, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, CaSO_4 . Первым делом, он поместил по 100 г каждого вещества в стакан на 2 л и залил сухие вещества 1 л воды, дал растворам постоять.

3. Рассчитайте pH полученного раствора гидроксида цинка. $\text{P}(\text{Zn}(\text{OH})_2) = 1,3 \cdot 10^{-17}$.

После установления равновесия Петя отфильтровал растворы и добавил к полученному раствору сульфата кальция 5 г гидроксида бария.

4. Рассчитайте массу осадка, который будет получен. $\text{P}(\text{CaSO}_4) = 9,12 \cdot 10^{-6}$, $\text{P}(\text{BaSO}_4) = 1,98 \cdot 10^{-10}$.

Оставшиеся стаканы с фильтрами Петя оставил, дождавшись полного испарения растворителя.

5. Рассчитайте полученные массы сухих остатков, образовавшихся в каждом стакане. $\text{P}(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 2 \cdot 10^{-29}$, $\text{P}(\text{AgI}) = 9,98 \cdot 10^{-17}$.

После опытов у Пети возник вопрос, как могло повлиять присутствие одноименных ионов на растворение изученных солей.

6. Помогите Пете с ответом на этот вопрос.

Минерал около Сириуса

В 86 км от образовательного центра «Сириус» располагается Тубинское рудопроявление. Помимо прочих минералов, там добывают один из важнейших источников металла X – минерал A. Массовая доля X в A составляет 34,78%. Также в минерале, помимо A, содержится металл Y и неметалл Z. При обработке 55,2 г чистого минерала концентрированной азотной кислотой (реакция 1) получили раствор, содержащий соли B и C, а также вещество D. Если добавить к полученно-

му азотнокислому раствору избыток раствора хлорида бария, то выпадет белый осадок (**реакция 2**), нерастворимый в кислотах, массой 139,8 г. При добавлении к солям раствора KI в пробирке с раствором **B** выпал осадок простого вещества **E** (**реакция 3**) массой 38,1 г, а при реакции с раствором **C** выпадает такая же масса вещества **E** а также вещество **F** (**реакция 4**). Общая масса осадка во второй реакции составляет 95,4 г. Также известно, что при реакции **C** с избытком разбавленного раствора NaOH выпадает студенистый осадок голубого цвета (**реакция 5**), а при реакции с водным раствором аммиака сначала образуется осадок (**реакция 6**), а потом раствор ярко-вишневый цвета (**реакция 7**).

1. Определите состав минерала **A** (назовите элементы **X**, **Y**, **Z**), подтвердите его расчетом.
2. Назовите минерал **A** (приведите одно из названий)
3. Назовите вещества **B-F**, приведите уравнения реакций 1-7
4. В составе минерала **A** иногда присутствуют примеси, влияющие на окраску минерала. Такой примесью, например, может быть металл **M**. Известно, что это драгоценный металл и он проявляет в своих соединениях степень окисления +1. Если обработать 370 г минерала, содержащего в качестве примеси только **M**, концентрированной азотной кислотой, а к полученному раствору добавить раствор KCl, выпадет 2,65 г белого осадка, нерастворимого в кислотах. Определите **M**, вычислите содержание примеси в массовых процентах.

Решетки вокруг нас

Анализ является одной из кристаллических модификаций диоксида титана. Параметры тетрагональной элементарной ячейки анатаза: $a = b = 3,7845 \text{ \AA}$, $c = 9,5143 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. На рисунке 1 представлены два различных вида элементарной ячейки анатаза.

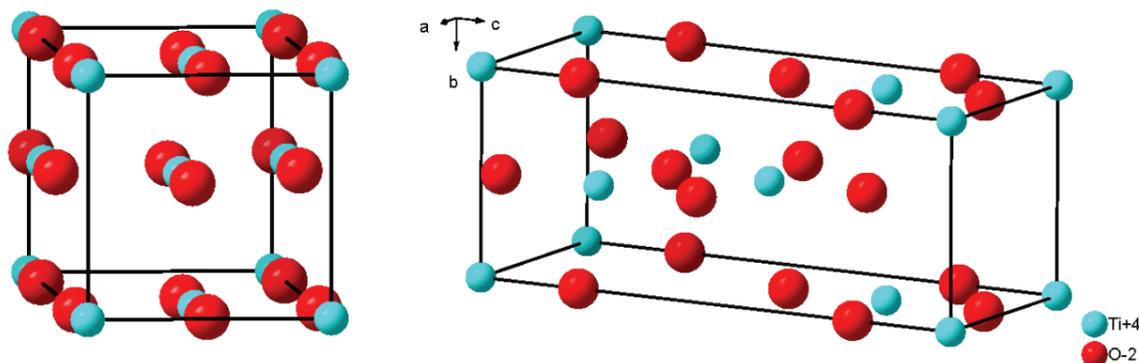


Рис. 1. Два вида элементарной ячейки анатаза.

1. Рассчитайте число формульных единиц, приходящихся на одну элементарную ячейку.
2. Рассчитайте плотность анатаза, используя предоставленные данные.

Промышленный способ перевода титана в растворимую форму из оксидов заключается в восстановительном хлорировании (реакция с углем и хлором). При восстановительном хлорировании 1 кг анатаза выделяется 1085 кДж теплоты, а при восстановительном хлорировании 1 кг рутила (другая кристаллическая модификация оксида титана(IV)) выделяется 1018,75 кДж теплоты.

3. Напишите уравнения перечисленных реакций. Рассчитайте теплоту превращения анатаза в рутил.

Тетрахлорид титана (продукт восстановительного хлорирования) – вещество, дымящее на воздухе, жидкое при комнатной температуре ($T_{\text{кип}} = 136^\circ\text{C}$).

4. Рассмотрите строение тетрахлорида титана с точки зрения метода валентных связей, опишите пространственное строение этой молекулы.
5. Напишите уравнение гидролиза тетрахлорида титана. Какая кристаллическая модификация образуется преимущественно при гидролизе тетрахлорида титана во влажном воздухе? Обоснуйте свой ответ, используя данные, полученные в п.3.

Агент чистоты

Элемент **X** – важный компонент дезинфицирующих средств, в виде простого вещества иногда используется для очистки воды. В природной воде содержание активного элемента **X** не допускается, а в питьевой воде его предельно допустимая концентрация установлена, в пересчете на элемент, на уровне (0,3–0,5) мг/л.

1. Какой максимальный объем (н.у.) простого вещества X_2 можно растворить в кубометре воды, чтобы не превысить ПДК **X**?

Элемент **X** при растворении в воде образует соединение **B**, которое, являясь сильным окислителем, представляет из себя важнейшую составляющую бактерицидной системы организма человека. Присутствие **B** приводит к деградации пептидной связи с образованием аминокислот. Кроме того, **B** может реагировать с аминогруппой аминокислот, при этом, в зависимости от соотношения реагентов, аминокислота может превратиться в два продукта.

2. Приведите формулу **B**. Напишите уравнения двух реакций **B** с одной и той же аминокислотой по вашему выбору (укажите ее название).

Скорость реакции взаимодействия α -аминокислот с соединением **B** весьма значительна, константа скорости в среднем равна $1,1 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

3. Чему равен общий кинетический порядок реакции между α -аминокислотой и **B**?

Начальные концентрации α -аминокислоты и **B** равны, соответственно, $3,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ и $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Рассчитайте скорость реакции при $[\text{B}] = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, считая реакцию элементарной.

4. Напишите уравнение реакции взаимодействия простого вещества X_2 с раствором гидроксида натрия. Укажите тривиальное название полученного раствора.

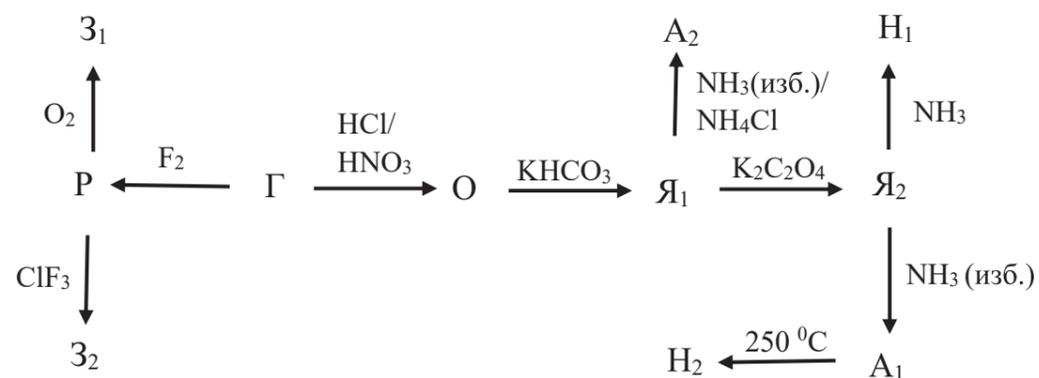
Элемент **X** входит в состав природного минерала каинита, который растворим в воде. Полученный раствор образует белые осадки при добавлении как хлорида бария, так и нитрата серебра. Каинит содержит 15,7% калия и 9,7% магния по массе.

5. Установите формулу каинита, приведите соответствующие расчеты и реакции.

Превращения одного элемента

Элемент «Г» был известен человечеству с 17 века. Однако тогда он не пользовался популярностью и его даже специально топили в океане. Из-за этих событий элемент получил «пренебрежительное» название. До 2019 года элемент «Г» входил в состав сплава эталона килограмма. Соли этого элемента на данный момент нашли широкое применение в лечении раковых опухолей.

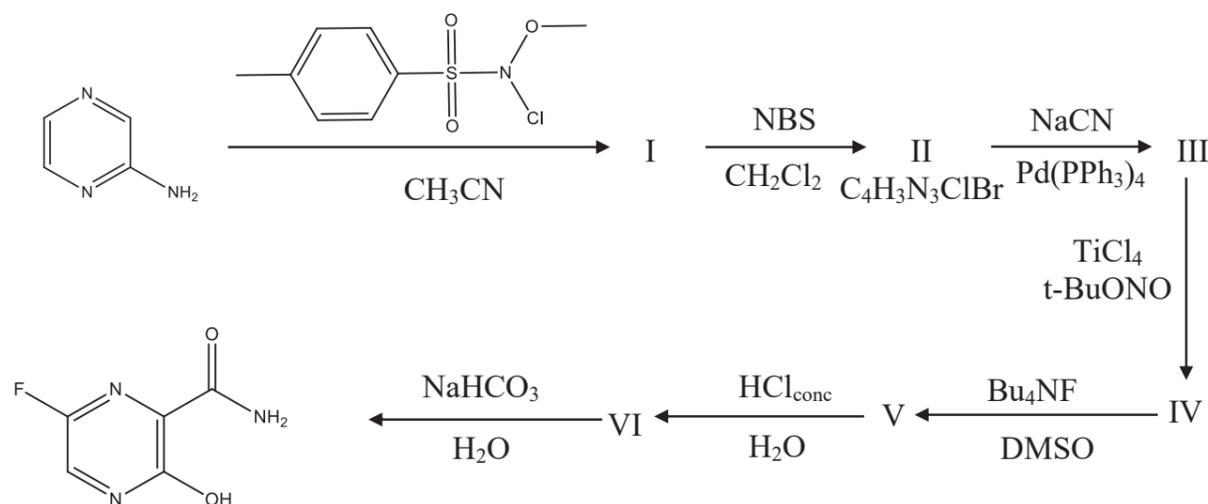
На схеме представлены превращения веществ, содержащих в своем составе элемент «Г»



- Определите элемент «Г».
- Напишите уравнения реакций и установите формулы соединений, зашифрованных на схеме. Дополнительно известно, что соединения Z_1 и Z_2 имеют одинаковый анион, соединения Y_1 и Y_2 , A_1 и A_2 содержат в составе одинаковые элементы (попарно), а соединения H_1 и H_2 являются изомерами. Массовые доли элемента Г в соединениях P, Z_2 , Y_2 , H_1 соответственно равны 63,11%, 51,00%, 47,00%, 65,04%.
- Какую геометрию имеют частицы Z_1 , H_2 , H_1 , Y_1 ? Нарисуйте их. Укажите конфигурации H_1 и H_2 (цис- или транс-), если соединение H_2 более устойчиво термодинамически.
- Соединение H_1 применяют при лечении раковых опухолей. Предположите, как оно помогает справиться с раком, если оно действует на азотные основания молекул ДНК и РНК при репликации.
- Из букв схемы реакции составьте «название» того места, где хотел бы оказаться автор последние 2 недели смены (необходимо задействовать все буквы).

Фавипиравир

Фавипиравир – препарат, известный под торговым названием авифавир. Изначально фавипиравир был разработан в Японии, как средство против гриппа, однако позже он применялся, как средство против лихорадки Эбола и вируса COVID-19. Ниже представлена схема его синтеза.



- Приведите структуры соединений I-VI.

- Каков механизм первой реакции? С помощью каких реагентов можно провести эту реакцию?

Диаграммы электрохимии

Ниже приведена диаграмма Латимера для рутения в растворах с pH = 0.



Пользуясь данными, приведёнными на диаграмме:

- Рассчитайте стандартные потенциалы перехода из каждой из форм в металлический рутений (RuO_4/Ru ; RuO_4^-/Ru и так далее). Обратите внимание, что электрохимические потенциалы не являются аддитивными величинами, в отличие от энергии Гиббса.

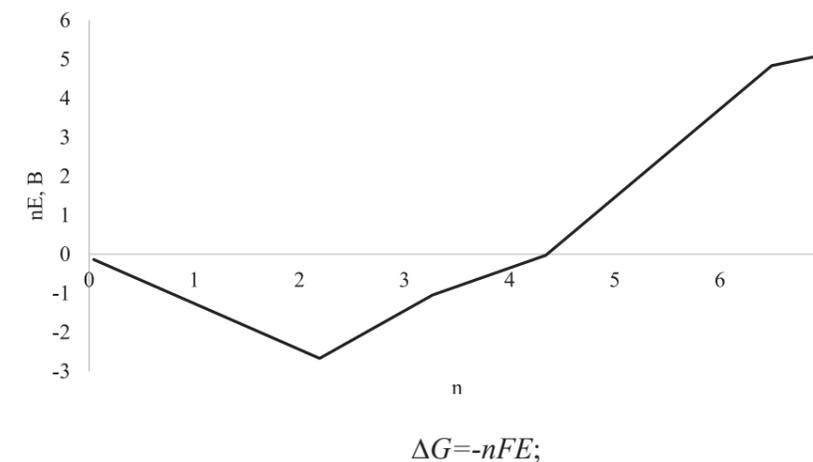
- Пользуясь данными, полученными в предыдущем пункте, постройте диаграмму Фроста для рутения. На диаграмме Фроста изображают зависимость nE от n , где n – степень окисления элемента, а E – стандартный потенциал перехода из данной формы в простой элемент. Например, частице Ru^{2+} будут соответствовать координаты $nE = 2 \cdot 0.822 = 1.644$ В и $n = 2$. В конце задачи в качестве примера приведена диаграмма Фроста для марганца.

Если на диаграмме Фроста какая-то форма находится выше прямой, соединяющей две другие формы, данная форма склонна к диспропорционированию. Например, Mn в степени окисления +6 диспропорционирует на +4 и +7, а марганец +3 диспропорционирует на +2 и +4.

- Определите, какие степени окисления рутения склонны к диспропорционированию. Запишите соответствующие уравнения реакций.

Справочная информация:

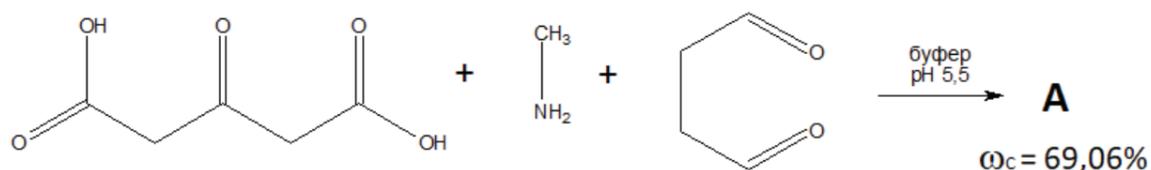
Диаграмма Фроста Mn



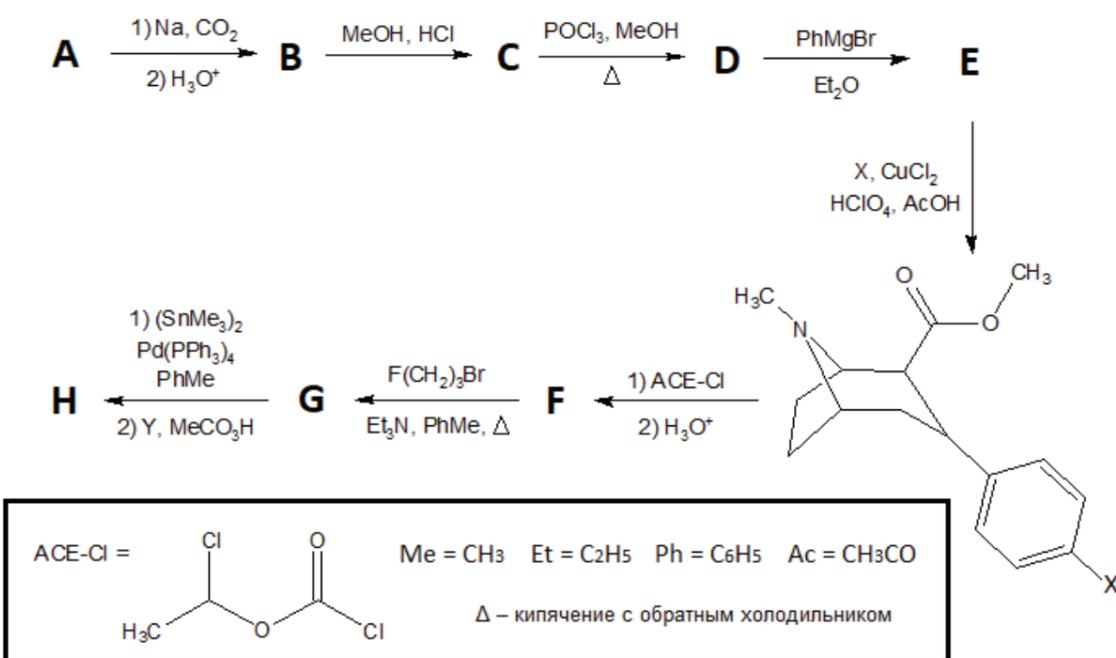
где ΔG – энергия Гиббса, n – количество электронов, принимающих участие в реакции, $F=96485$ Кл/моль – постоянная Фарадея; E – электродный потенциал.

Реакция Робинсона-Шепфа

Реакция Робинсона-Шепфа – синтез **A** и его производных, циклоконденсация диальдегидов с ацетондикарбоновой кислотой и первичными аминами, протекающая по схеме:



Loflupane-123 – группа препаратов, являющихся производными алкалоида, содержащегося в соке растений рода *Erythroxylum*, используемые для дифференциальной диагностики болезни Паркинсона. Ниже зашифрован синтез одного из этих препаратов.



Взаимодействие с ACE-Cl является модификацией реакции фон Брауна – метода деалкилирования аминов. G и H имеют одинаковые структурные формулы, но разные молярные массы. X – простое вещество элемента X, а Y – натриевая соль того же элемента, которая образуется при растворении простого вещества в растворе гидроксида натрия (1). При проведении осадительного титрования раствора Y было затрачено 13,5 мл 0,1 М раствора AgNO₃ (2). Образовавшийся желтый осадок высушили и прокалили (3), его масса уменьшилась на 0,1661 г.

- С помощью расчетов определите X и Y, напишите реакции 1-3.
- Изобразите структурные формулы A-H. Объясните смысл последней реакции цепочки.
- Каким образом H позволяет диагностировать болезнь Паркинсона?

Волк слабее льва и тигра

Неорганическая кислота К элемента X разлагается при нагревании с образованием эквимольной смеси газов M и N, молярная масса которой равна 31 г/моль (реакция 1). В ходе реакции железных опилок с газом N при температуре 800°C образуется оксид O с массовой долей железа 72,41% и выделяется водород (реакция 2). При взаимодействии 1 моль газа M с 0,5 моль металлическим калием образуется 35,5 грамм бинарного кристаллического вещества A оранжевого цвета и выделяется газ с относительной плотностью по воздуху равной 0,9695 (реакция 3). При взаимодействии соединения A с бесцветным газом B, получаемого сжиганием углерода в избытке кислорода, образуется твердое кристаллическое вещество C и выделяется кислород (реакция 4). Пропусканием избытка газа B через раствор вещества C получают кислую соль D (реакция 5). При электролизе соли D образуется соль E, содержащая в своем составе связь кислород-кислород (реакция 6), которая может вступать в реакцию с иодидом калия (реакция 7).

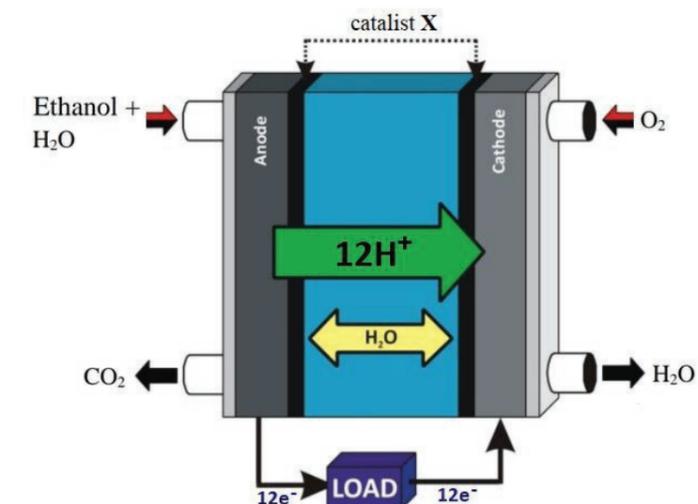
1. Определите неизвестные газы M и N, если известно, что газ M обладает сладковатым запахом.
2. Определите кислоту K, оксид O и элемент X.
3. Определите неизвестные вещества A, B, C, D, E.
4. Изобразите структурную формулу вещества E.
5. Напишите уравнения реакций 1-7.

Если бы я знал, что такое электричество...

Топливный элемент – химический источник тока, использующий, как правило, жидкие или газообразные вещества для электрохимической реакции, которые поступают извне. Ниже представлена схема низкотемпературного топливного элемента, использующего в качестве восстановителя этиловый спирт.

Анод и катод представляют собой угольные пластины, покрытые слоем катализатора – металла X, на поверхности которого происходят полуреакции окисления и восстановления. Между электродами находится раствор электролита (pH = 0) для транспорта ионов H⁺.

Известно, что атомы металла X в простом веществе образуют кубическую гранецентрированную решетку, радиус атома X равен 139 пм, плотность составляет 21,355 г/см³.



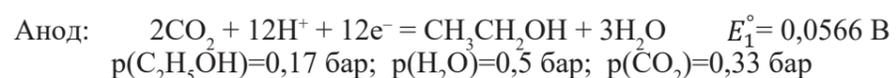
Вещество	CH ₃ CH ₂ OH(г)	CO ₂ (г)	O ₂ (г)	H ₂ O(г)
$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	-235,1	-393,5	0	-241,8
S_{298}° , Дж/(моль·К)	?	213,7	205,1	188,8

1. Определите элемент **X**. Ответ подтвердите расчетом.
2. Найдите S_{298}° (CH₃CH₂OH(г)), если известно, что ΔG_{298}° реакции окисления кислородом 1 моль этанола равна -1305,9 кДж/моль.
3. Рассчитайте ЭДС топливного элемента в режиме работы при 298К.
4. В реальной ячейке ЭДС отличается от теоретического и составляет приблизительно 0,72 В. Предложите, с чем может быть связано это явление?



Ячейка ГЦК

Стандартные потенциалы и давления компонентов:



$$p(\text{O}_2) = 0,2 \text{ бар}; p(\text{H}_2\text{O}) = 0,02 \text{ бар}$$

Справочные материалы:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

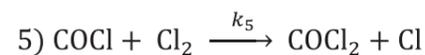
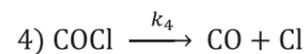
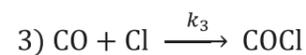
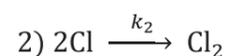
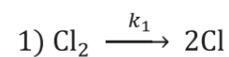
$$R=8,314 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$$

$$F=96485 \text{ Кл/моль}$$

$$\text{ЭДС} = E_k - E_a$$

Глоток свежести

Вам предложен механизм образования фосгена, состоящий из 5 элементарных стадий:



1. Выведите скорость образования COCl_2 , используя квазистационарное приближение для расчёта концентрации неустойчивых интермедиатов.

2. Сделайте то же самое, воспользовавшись квазиравновесным приближением для первых двух стадий. Как вы считаете, какое из приближений для этой реакции лучше соответствует жизни?

Дальнейшие вычисления проводите с выражением, полученным в пункте 1.

3. При каком условии порядок реакции по Cl_2 равен $\frac{1}{2}$? Чему тогда равен суммарный порядок реакции? Запишите выражение для скорости реакции в этом случае.

Если вы не получили ответ в пункте 3, для дальнейших вычислений примите $r = k \cdot [\text{CO}] \cdot [\text{Cl}_2]$, где $k = 0,01 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$.

Необходимые для вычислений численные данные: при $T_0 = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ $k_1 = 0,1 \text{ с}^{-1}$; $k_2 = 0,04 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$; $k_3 = 0,05 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$; $k_4 = 1 \text{ с}^{-1}$; $k_5 = 10 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$.

4. Пусть начальные концентрации были равны: $[\text{Cl}_2]_0 = 1 \text{ М}$; $[\text{CO}]_0 = 0,001 \text{ М}$. Оцените, через какое время $[\text{CO}]$ станет равна $0,0003 \text{ М}$ (учтите, что изменение концентрации Cl_2 при этом будет мало).

5. Теперь для тех же начальных концентраций рассчитайте время полупревращения CO по этой реакции при температуре $T_1 = 273 \text{ }^\circ\text{C}$. Примите энергии активации элементарных стадий равными соответственно $E_1 = 150 \text{ кДж/моль}$; $E_2 = 20 \text{ кДж/моль}$; $E_3 = 30 \text{ кДж/моль}$; $E_4 = 80 \text{ кДж/моль}$; $E_5 = 50 \text{ кДж/моль}$. Если вы использовали готовое кинетическое уравнение или не смогли рассчитать суммарную энергию активации, примите её равной $E = 100 \text{ кДж/моль}$.

Справочная информация:

В элементарной реакции $aA + bB \rightarrow cC + dD$ скорость $r = k[A]^a[B]^b$

Кинетическое уравнение для реакции $nA \rightarrow B$:

$$n \neq 1: \frac{1}{[A]^{n-1}} = \frac{1}{[A]_0^{n-1}} + (n-1)kt$$

$$n = 1: [A] = [A]_0 e^{-kt}$$

$$\text{Уравнение Аррениуса: } k = A e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

Чертоги лаборатории

Студентка Андриана разбиралась в лаборатории и нашла старую банку на которой было написано «чистый гидрат А». Андриана знала, что вещество А разлагается со временем с образованием в том числе вещества Б с таким же качественным составом, поэтому она решила узнать истинную концентрацию А в найденной банке, в которой уже был жидкий раствор. Методику определения ей подсказал ее научный руководитель Булат.

Сначала она отобрала две порции по 2,57 мл из банки (плотность $1,043 \text{ г/см}^3$), далее перенесла их в две мерные колбы на 250,0 мл и довела обе водой до метки.

В первый анализируемый раствор Андриана поместила небольшой избыток концентрированной соляной кислоты и 5 мл четырёххлористого углерода (неполярного органического растворителя, который с водой не смешивается). Затем добавляла стандартный $0,1187 \text{ М}$ раствор KIO_3 до полного исчезновения окраски водного слоя (реакция 1). В конце титрования слой CCl_4 окрашен продуктом реакции 1 – веществом В. На титрование аликвоты $10,00 \text{ мл}$ у Андрианы ушло $13,10 \text{ мл}$ раствора иодата калия. В этом титровании определяется содержание исключительно вещества А, являющегося четырехэлектронным восстановителем. По расчетам Андрианы в $250,0 \text{ мл}$ раствора содержалось $1,2462 \text{ г}$ вещества А.

1. Определите вещество В, если известно, что оно содержит 78,16% иода по массе.

2. Сколько электронов принимает иодат калия как окислитель в реакции 1?

3. Рассчитайте молярную массу А и определите его формулу, если известно, что А в чистом виде – летучая бинарная жидкость.

4. Определите формулу гидрата **A**, если при его плавлении (при -51°C) образуется **64%** раствор **A**.

5. Запишите уравнение реакции 1 и уравнение реакции 2 разложения **A** при стоянии. В последней реакции кроме **B** образуется также двухатомный газ.

Из второй колбы с раствором отобрали аликвоту 20.00 мл и оттитровали соляной кислотой. При этом в реакцию вступают оба вещества – **A** и **B**. На титрование пошло 14.12 мл 0.2612 M раствора HCl.

6. Запишите уравнение реакции 3 титрования **A** и **B** соляной кислотой. Учтите, что **A** – однокислотное основание.

7. Определите концентрацию **B** во втором растворе объемом **250** мл.

8. Рассчитайте массовые доли **A** и **B** в растворе в найденной бутылке.

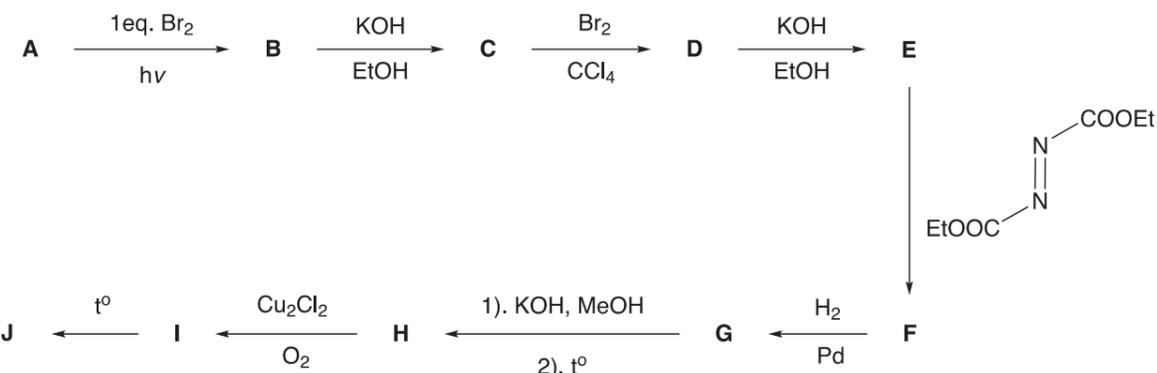
Дорисуйте палочку

1 моль циклического углеводорода **A** сожгли в стехиометрическом количестве оксида **X** ($\omega(\text{O}) = 36.4\%$), который известен своими окислительными свойствами, с образованием 1.120 м³ смеси газов (1 атм. 273°C), при пропускании которой через раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ выпало 500 г осадка.

1. Определите вещество **A** и оксид **X**, ответ подтвердите расчётом.

2. Напишите уравнение сгорания **A** в **X**.

Следующая цепочка превращений описывает синтез **J** из **A**:



1 моль соединения **J** сожгли в стехиометрическом количестве газа **Y**, получаемом из кислорода пропусканием тихого электрического разряда, причём на сжигание пошло 0.209 м³ **Y** (1 атм. 273°C).

3. Определите газ **Y** и соединение **J**, ответ подтвердите расчётом.

4. Напишите уравнение сгорания **J** в **Y**.

5. Нарисуйте структурные формулы **A-J**, если дополнительно известно, что $\text{E} \rightarrow \text{F}$ – реакция соединения; $\text{H} \rightarrow \text{I}$ – реакция образования двойной связи.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

ПЕРИОДЫ	ГРУППЫ																		
	A I	A II	A III	A IV	A V	A VI	A VII	A VIII	A IX	A X	A XI	A XII	B I	B II	B III	B IV	B V		
1	H 1, 1.0079 1s ¹ Водород																	He 2, 4.00260 1s ² Гелий	
2	Li 3, 6.941 2s ¹ Литий	Be 4, 9.01218 2s ² Бериллий	B 5, 10.81 2s ² 2p ¹ Бор	C 6, 12.011 2s ² 2p ² Углерод	N 7, 14.0067 2s ² 2p ³ Азот	O 8, 15.9994 2s ² 2p ⁴ Кислород	F 9, 18.9984 2s ² 2p ⁵ Фтор	Ne 10, 20.179 2s ² 2p ⁶ Неон										Ar 18, 39.948 3s ² 3p ⁶ Аргон	
3	Na 11, 22.9898 3s ¹ Натрий	Mg 12, 24.305 3s ² Магний	Al 13, 26.9815 3s ² 3p ¹ Алюминий	Si 14, 28.0855 3s ² 3p ² Кремний	P 15, 30.9738 3s ² 3p ³ Фосфор	S 16, 32.06 3s ² 3p ⁴ Сера	Cl 17, 35.453 3s ² 3p ⁵ Хлор	Ar 18, 39.948 3s ² 3p ⁶ Аргон										Kr 36, 83.80 4s ² 4p ⁶ Криптон	
4	K 19, 39.0983 4s ¹ Калий	Ca 20, 40.08 4s ² Кальций	Sc 21, 44.9559 3d ¹ 4s ² Скандий	Ti 22, 47.88 3d ² 4s ² Титан	V 23, 50.9415 3d ³ 4s ¹ Ванадий	Cr 24, 51.996 3d ⁵ 4s ¹ Хром	Mn 25, 54.938 3d ⁵ 4s ² Марганец	Fe 26, 55.847 3d ⁶ 4s ² Железо										Ru 44, 101.07 4d ⁷ 5s ¹ Рутений	
5	Rb 37, 85.4678 5s ¹ Рубидий	Sr 38, 87.62 5s ² Стронций	Y 39, 88.9059 4d ¹ 5s ² Иттрий	Zr 40, 91.22 4d ² 5s ² Цирконий	Nb 41, 92.9064 4d ⁴ 5s ¹ Ниобий	Mo 42, 95.94 4d ⁵ 5s ¹ Молибден	Tc 43, 98 4d ⁵ 5s ² Технеций	Rh 45, 102.905 4d ⁸ 5s ¹ Родий										Pd 46, 106.42 4d ¹⁰ 5s ⁰ Палладий	
6	Cs 55, 132.905 6s ¹ Цезий	Ba 56, 137.33 6s ² Барий	La* 57, 138.905 5d ¹ 6s ² Лантан	Hf 72, 178.49 5d ² 6s ² Гафний	Ta 73, 180.9479 5d ⁴ 6s ² Тантал	W 74, 183.85 5d ⁴ 6s ² Вольфрам	Re 75, 186.207 5d ⁵ 6s ² Рений	Os 76, 190.2 5d ⁶ 6s ² Осмий										Ir 77, 192.22 5d ⁷ 6s ² Иридий	
7	Fr 87, 223 7s ¹ Франций	Ra 88, 226 7s ² Радий	Ac** 89, 204.383 6d ¹ 7s ² Актиний	Rf 104, 261 6d ² 7s ² Резерфордий	Db 105, 262 6d ³ 7s ² Дубний	Po 84, 209 6d ⁴ 7s ² Полоний	At 85, 210 6d ⁵ 7s ² Астат	Rn 86, 222 6s ² 6p ⁶ Радон											

*Актиноиды **Лананоиды

РАСТВОРИМОСТЬ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ В ВОДЕ ПРИ 20 °С

	H ⁺	NH ₄ ⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Be ²⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Ba ²⁺	Al ³⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	Cr ³⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Co ³⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Hg ²⁺	Ag ⁺	
OH ⁻		—	P	P	P	H	H	M	P	H	(H)	(H)	H	H	H	H	H	H	H	H	(H)	(H)
F ⁻	P	P	M	P	P	P	H	H	M	P	P	H	H	M	M	M	M	M	P	P		P
Cl ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	M	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
Br ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	M	M	P	P	P	P	P	P	P	P	M	H
I ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	M	H	P	P	P		P		P	P	H	H
S ²⁻	P	P	P	P	P				P		H	H	(H)	H	H		H	H	H	H	H	H
ClO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	—	P	P	P	P	—	H	P		P	P	P	P	P	P	P	P
CO ₃ ²⁻	—	P	P	P	P	(H)	H	H	H	—	—	—	—	H	H	—	H	(H)	H	H	H	H
SO ₄ ²⁻	P	P	P	P	P	P	P	M	H	P	P	H	P	P	P	P	P	P	P	P	P	M
NO ₂ ⁻	—	P	P	P	P	—	P	P	P	P	—	P	—	—	P	—	M	P	P	P	—	M
NO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
PO ₄ ³⁻	P	P	M	P	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
SO ₃ ²⁻	—	P	P	P	P	—	M	H	H	—	—	H	—	H	H	—	H	—	M	H	H	H
SiO ₃ ²⁻	H	—	(H)	P	P	—	(H)	(H)	(H)	—	—	(H)	—	(H)	(H)	—	—	—	(H)	(H)	—	—
CrO ₄ ²⁻	—	P	P	P	P	(H)	P	P	H	—	—	—	—	—	—	H	H	H	H	H	H	H
MnO ₄ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CH ₃ COO ⁻	P	P	P	P	P		P	P	P	P		P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
C ₂ O ₄ ²⁻	P	P	P	P	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H	H	M	H	H	H	H	H	H

P — растворимое (более 1 г в 100 г H₂O)

H — нерастворимое (менее 0,01 г в 100 г H₂O)

M — малорастворимое (от 0,01 до 1 г в 100 г H₂O)

— — нет сведений об индивидуальном веществе

(H) — существует, но не может быть получен из раствора

— — существует, но разлагается водой

Даны сведения только о средних солях

Гидроксиды трехзарядных катионов образуют осадки переменного состава

РЯД АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛОВ

Li	K	Ba	Ca	Na	La	Mg	Be	Al	Mn	V	Zn	Cr	Fe	Ni	Sn	Pb	(H ₂)	Cu	Hg	Ag	Pt	Au
----	---	----	----	----	----	----	----	----	----	---	----	----	----	----	----	----	-------------------	----	----	----	----	----

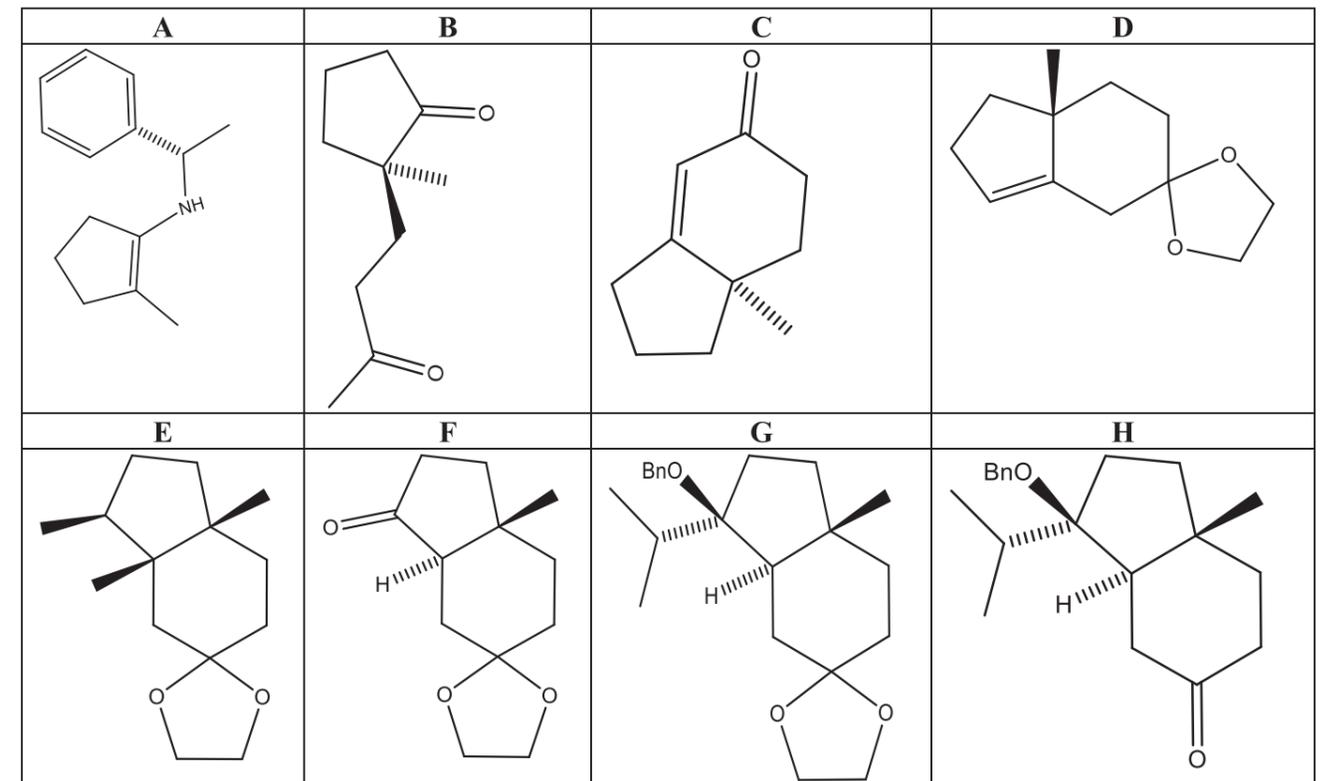
РАСТВОРИМОСТЬ

ЗАДАЧИ УЧАЩИХСЯ

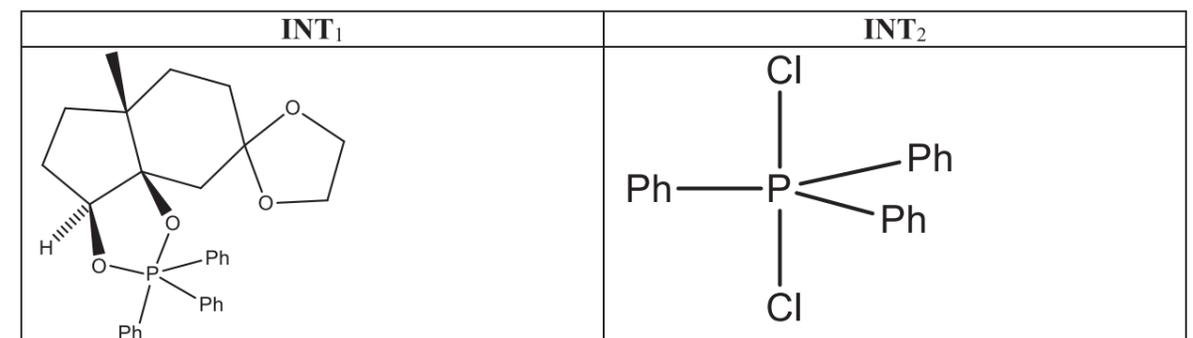
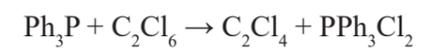
Настоящая задача по органической химии для настоящих органиков

Автор: Васильев Кирилл

1. Структурны формулы А – Н.

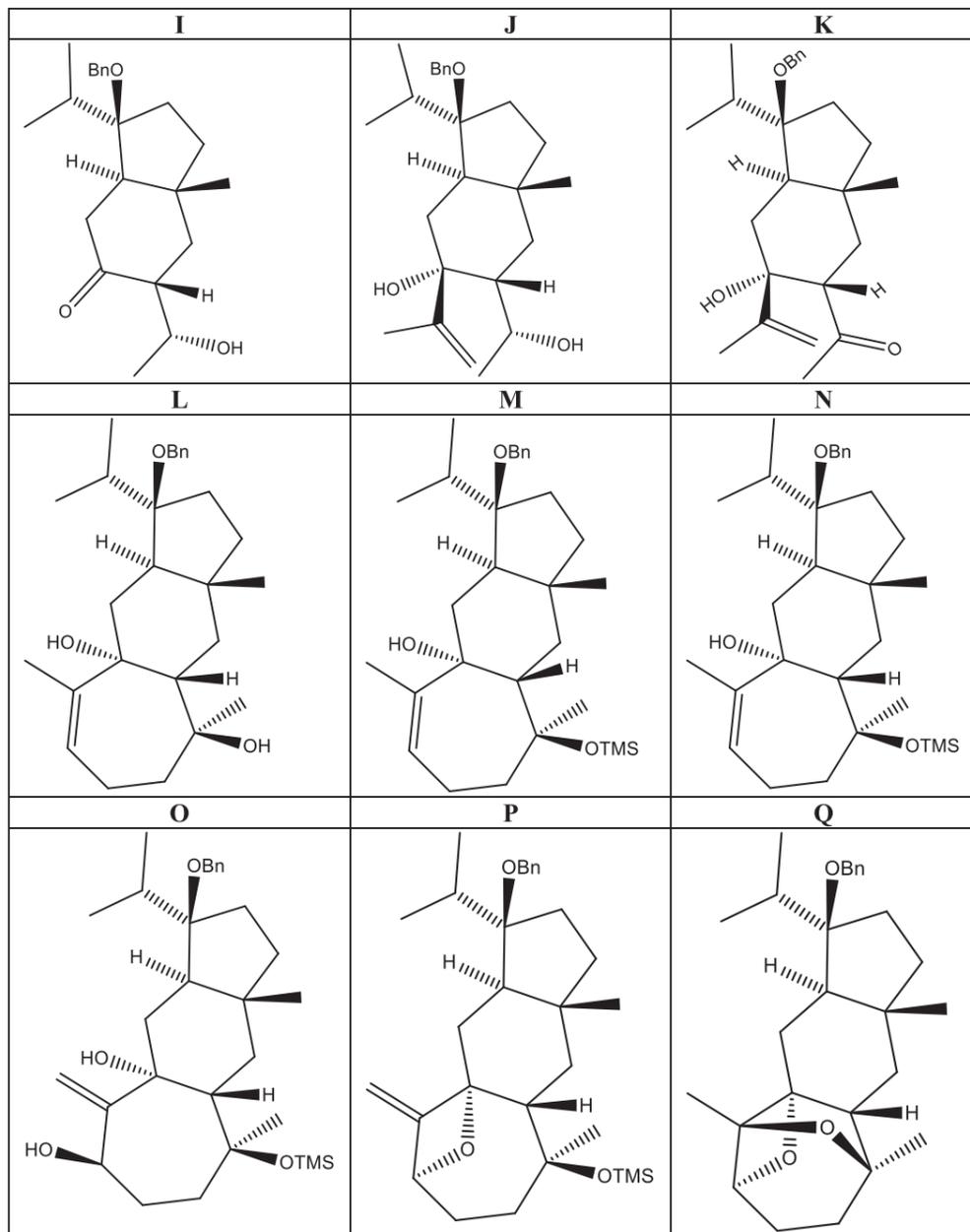


2. Уравнение реакции и структуры интермедиатов (INT₁ и INT₂):

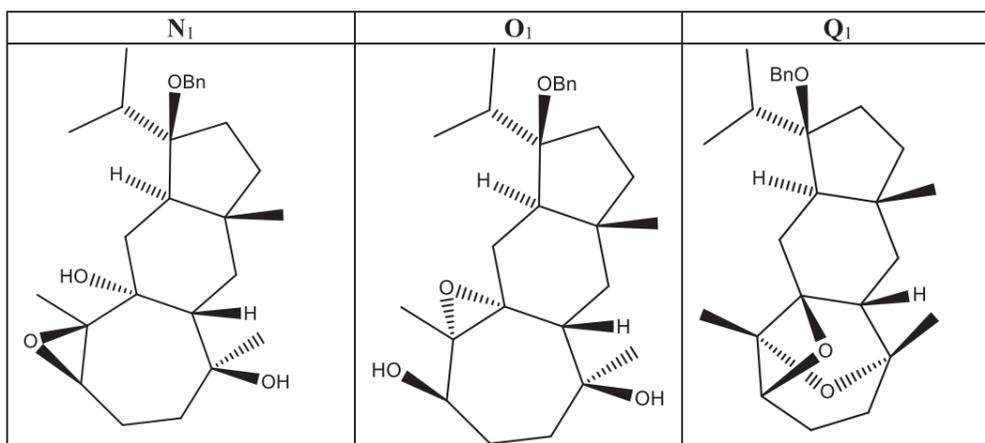


ОТВЕТЫ И РЕШЕНИЯ

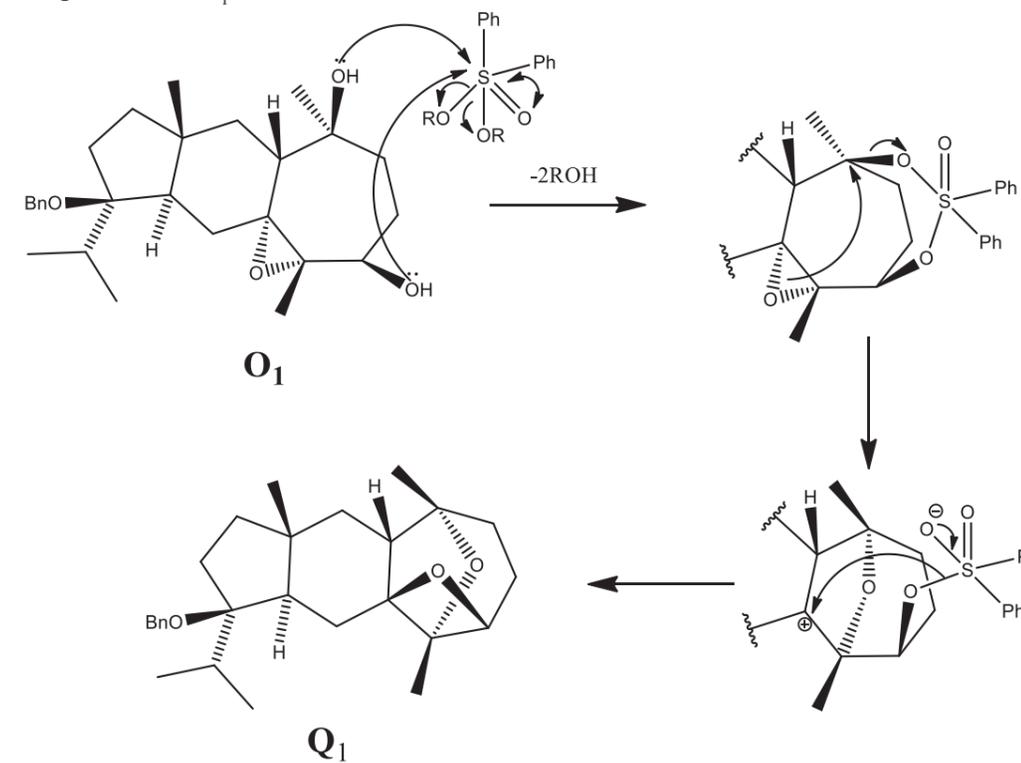
3. Структуры соединений H-Q:



4. Структуры соединений N₁-Q₁:



Механизм образования Q₁:



Треугольники – это весело

Автор: Горлов Сергей

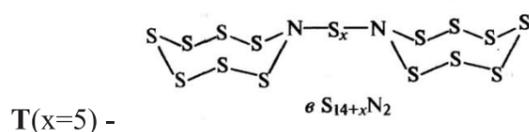
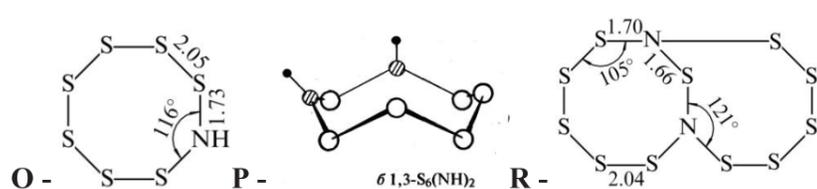
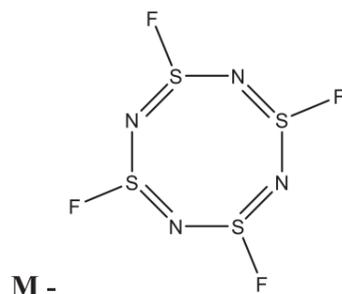
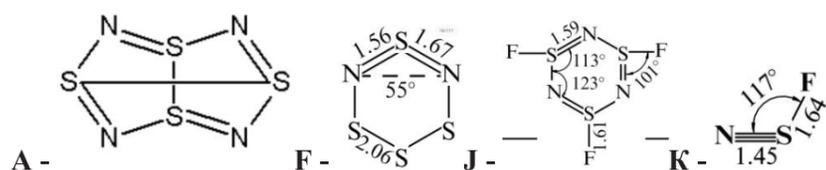


- 1.
2. X – «квадратов»

1,099511628·10¹²

Автор: Демидов Михаил

X - S, A - S₄N₄, B - Na₂S₂O₃, D - Na₂SO₃, E - NH₄F, F - S₄N₂, J - (SNF)₃, K - SNF, L - S₃N₂F₂, M - (NSF)₄, N - S₂Cl₂, O - S₇NH, P - S₆(NH)₂, R - S₁₁N₂, S - S₅Cl₂, T - S₁₉N₂



- [1]. $S_4N_4 = 2N_2 + 4S$
- [2]. $S_4N_4 + 6NaOH + 3H_2O = 2Na_2SO_3 + Na_2S_2O_3 + 4NH_3$
- [3]. $Na_2SO_3 + I_2 + 2NaOH = Na_2SO_4 + 2NaI + H_2O$
- [4]. $2Na_2S_2O_3 + I_2 = Na_2S_4O_6 + 2NaI$
- [5]. $BaCl_2 + Na_2S_2O_3 = BaS_2O_3 + 2NaCl$
- [6]. $BaCl_2 + Na_2SO_3 = BaSO_3 + 2NaCl$
- [7]. $S_4N_4 + 4S = 2S_4N_2$
- [8]. $S_4N_4F_4 + 12NaOH = 4Na_2SO_3 + 4NaF + 4NH_3$
- [9]. $2S + Cl_2 = S_2Cl_2$
- [10]. $S + Cl_2 = SCl_2$
- [11]. $36S_2Cl_2 + 98NH_3 = 72NH_4Cl + 5S_4N_4 + 6S_7NH + 10S$
- [12]. $3S_4N_4 + N_2H_4 = 2S_6(NH)_2 + 5N_2$
- [13]. $5S_2Cl_2 + 3H_2 = 2S_5Cl_2 + 6HCl$
- [14]. $S_5Cl_2 + S_6(NH)_2 = S_{11}Cl_2 + 2HCl$
- [15]. $2S_7NH + S_5Cl_2 = (S_7N)_2S_5$

Элемент из Америки

Автор: Дмитриев Дмитрий

- Колумбий
- X-Nb
- 14- Nb_2O_5
 - 2- $KNbO_3$
 - 3- NbO_2
 - 4- $HNbF_6$
 - 5- $K_3Nb(O_2)_4$
 - 6- $HnbO_4$
 - 7- NbF_5
 - 8- $BrF_2^+NbF_6^-$
 - 9- $NbOF_3$
 - 10- K_3NbOF_6
 - 11- $NbCl_5$
 - 12- $NbOCl_3$
 - 13- Nb_3Cl_8
 - 14- $Na_4Nb_6Cl_{18}$

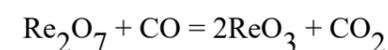
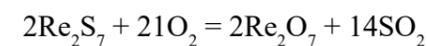
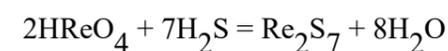
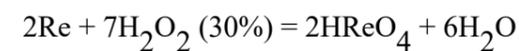
Последний в своём роде

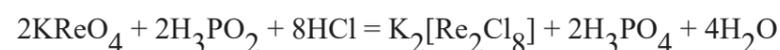
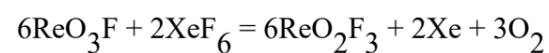
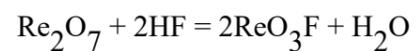
Автор: Захаров Камил

Решение:

1. Из реакции **И₂** в **A** можно догадаться, что **И₂** и **A** являются оксидами. Составив уравнение можно получить, что $M(X) = 62.086n$ (n – количество атомов кислорода в молекуле на один атом **X**) и при $n=3$ элементом **X** оказывается Re. Далее считаются все остальные вещества.

A – ReO_3	И₁ – $HReO_4$
Б – $KReO_4$	P – Re_2S_7
B – $K_2[Re_2Cl_8]$	И₂ – Re_2O_7
Г – ReO_2	У – ReO_3F
C₁ – Re	C₂ – ReO_2F_3



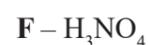
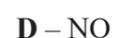
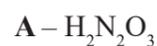


2. Последовательность реакций из C₁ в C₂ называется «Сириус». Это слово можно прочесть по названиям веществ.

Элемент – загадка

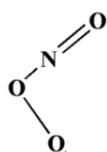
Автор: Кошлань Виктор

1. X – N



2. Соль Анджели.

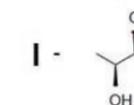
3. G – NO₃



Интересный окислитель

Автор: Круглов Максим

Ответы:

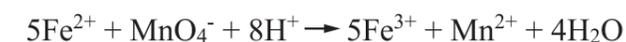


Вася наблюдает за осадками

Автор: Кудан Софья

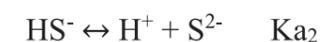
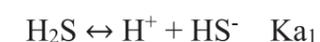
1. Мы видим, что есть три сходящихся результата: 7,9 мл, 8,0 мл и 8,1 мл, а результат 8,45 мл, скорее всего, является завышенным.

$$\text{Тогда } V(\text{KMnO}_4) = \frac{7,9+8,0+8,1}{3} \text{ мл} = 8,0 \text{ мл.}$$



$$C_{\text{Fe}^{2+}} = 5 \frac{C_{\text{MnO}_4^-} \cdot V_{\text{MnO}_4^-}}{V_{\text{M}^{2+}}} = 0,02 \text{ M}$$

2. $\text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-} \leftrightarrow \text{FeS}$



$$[\text{H}^+] = 10^{-5,45}$$

$$C_0(\text{H}_2\text{S}) = [\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}]$$

$$\alpha_{\text{S}^{2-}} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{K_{a1}K_{a2} + K_{a1}[\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2} = 2,82 \cdot 10^{-9}$$

$$\text{PP}(\text{FeS}) = [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}] = 3,7 \cdot 10^{-19}$$

$$[\text{S}^{2-}] = C_0(\text{H}_2\text{S}) \cdot \alpha(\text{S}^{2-}) = 2,82 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

$$\text{Откуда } [\text{Fe}^{2+}] = 1,3 \cdot 10^{-9}, \text{ а доля равна } \frac{1,3 \cdot 10^{-9} \text{ M}}{0,02 \text{ M}} = 6,6 \cdot 10^{-8}$$

3. $\text{Co}^{2+} + \text{S}^{2-} \leftrightarrow \text{CoS}$

CoS выпадает в осадок, если $[\text{Co}^{2+}] \times [\text{S}^{2-}] > \text{PP}(\text{CoS})$

FeS выпадает в осадок, если $[Fe^{2+}] \times [S^{2-}] > PP(FeS)$

Подставляя выражение для доли S^{2-} в уравнение для PP получим:

$$[H^+]^2 + K_{a1} \cdot [H^+] + K_{a1} \cdot K_{a2} - \frac{K_{a1} K_{a2} [M^{2+}] C_0(H_2S)}{PP(MS)} = 0$$

(M – это Co или Fe)

Решив это уравнение, получаем, что $[H^+]$ для CoS = 3,9 М, а для FeS = 0,4 М.

(При расчетах нужно помнить, что при добавлении $CoCl_2$ произошло разбавление раствора в 2 раза, следовательно, $[Fe^{2+}] = 0,01$ М; $[Co^{2+}] = 0,01$ М)

Значит, pH для CoS > -0,6; pH для FeS > 0,4

Таким образом, получаем, что диапазон равен $-0,6 < pH \leq 0,4$.

Газы, газы, газы...

Автор: Кузнецов Михаил

Ответы

A	A ₁	A ₂	X	X ₁	X ₂	X ₃	Y	W	Z
NaD	NaOH	NaOD	HD	H ₂ O	HOD	D ₂ O	D ₂	H ₂	T ₂

- $NaD + H_2O = NaOH + HD$
- $6HD + 3O_2 = 2H_2O + 2HOD_{(пробл)} + 2D_2O$
- $D_2O + NaD = NaOD + D_2$
- $D_2 + 2AgF = 2Ag + 2DF$
- $HOD + NaD = NaOH + NaOD + D_2 + HD$
- ${}^3H = {}^3He + e^-$

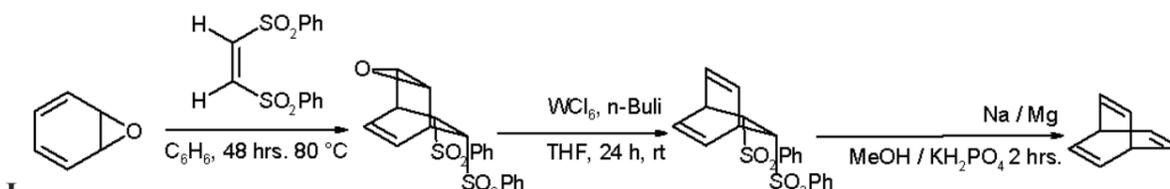
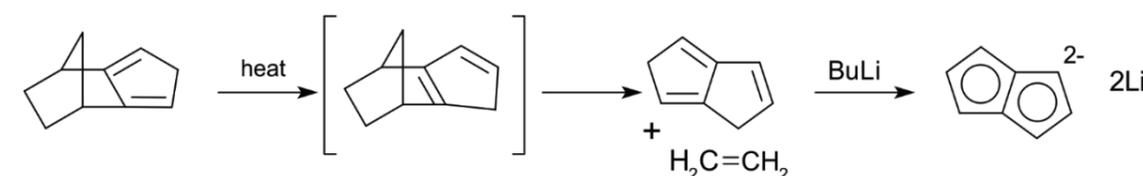
Углерод и водород: ничего лишнего.

Автор: Лавренова Анастасия

Обратите внимание, порядок углеводородов в списке А-Ж не соответствует порядку в кроссворде.

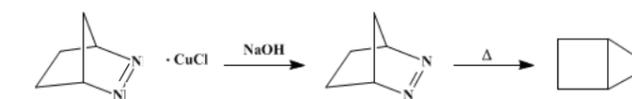
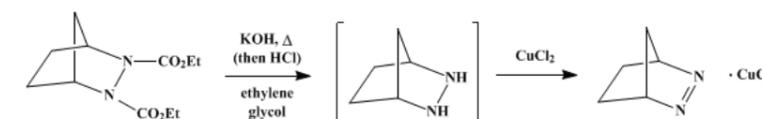
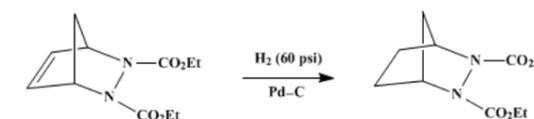
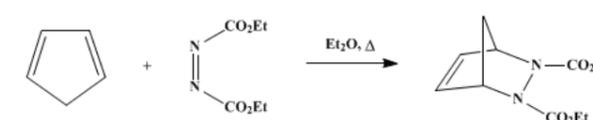
				1.	т	в	И	с	т	а	н
2.	п	и	п	е	р	и	Л	е	н		
3.	б	е	н	з	и	н					
4.	х	а	у	с	а	н					
				5.	к	у	Н	е	а	н	
6.	ц	и	к	л	о	о	К	т	е	н	
				7.	п	е	н	т	А	л	е
ф	е	н	е	с	т	р	А	н			
				9.	б	а	р	Р	е	л	е
м	е	н	т	а	н						

Н, последняя структура в виде УВ, а не в виде соли:



I:

J:



Триаконтан – это неразветвлённый углеводород с формулой $C_{30}H_{62}$

Искусственный Плавающий остров

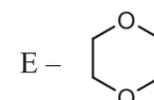
Автор: Леонова Мария

A – C_2H_4

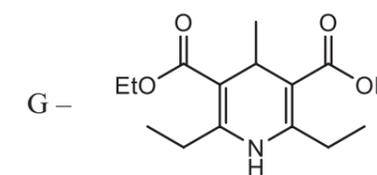
B – $(-CH_2-CH_2-)_n$

C – CH_3CH_2OH

D – $OH-CH_2-CH_2-OH$



F – $CH_3C(O)H$



Диоксан применяется в качестве растворителя.

Brown 1978

Автор: Ложкин Григорий

- 1) A_1 – гептандиоат кальция, A_2 – циклогексанон, A_3 – циклогексанол, A_4 – циклогексен, A_5 – бензол, A_6 – пара-бромсульфобензол, A_7 – 1,2-дибром-4-сульфобензол
 А – бромбензол, В – орто-дибромбензол, С – рис. 1, D_1 – $LiB_{12}H_{12}$, D – $LiB_{12}H_{11}(SCN)$

рис.1

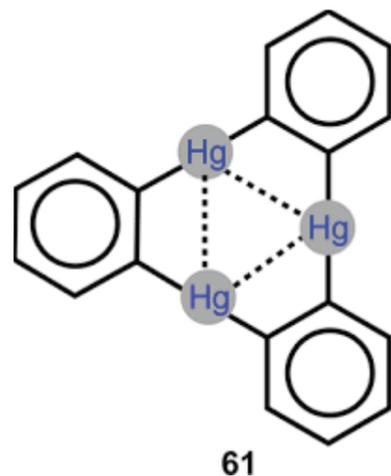
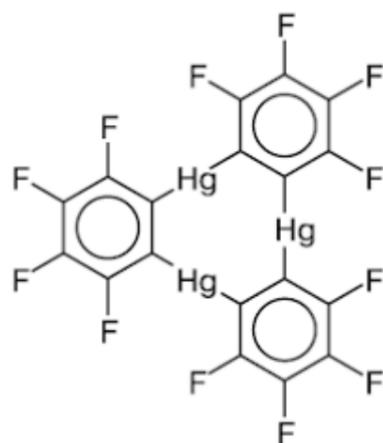


рис.2

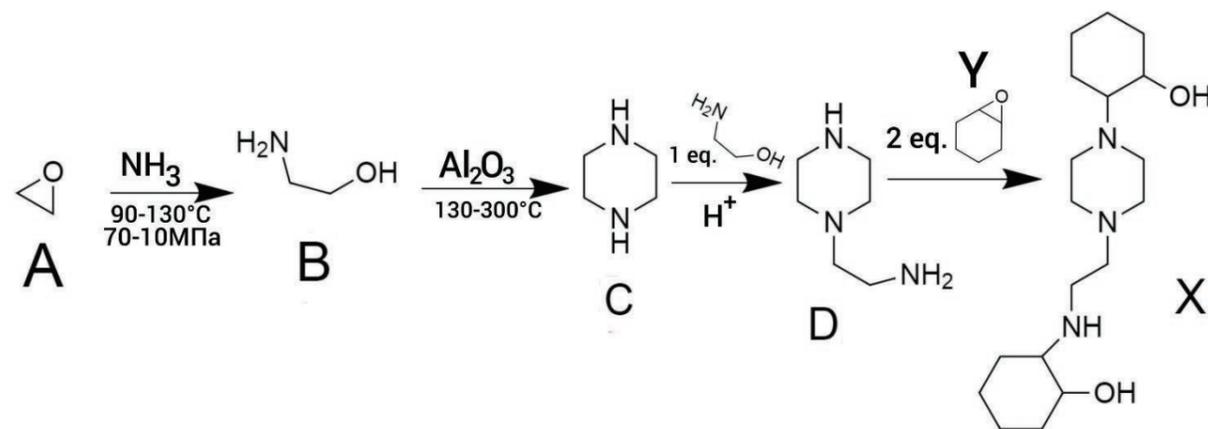


- 2) Br_2
 3) $B_{10}H_{14}$
 4) Название «антикраун» идёт от известных многим краун-эфиров, которые координируют катионы, в то же время антикрауны являются кислотами Льюиса и будут координировать анионы.

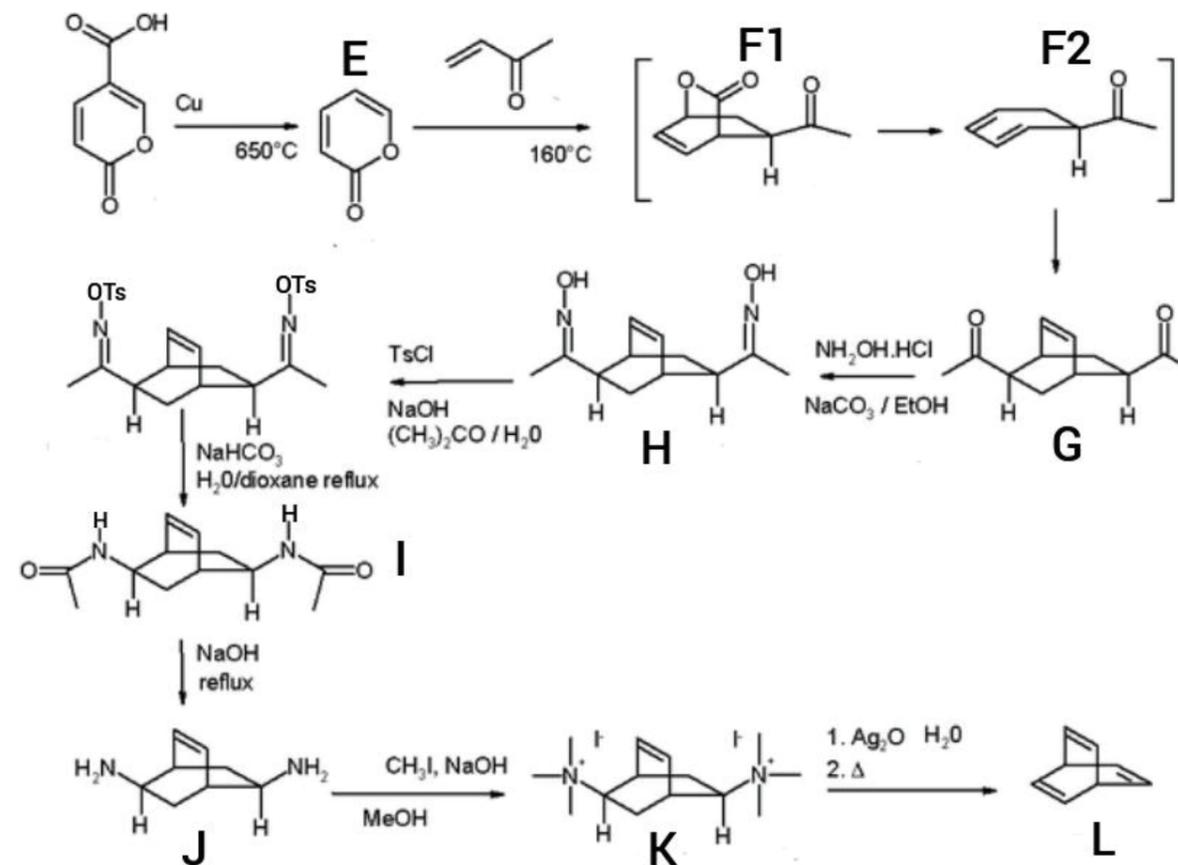
Да!

Автор: Медведева Мария

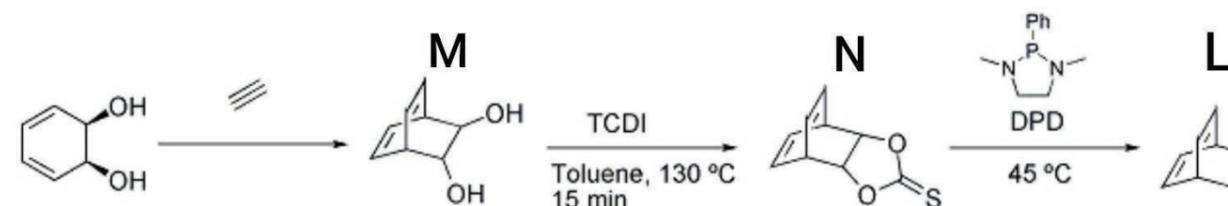
Вещества А-D, X, Y.



Вещества E-L.



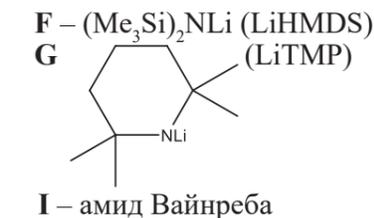
Вещества M, N.



Комплекс неполноценности

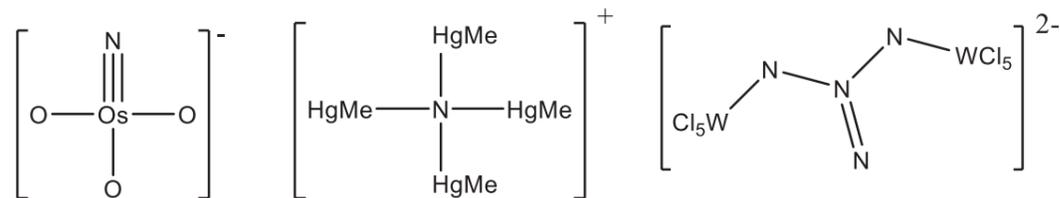
Автор: Михайленко Владимир

1. А – NaN_3
 В – N_2O
 С – N_2
 D – NBu_4F
 E – $(iPr)_2NLi$ (LDA),
 H – $NHMe(OMe)$



Реакции Кижнера-Вольфа, Кори-Бакши-Шибата, Риттера, Воля-Циглера, Вильсмейера-Хаака, Сейферта-Гилберта (Охиры-Бестманна), Яппа-Клингемана, Габриэля и т.д..

2. J – NH_3
 K – $[OsNO_3]^-$
 L – $[N(HgMe)_4]^+$
 M – Hg
 N – $(NH_2)_2CO$



3. а) $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$, $[\text{S}_3\text{N}_3]^{-}$; б) $\text{HN}=\text{NH}$, $\text{H}_2\text{N}^+=\text{N}^{-}$; в) $\text{NH}_3+\text{PH}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{PH}_2$.

От перемены мест слагаемых...

Автор: Низамов Руслан

1 и 2)

X - Rh

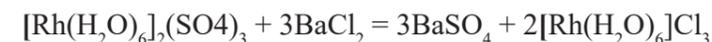
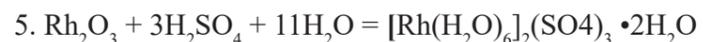
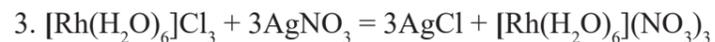
A - $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$

B - Rh_2O_3

C - $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

D - $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

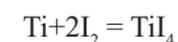
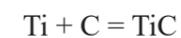
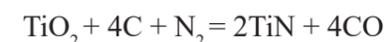
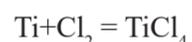
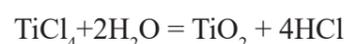
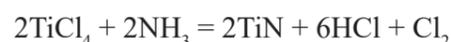
Реакции:



3) Хлорид-анионы в веществе **A** и сульфат-анионы в веществе **D** находятся во внутренней координационной сфере, следовательно, обменные реакции с их участием крайне затруднительны. Когда соответствующие кислоты находятся в избытке, то и соответствующие ионы – тоже, поэтому и образуются такие комплексы.

Рандомный элемент

Автор: Новик Арина



X-Ti

A-TiN

B-TiCl₄

C-TiO₂

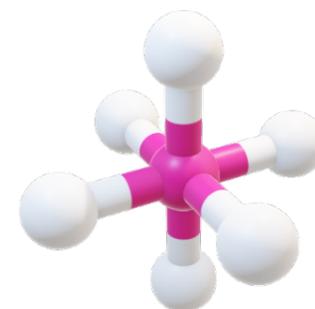
D-Cl₂

E-TiC

F-TiI₄

G-K₂[TiI₆]

Титан назван в честь титанов, персонажей древнегреческой мифологии, детей Геи;



Строение аниона $[\text{TiI}_6]^{2-}$ октаэдр.

Неземная химия

Автор: Обухова Софья

1. Из описания элемента, а также из его массовой доли в оксиде нетрудно догадаться, что Э - уран. А искомый минерал можно найти, исходя из массовой доли и данных об элементах в веществе. Так, искомый минерал - карнотит $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, а К, соответственно, UO_2^{2+} . До Пелиго занимался Клапрот.

2. Э - U, А - U, Б - U_3O_8 , В - UO_2 , Г - UO_3 , Д - $\text{UO}_2(\text{OH})_2$, К - UO_2^{2+} , Е - $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$, Ж - $\text{Zn}[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]_2$, З - $\text{NaZn}[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, М - $\text{U}_2\text{O}_7^{2-}$, И - $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$, Р - UO_2Cl_2 , Л - $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, Н - $\text{U}(\text{SO}_4)_2$, О - UOSO_4 , П - $\text{U}_2(\text{SO}_4)_3$, С - UCl_4

- (1) $3U + 4O_2 = U_3O_8$
- (2) $U + 2H_2O = UO_2 + 2H_2$ (при t)
- (3) $UO_3 + H_2O = UO_2(OH)_2$
- (4) $2UO_2(CH_3COO)_2 + Zn(CH_3COO)_2 = Zn[UO_2(CH_3COO)_3]_2$
- (5) $3Zn[UO_2(CH_3COO)_3]_2 + 2NaCl + 6H_2O = 2NaZn[UO_2(CH_3COO)_3]_3 \cdot 6H_2O + ZnCl_2$
- (6) $2UO_2(NO_3)_2 + 6NH_4OH = (NH_4)_2U_2O_7 + 4NH_4NO_3 + 3H_2O$
- (7) $(NH_4)_2U_2O_7 + 6HCl = 2UO_2Cl_2 + 2NH_4Cl + 3H_2O$
- (8) $2UCl_4 + O_2 + 2H_2O = 2UO_2Cl_2 + 4HCl$
- (9) $U + 4HCl = UCl_4 + 2H_2$
- (10) $UO_2(NO_3)_2 + Zn + 2H_2SO_4 = U(SO_4)_2 + Zn(NO_3)_2 + 2H_2O$
- (11) $5U(SO_4)_2 + 2KMnO_4 + 2H_2O = 5UO_2SO_4 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4$
- (12) $4UO_2SO_4 + 2H_2SO_4 = 2U_2(SO_4)_3 + 3O_2 + 2H_2O$ (электролиз)

3.

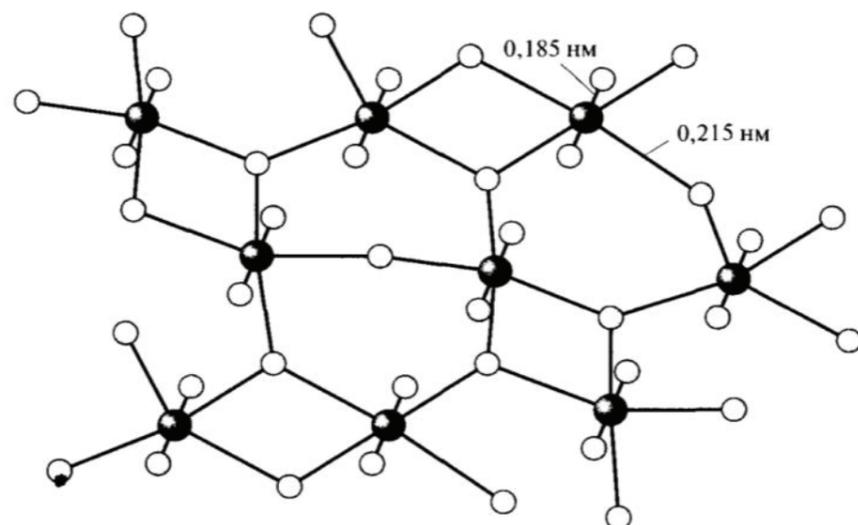
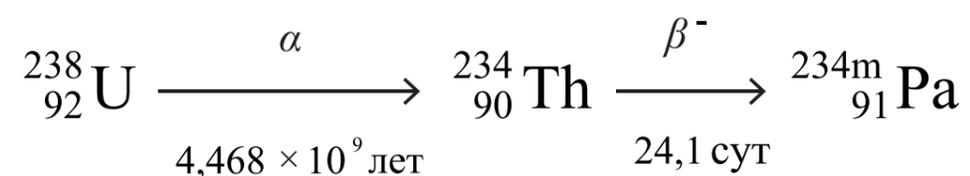


Рис. 10.16. Строение диураната калия $K_2U_2O_7$ (атомы калия не показаны)

4. 238, 235, 233, 234 и ещё 23 искусственных изотопа.

5. Урановая кислота.

6.



Пятое агрегатное состояние

Автор: Ризванов Тимур

В реакции 3 соединение Г реагирует с H_2O . Уверенно можно предложить, что продуктом реакции будет гидроксид (вещество Д), и так как этот гидроксид растворим (в ходе реакции никакого осадка не выпадает), можно сказать что это гидроксид щелочного или какого-то из щелочноземельных металлов. Так как в ходе реакции выделяется кислород, то можно понять, что вещество Г – пероксид или надпероксид. Проверая это предположение расчетами, можно понять, что Г – Rb_2O_2 .

Далее можно определить вещество А. Так как оно имеет такой же качественный состав, как и Г, значит, это либо оксид, либо надпероксид, либо озонид. Вариант оксида сразу отпадает, т.к. сказано, что А – сильный окислитель. Далее с помощью расчета можно понять, что А – RbO_2 .

Также путём несложных расчетов в реакциях 5, 6 и анализа химических превращений можно определить остальные вещества.

Формулу Стурт-222 можно определить по массовым долям, а структуру предположить по формуле и по тому, что стурт-222 – краун эфир. Структуру вещества И можно предположить по описанию.

Реакции:

- 1) $2RbO_2 + 4H_2SO_4 + 6KI = Rb_2SO_4 + 3K_2SO_4 + 4H_2O + 3I_2$
- 2) $Rb_2SO_4 + Na_2[PtCl_6] = Rb_2[PtCl_6] + Na_2SO_4$
- 3) $2Rb_2O_2 + 2H_2O = 4RbOH + O_2$
- 4) $RbOH + HNO_3 = RbNO_3 + H_2O$
- 5) $RbNO_3(\text{насыщ.}) + 2HNO_3(94\%) = RbNO_3 \cdot 2HNO_3$
- 6) $RbNO_3 \cdot 2HNO_3 = RbNO_3 \cdot HNO_3 + HNO_3$

Ответы:

Э - Rb

Х - пары Rb

А – RbO_2

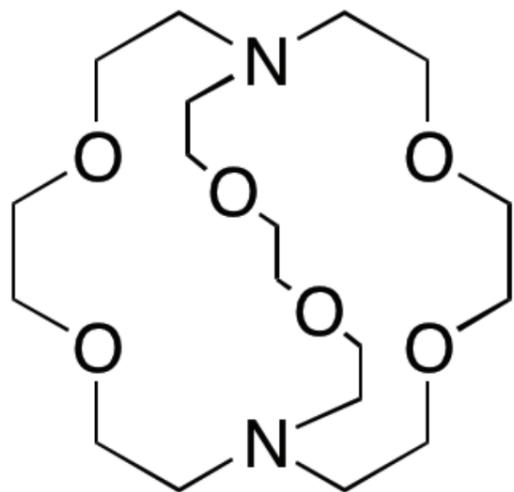
Б – Rb_2SO_4

В – $Rb_2[PtCl_6]$

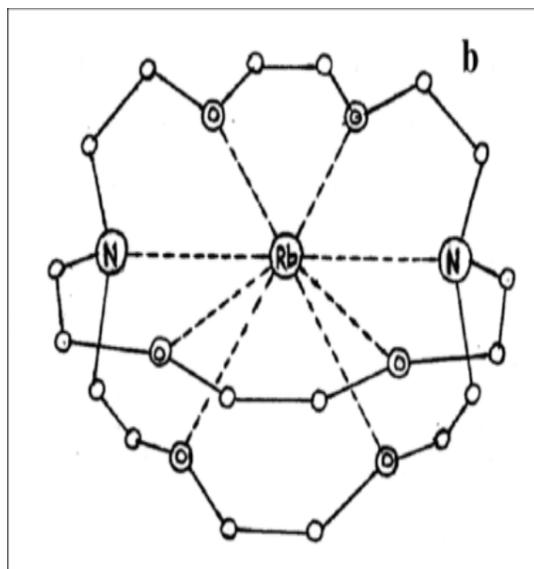
Г – Rb_2O_2

Д – RbOH

Е – $RbNO_3$



Структурная формула crypt-222



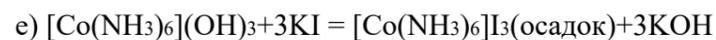
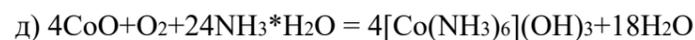
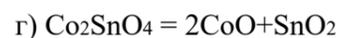
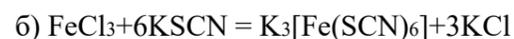
Катион вещества И.

Жёлто-бирюзовый сад

Автор: Родина Любовь

- 1-2. ZnO - белый
 CdS - жёлтый
 Co_2SnO_4 - голубой (бирюзовый),
 Fe_3O_4 - чёрный
 Fe_2O_3 – охра

3. Уравнения реакций:

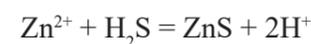
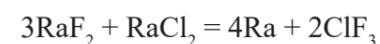
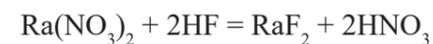
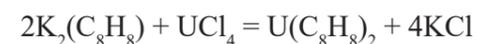
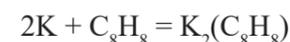
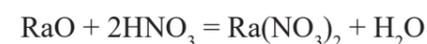


4. Цвет данного раствора обусловлен наличием смеси FeCl_2 и FeCl_3 .

С химика по факту

Автор: Романов Кирилл

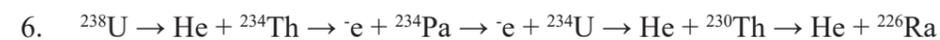
“1. A - $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$ B - $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ C - UO_3 D - HF E - RaF_2 F - RaCl_2 G - Ra
 H - ClF_3 I - K_3MnO_4 L - ZnS M - ZnO P - H_2S Q - $\text{U}(\text{C}_8\text{H}_8)_2$ R - UCl_4 S - KMnO_4 T - K U - C_8H_8
 W - KCl X - ^{226}Ra Y - Zn Z - ^{238}U ”



3. Урановая смолка, настуран, урановая смоляная обманка. Состав от UO_2 до UO_3

4. Сфалерит и вюрцит

5. Rh Родий



Не только цианиды...

Автор: Савченко Иван

1) Учитывая, что газ **C** хорошо растворяется в воде и в промышленности синтезируется напрямую из некоторого газа **B**, можно утверждать, что это аммиак и азот соответственно.

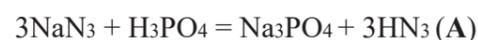
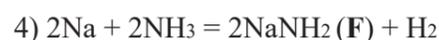
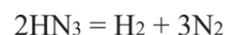
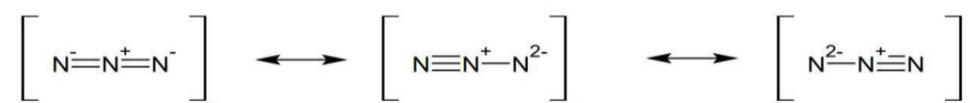
2) ΔT кипения раствора примерно определяется соотношением $\Delta T = K_{\text{сг}} \cdot \Sigma(mi)$

В растворе 1 моль **S** диссоциирует на y моль Na^+ и 1 моль X^- .

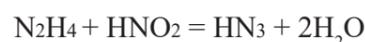
Тогда $\Delta T = K \cdot m(\text{S}) \cdot (y+1)$

Тогда $n(\text{Na}y\text{X}) = 0,2231 \cdot 0,138 / (y+1)$ моль, если $y=1$, то $n(\text{NaX}) = 0,015504$ моль, тогда $M(\text{X}^-) = 1 / 0,015504 - 23 = 42$ г/моль. Учитывая прошлый вывод о наличии в **C** и **B** азота, получаем **X** – N_3^- . Тогда **S** – азид натрия, **A** – азидоводород.

3) Азид ион описывается следующими резонансными структурами



Скорее всего, и **I**, и **K** содержат азот. Тогда по свойствам реагентов разумно предположить, что кислота **K** – HNO_2 . По коэффициентам нетрудно также увидеть, что **I** – N_2H_4 .



5) В водном растворе азидоводорода существует равновесие:



Тогда мольная доля (к-ты) = $C(\text{к-ты}) / (C(\text{к-ты}) + C(\text{анион})) = C(\text{H}^+) / (C(\text{H}^+) + K_a) = 0,5\%$

6) **D** – NH_4^+



$$E = E_2 - E_1 = -1,14\text{В}$$

Тогда из уравнения (при равновесии) $(RT/nF) \cdot \ln K = E$ ($n=2$, $F = 96485$ Кл/моль) находим

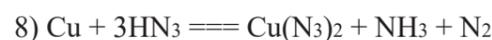
$$K = 2,883 \cdot 10^{-39}$$

7) Из дифференциальной формы соотношения Клаузиуса-Клапейрона получено (при $\Delta H_{\text{кип}} = \text{const}$):

$$\ln(P_2/P_1) = (\Delta H/R) \cdot (1/T_1 - 1/T_2)$$

$$\Delta H = 30\,000 \text{ Дж/моль}$$

$$\text{Тогда } P(0^\circ\text{C}) = 21760 \text{ Па}$$



9) Так как азид свинца в воде выпадает в осадок, можно воспользоваться произведением растворимости:

$$\text{ПР} = 4 \cdot C^3 \quad (\text{C в молях/литр})$$

$$\text{Тогда ПР} = 1,97 \cdot 10^{-3}$$

Для выпадения осадка необходимо $C(\text{Pb}^{2+}) \cdot C^2(\text{N}_3^-) > \text{ПР}$

Следовательно $C(\text{соли свинца}) > 1,97 \cdot 10^{-3}$ (моль/л)

Редкий, но интересный

Автор: Сафин Тагир

При прочтении всей задачи вы могли увидеть достаточное количество отсылок, указывающих на металл, а конкретно, соединение... - **D**:

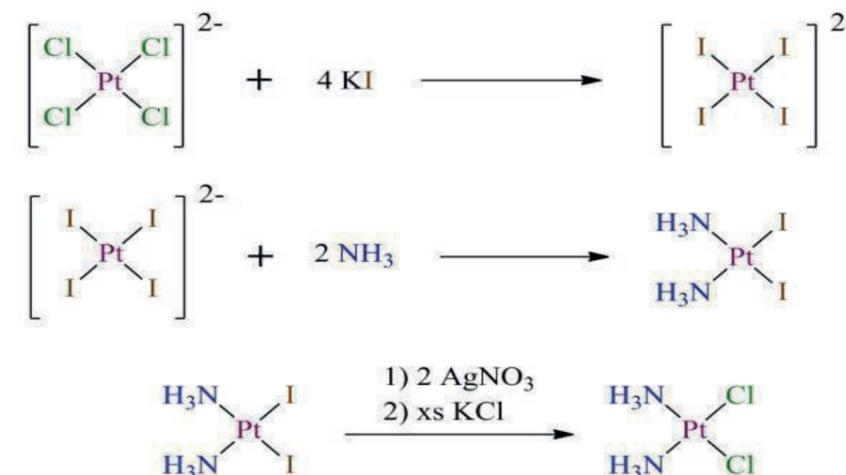
- Координационное число металла в **D** (4), исходя из мольного соотношения **KI** к реагенту.
- Количество аммиака в **D** (2), ведь указано соотношение нитрата серебра для удаления оставшегося иода и дальнейшее добавление **HCl** приводит нас к формуле $[\text{N}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, откуда человек, даже немного знающий химию этого металла, сможет понять, что **N** – **Pt**, а по способу получения или опираясь на транс-эффект логично утверждать, что в этом случае будет цис-изомер, а итоговое соединение – соль Пейроне цис- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.
- Некоторые не совсем очевидные указания: тест Курнакова с тиомочевинной, лекарственное использование соли Пейроне (цисплатин) и тп.

Сам процесс:

Для этой многоэтапной реакции водный $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ сначала превращают в $[\text{PtI}_4]^{2-}$ после обработки 4 экв. **KI**, Добавление гидроксида аммония к темно-коричневому раствору $[\text{PtI}_4]^{2-}$ дает желтый осадок, цис- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{I}_2]$. Удаление иодидных лигандов из этого комплекса с 2 экв. AgNO_3 в воде дает диакватион, цис- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{OH}_2)_2]^{2+}$ - **E**, из которого изомерно чистый цисплатин может быть выделен в виде желтого твердого вещества после обработки избытком хлорид-иона.

Тогда оставшиеся соединения: **A**- $\text{H}_2[\text{PtCl}_4]$, **B**- $\text{K}_2[\text{PtI}_4]$, **C**- цис- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{I}_2]$.

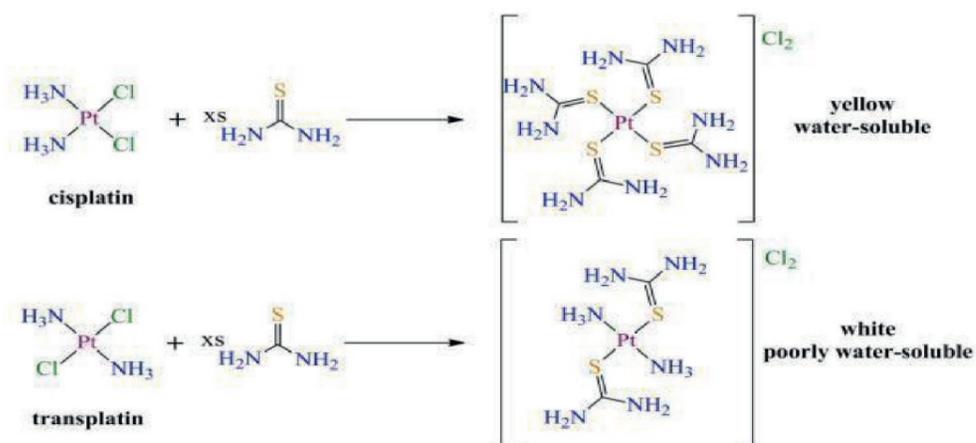
2) Уравнения реакций:



3) Отсутствие транс-изомера объясняется гораздо более высоким транс-эффектом иодида по сравнению с таковым у хлоридного лиганда. Ключевым промежуточным соединением в образова-

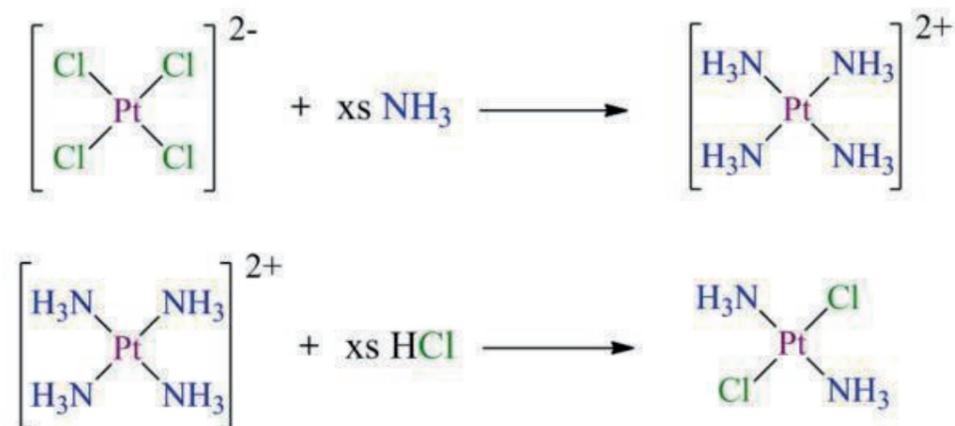
нии цисплатина из тетрагалоплатинат-анионов является монозамещенный комплекс $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{X}]^-$. Когда X представляет собой I, большой транс-эффект гарантирует, что образуется желаемый цис-изомера. Когда X представляет собой Cl, более низкий транс-эффект последнего приводит к образованию небольшой доли транс-изомера.

4) Быстрый способ проверить наличие изомерных примесей в цисплатине, его транс-изомере или родственных $[\text{PtL}_2\text{Cl}_2]$ комплексах - это тест Курнакова. Этот тест проводится путем добавления избытка тиомочевинны (tu) к водной смеси цис/транс- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$. Транс-изомер превращается в белый, плохо растворимый в воде порошок, F-транс- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{tu})_2]\text{Cl}_2$, тогда как цисплатин становится желтым, растворимым комплексом $\text{H}-[\text{Pt}(\text{tu})_4]\text{Cl}_2$. Расчеты также подтверждают все вышеописанное и догадаться до белого осадка не составило бы труда просто из мыслей о возможности образования каких-либо других продуктов.



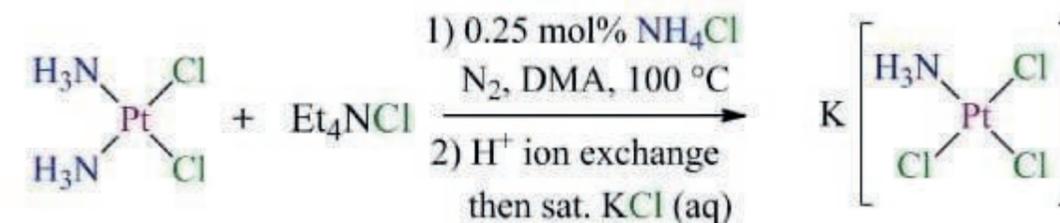
5) Образование различных продуктов из двух изомеров является следствием высокого транс-эффекта тиомочевинны.

6) Чтобы получить транс- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, избыток аммиака добавляют к аниону $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ с образованием катионного комплекса $\text{I}-[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Соль $\text{K}-[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ образует бесцветные водные растворы, из которых транс - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ может быть осажден в виде желтого твердого вещества после добавления соляной кислоты.



7) Более часто используемый способ получения аниона $\text{L}-[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]^-$ использует DMA в качестве растворителя. При высоких температурах (100 °C) с потоком газообразного азота, барботирующего через раствор DMA, прямая реакция между избыточным количеством хлорида тетраэтиламмония и цисплатином дает желаемый анион.

Именная соль калия- соль Косса $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3] - \text{K}$.

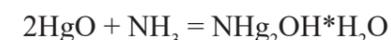
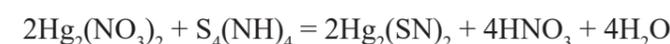


8) Высокие температуры приводят к разложению цисплатина до нерастворимой платиновой сажи.

Ловись, рыбка, большая и маленькая!

Автор: Терентьева Кристина

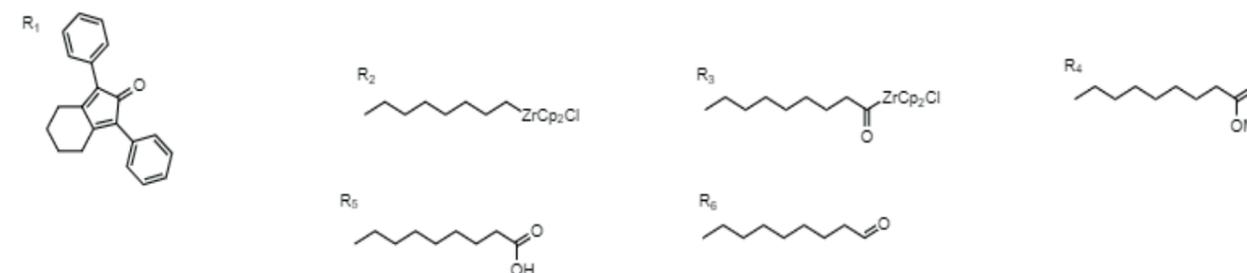
: X - Hg, A - $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$, B - $\text{Hg}_2(\text{SN})_2$ – дитионитрид диртути(I), D - $\text{NHg}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ – основание Миллона, Y - $\text{S}_4(\text{NH})_4$ - тетраимид тетрасеры.



Зубная фея

Автор: Тимофеев Ярослав

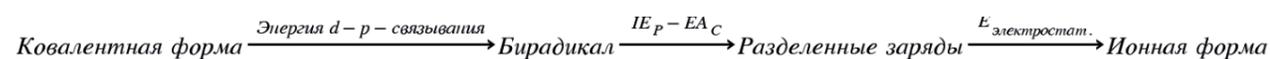
- A. ZrSiO_4 – циркон
- A₂. ZrO_2 – бадделит
- A₃. ZrCl_4
- A₄. $\text{ZrCl}_4(\text{TГФ})_2$
- A₅. Cp_2ZrCl_2
- A₆. Cp_2ZrHCl
- A₇. $\text{Zr}(\text{O}i\text{-Pr})_4$
- A₈. $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{tBuCOO})_{12}]$
- B. $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$
- C. NaCp



«Среднестатистический» илид

Автор: Тырин Андрей

1. Начать решение первого пункта стоит начать с вычисления энергии ионной формы илида. Переход из ковалентной связи в диттер-ион можно представить через следующий цикл:



Энергию электростатического взаимодействия рассчитаем по интегрированному закону

$$\text{Кулона: } E_{\text{электростат.}} = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon r_{C=P}} = -1,38 \cdot 10^{-18} \text{ Дж}$$

Тогда общее изменение энергии:

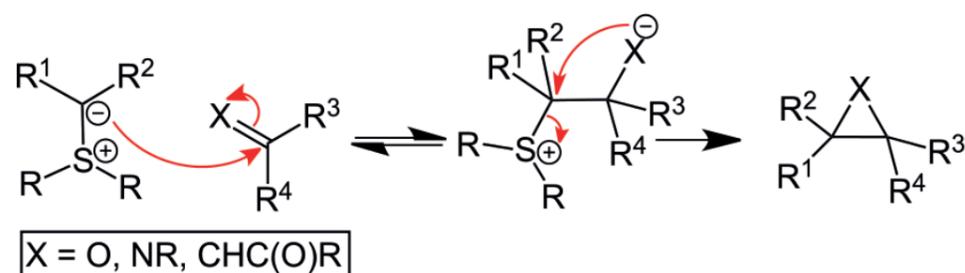
$$\Delta E = E_{\text{св. } C=P} + IE - EA + E_{\text{электростат.}} = -6,01 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$$

$$\text{Посчитаем статсумму: } Q = e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}} + e^{-\frac{\epsilon_1}{kT}} = e^{-\frac{0}{kT}} + e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = 2,43453 \cdot 10^{63}$$

$$p_0 = \frac{1}{Q} = 4,1 \cdot 10^{-64}; p_1 = 1 - p_0 \approx 1$$

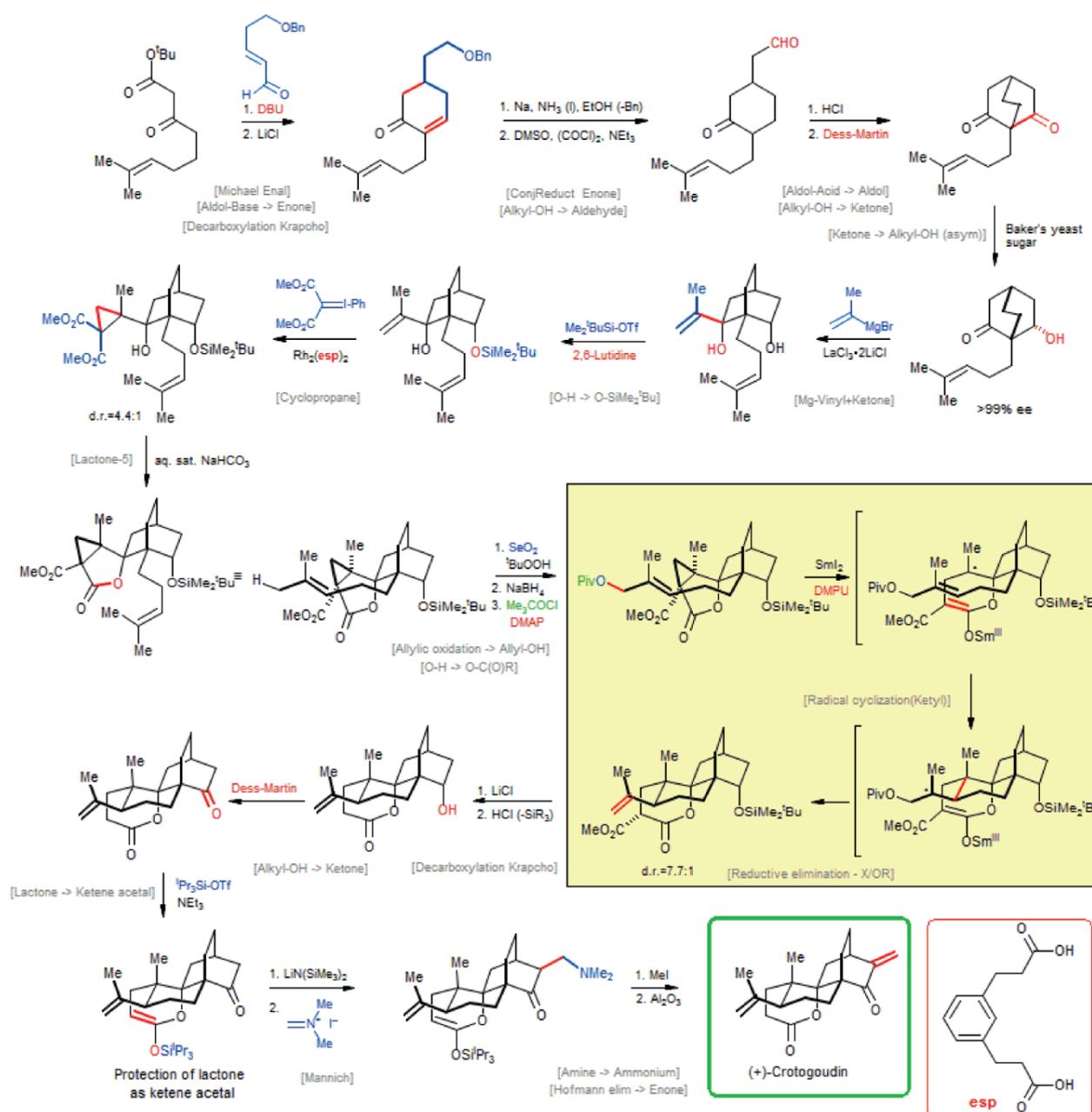
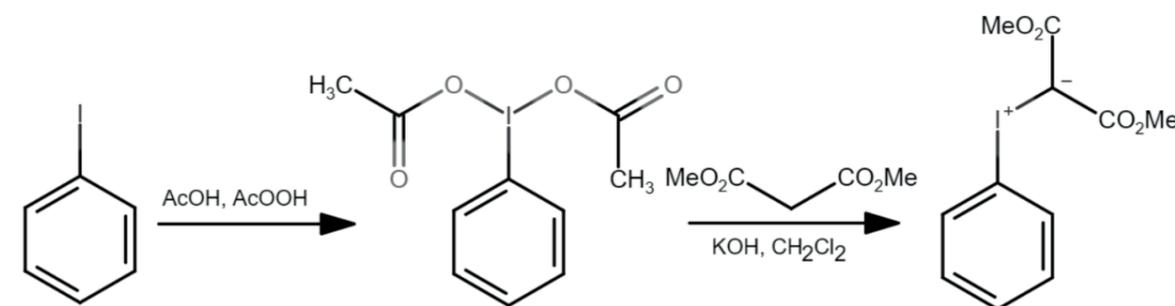
Таким образом, нестабилизированные илиды фосфора почти полностью существуют в диттер-ионной форме.

2.

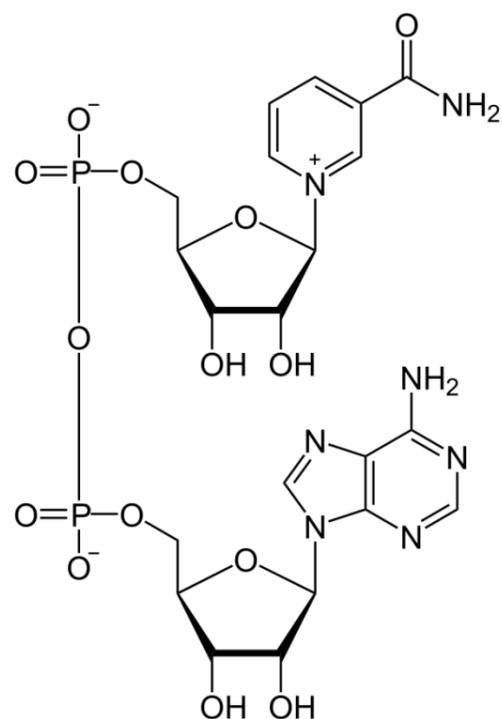


Данное различие объясняется двумя причинами. Первая – дисульфид является лучшей уходящей группой, чем фосфин. Вторая – сродство к кислороду у фосфора куда сильнее, чем у серы, поэтому образование четырехчленного гетероцикла с фосфором и кислородом куда более выгодно, чем с серой и кислородом.

3.

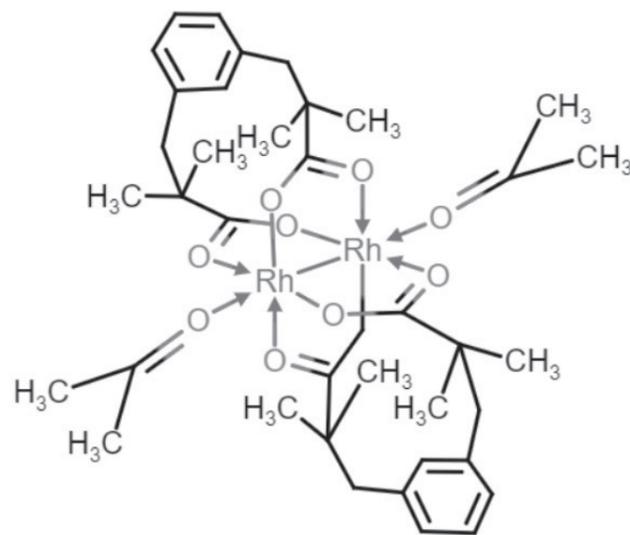


4. Как правило, в биологических системах восстановителем является NADH



5.

Y - источник карбена

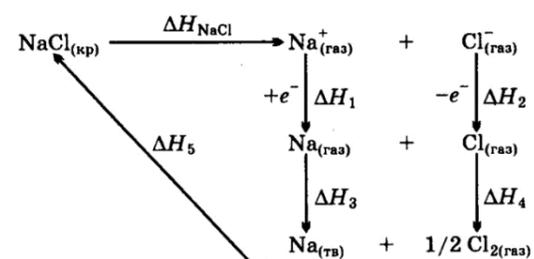


Поиск инварианта

Авторы: Угрюмов Константин, Трофимов Александр

1. A - NaCl, X - Na, Y - Cl $NaCl + Tl^+ = Na^+ + TlCl \downarrow$

2. По циклу Борна-Габера для NaCl:



Отсюда можно рассчитать энтальпию диссоциации NaCl на ионы

$$\Delta_{diss}H_{NaCl} = \Delta_{исп}H_{Na} + 0.5\Delta_{diss}H_{Cl_2} + I_{Na} + A_{Cl} - \Delta_fH_{NaCl} = 788 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

3. В одной ячейке A четыре формульные единицы. Как для Na^+ , так и для Cl^- КЧ=6, а координационный полиэдр - октаэдр.

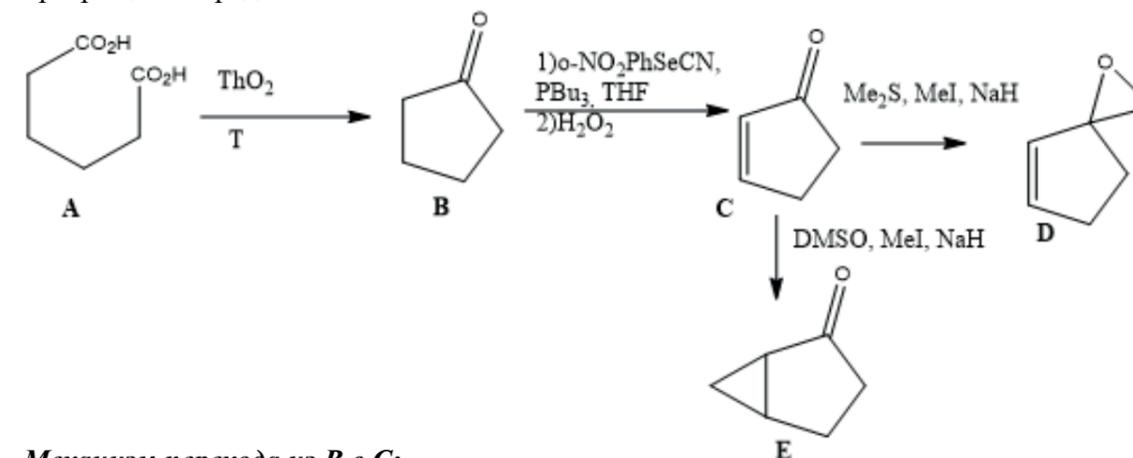
4. $a = 2(r_{Na^+} + r_{Cl^-}) = 0,556 \text{ нм}$; $\rho_{NaCl} = \frac{nM_{NaCl}}{N_{AV}V_{yc}} = 2,26 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$ (сравните с реальным значением $2,17 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$).

5. B - $NaCl_7$; C - $NaCl_3$; D - Na_3Cl ; E - Na_3Cl_4 ; F - Na_2Cl

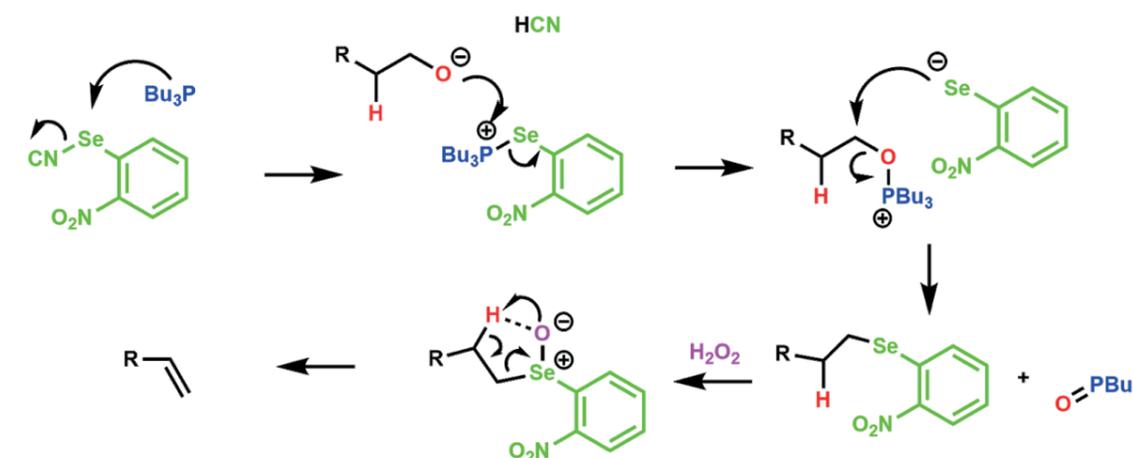
Три на три

Авторы: Угрюмов Константин, Шарыгин Алексей

Для начала рассчитаем A по известным данным. Предположим, что кроме углерода, водорода и кислорода более там ничего нет. Тогда рассчитаем возможный состав A: $C_xH_yO_z$, где $x:y:z = 49,3:12 : 6,9:1 : 43,8:16 = C_6H_{10}O_4$. Состав соответствует многим веществам, но, судя из возможности разложения с катализатором ThO_2 A - именно адипиновая кислота. Последующие превращения представлены на схеме ниже:



Механизм перехода из B в C:



Очень страшный цикл Кребса

Автор: Фисенко Евгений

1) $2840 * 0.343 : 30.5 \approx 32$ молекулы ATP

2) Решается через систему уравнений:

Пусть НАДН даёт x АТФ, а ФАДН₂ — y . Важно учесть, что из 6 молекул АТФ нужно отнять 2, расходующиеся во время гликолиза.

$$10x + 2y + 4 = 32$$

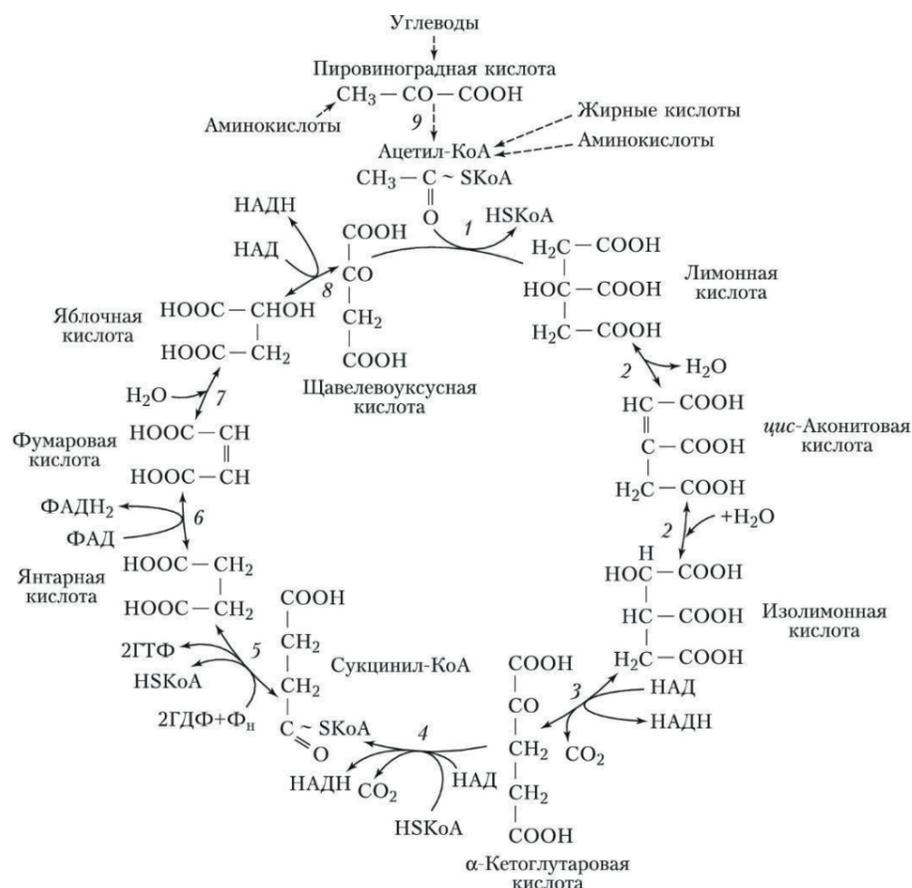
$$x + y = 4$$

НАДН даёт 2.5 АТФ, а ФАДН₂ — 1.5 АТФ.

3) см. ниже

4) А) FAD Б) NAD⁺

Это можно определить по количеству энергии в ЭТЦ и количеству самих FAD и NAD⁺, которые расходуются (их не хватает в цикле)



Синтез из «мёда»

Автор: Чернышев Василий

Исходя из многих реакций можно предположить, что многие соединения – ароматические, а **D** бензол (или толуол). Тогда **H** – углерод, а **A** – оксид углерода. По массовой доле подходит C₄O₃, но исходя из количества атомов это C₁₂O₉ (меллитовый ангидрид). **B** – оксид или карбонат. По массовой доле подходит Al₂O₃. Остальное – вода, что логично предположить.

M – меллит Al₂C₆(COO)₆•16H₂O

A – меллитовый ангидрид C₁₂O₉

B – Al₂O₃

C – меллитовая кислота C₆(COOH)₆

D – бензол

E – кумол

F – фенол

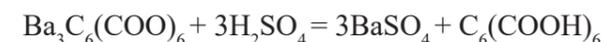
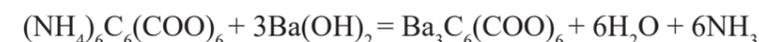
G – гексаметилбензол

H – углерод

I – пропин-2

W – катализатор Циглера-Натта, но принимаются любые разумные решения.

Уравнения реакций получения меллитовой кислоты:



Задача НХ

Автор: Шарыгин Алексей

В задаче есть несколько ключевых моментов, помогающих выйти на ключевую идею задачи, связанную с нестойкими, солеподобными по своей формуле, соединениями галогенов.

Один из них связан с нестойким веществом А, получаемым при пропускании газа Х (вероятно простого вещества) в охлажденную воду, что намекает на клатратную природу А. Из газов, образующих клатраты, лучше всего по своим свойствам подходит хлор.

Сильная неорганическая кислота G вероятнее всего одноосновная (эмпирическое правило Поллинга), ее дейтериевый аналог можно представить в виде DXO_n;

Рассчитаем ее состав: $M(X) = \frac{16 \cdot x}{0,74976} - 16 \cdot x - 2$; G-HNO₃

n	M(X)
1	3,34
2	8,68
3	14,02
4	19,39

I-простое вещество, являющееся сильным окислителем, один из вариантов для него является озон

Идея с разложением некоторой натриевой соли с образованием некоторого инертного газа отсылает к азидам и азоту, O является аналогом достаточно известного азида йода, азид хлора.

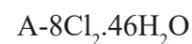
M вероятно, интергалогенидное соединение; рассчитаем его состав:

$$0,58376 = \frac{n \cdot M(Y)}{n \cdot M(Y) + m \cdot M(Z)}$$

Варианты для Y и Z: F, Br, I; по данным по плотности можно однозначно указать на то, что Y - не фтор и вероятно не йод (плотность астата представляется превышающей г/см³)

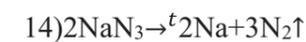
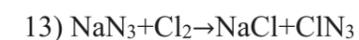
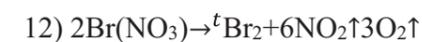
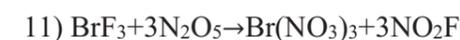
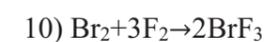
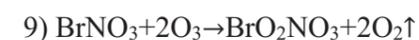
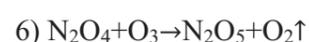
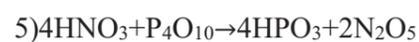
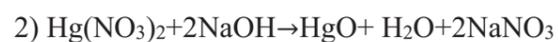
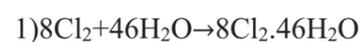
Значит Y- бром; молярная масса m эквивалентов Z равна 57 г/моль, а значит M-трифторид брома.

Вещества по 0,75 балла, (всего 15 баллов):

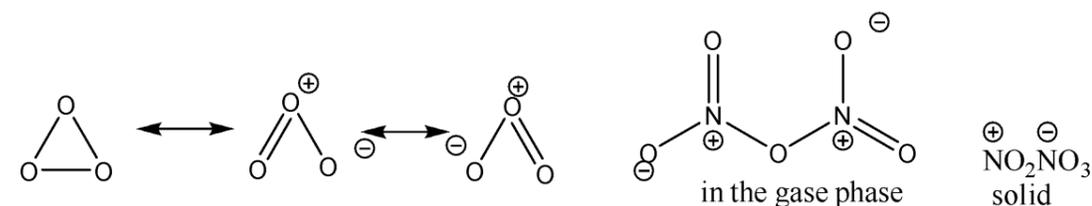


$$0,74976 = \frac{16 \cdot 3}{16 \cdot 3 + 2 + 14,007} \quad 0,58376 = \frac{79,904}{79,904 + 19 \cdot 3} \quad \frac{28}{29} > 0,85 \quad 0,64376 = \frac{79,9 + 32}{79,9 + 32 + 62}$$

Реакции по 0,5 балла(всего 7 баллов):



3. Структуры по 0,3 балла(всего 1,5 балла)



4. Окраска вызвана наличием примеси NO₂, который в свою очередь окрашен из-за наличия неспаренного электрона: красновато-коричневый цвет является следствием преимущественного поглощения света в синей области спектра (400 - 500 нм), хотя поглощение распространяется по всему видимому и в инфракрасном диапазоне. (1 балл за объяснение, просто про примесь NO₂, -0,5 балла)

5. Выход увеличивается за счет фотохимического инициирования реакции, за счёт перехода атомов под действием света в возбужденное состояние, с последующим разрывом связи и образованием реакционноспособных частиц-радикалов.

(0,5 балла за объяснение)

ЗАДАЧИ ПРЕПОДАВАТЕЛЕЙ

Altaп-аннулены

Автор: Козлов Максим

- 1) Коронен, кекулен;
- 2) $r = 4.916 \text{ \AA}$; $\Delta E_{7-8} = 2.365 \text{ эВ}$;
- 3) $d = 9.832 \text{ \AA}$; $\Delta E_{(3;4)-(5;1)} = 0.389 \text{ эВ}$;
- 4) В обеих моделях спин частицы равен 1;

5) Обе модели дают неверное значение; модель частицы на окружности не учитывает движение электронов по внутреннему кольцу; модель частицы в квадратном ящике не учитывает, что внутри молекулы есть область, в которой электронная плотность практически отсутствует.

6) Галогенирование в отсутствие кислот Льюиса; окисление перманганатом калия или триоксидом хрома в кислой среде; ЯМР.

7) Левая форма – 10 и 22; правая форма – 11 и 21.

8) Левая верхняя – 2; $E_2^{\text{внутр}} = 2.501 \text{ эВ}$;

Правая верхняя – 6; $E_6^{\text{внешн}} = 5.676 \text{ эВ}$;

Левая нижняя – 3; $E_3^{\text{внутр}} = 5.627 \text{ эВ}$;

Правая нижняя – 5; $E_5^{\text{внешн}} = 3.941 \text{ эВ}$.

9) Будут заселены нижние 6 энергетических уровней внешнего кольца (два электрона на нулевом уровне и по четыре электрона на всех остальных) и 3 уровня внутреннего кольца (два электрона на нулевом уровне и по четыре на двух других). Это соответствует резонансной структуре, на которой заряд локализован во внутреннем кольце.

10) а) $\Delta E_{2-3}^{\text{внутр}} = 3.126 \text{ эВ}$;

б) $\Delta E_{5-6}^{\text{внешн}} = 1.734 \text{ эВ}$;

в) $\Delta E^{\text{пер.зар.}} = E_3^{\text{внутр}} - E_5^{\text{внешн}} = 1.686 \text{ эВ}$.

Уборка в лаборатории

Автор: Захарова Татьяна

1. Будет наблюдаться 2 скачка, так как кислота многоосновная, первые две константы различаются больше, чем на 3 порядка, и обе они меньше 10^{-8} .
2. В ходе титрования, во второй точке эквивалентности вся ортофосфорная кислота перешла в гидрофосфат. Для опрелеления pH такого раствора надо рассматривать его как амфолит.

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{A}}^a (K_{\text{HA}^-}^a [\text{HA}^-] + K_w)}{K_{\text{H}_2\text{A}}^a + [\text{HA}^-]}}$$

ОТВЕТЫ И РЕШЕНИЯ

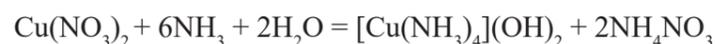
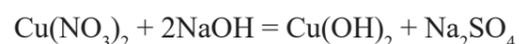
Можно пренебречь K_w и K_{H_2A} в знаменателе. Тогда $[H^+] = (K_2 * K_3)^{0,5}$. Так $pH = 9,699$.

- $pH = 8,747$
- 6,79 г
- $2,2 * 10^{-4}$ г $Ca_3(PO_4)_2$ и $2,35 * 10^{-6}$ г AgI.
- Дополнительная концентрация одноименного иона сместит равновесие в сторону образования осадка.

Минерал около Сириуса

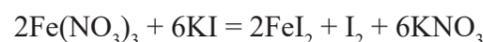
Автор: Алексей Морозов

По характерным реакциям можно понять, что С – это соль Cu^{2+} , значит в исходном минерале содержалась медь.



Тогда реакция $Cu(NO_3)_2$ с KI: $2Cu(NO_3)_2 + 4KI = 2CuI + I_2 + 4KNO_3$

Значит F- CuI, E - I_2 . Похожим образом происходит восстановление Fe^{3+} иодидом калия. Железо входит также в многие минералы. В свою очередь FeI_2 растворим и осадок будет только составлять I_2 .



По условию масса иода одинаковая в двух реакциях. Тогда

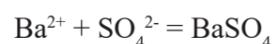
$$m(CuI) = 95,4 - 38,1 = 57,3 \text{ г}$$

$$n(CuI) = \frac{57,3}{191} = 0,3 \text{ моль}$$

$$n(I_2) = \frac{38,1}{254} = 0,15 \text{ моль}$$

$$n(Fe(NO_3)_3) = 2 * n(I_2) = 0,3 \text{ моль}$$

Осталось определить неметалл Z. Ни одна из полученных солей не реагирует с раствором хлорида бария. А белый, не растворимый в кислотах, осадок – это скорее всего $BaSO_4$. Тогда исходный минерал содержал серу.



$$n(BaSO_4) = \frac{139,8}{233} = 0,6 \text{ моль}$$

Значит, минерал А содержал железо, медь и серу в соотношении $n(Fe)$:

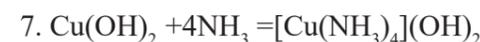
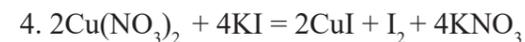
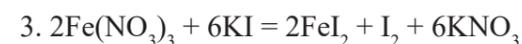
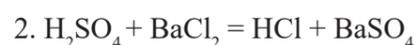
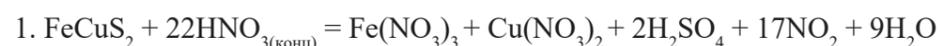
$$n(Cu) : n(S) = 0,3 : 0,3 : 0,6 = 1 : 1 : 2. \text{ Формула А – } FeCuS_2.$$

Проверяем массовую долю меди – именно этот металл получают из данного минерала.

$$\omega(Cu) = \frac{64}{184} * 100 = 34,78$$

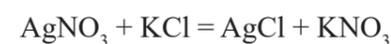
2) Халькопирит, медный колчедан

3)



A	B	C	D	E	F
$FeCuS_2$	$Fe(NO_3)_3$	$Cu(NO_3)_2$	H_2SO_4	CuI	I_2

4) Металл, являющийся примесью в данном случае – это серебро. Об этом говорит то, что он проявляет валентность 1, драгоценный и в растворе реагирует с хлоридом калия с выпадением белого осадка.



$$n(AgCl) = \frac{2,65}{143,5} = 0,0185 \text{ моль}$$

$m(Ag) = n * M = 0,0185 * 108 = 1,99 \sim 2$ г. Тогда содержание примеси в минерале:

$$\omega(Ag) = \frac{2}{370} * 100 = 0,54\%$$

Решетки вокруг нас

Автор: Захарова Татьяна

$$1. \text{ Атомы титана } 8 * 1/8 + 4 * 1/2 + 1 = 4$$

$$\text{Атомы кислорода } 8 * 1/4 + 8 * 1/2 + 2 * 1 = 8$$

$$\text{Число формульных единиц } Z (TiO_2) = 4$$

Рассчитайте плотность анатаза, используя предоставленные данные.

$$V = a * b * c = 3.7845 * 3.7845 * 9.5143 = 136,268 \text{ \AA}^3 = 1.36268 * 10^{-22} \text{ см}^3$$

Можно решать двумя путями, но это все равно одно и то же.

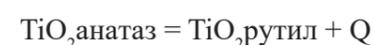
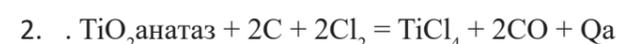
$$m(4 TiO_2 \text{ в массе ячейки}) = M(TiO_2) * 4 / Na = 80 * 4 / (6.02 * 10^{23}) = 5.3 * 10^{-22} \text{ г}$$

$$\text{плотность} = m \text{ ячейки} / V \text{ ячейки} = 5.3 * 10^{-22} / 1.36268 * 10^{-22} = 3.89 \text{ г/см}^3$$

второй вариант решения

$$V_m \text{ одного моля } TiO_2 = V_{\text{яч}} * (Na/4) = 1.36268 * 10^{-22} * 6.02 * 10^{23} / 4 = 20.508 \text{ см}^3/\text{моль}$$

$$\text{Плотность} = M/V_m = 80/20.508 = 3.901 \text{ г/см}^3$$



$$Q = Qa - Qp$$

$$Qa = 1085 \text{ кДж} / (1000/80) = 86.8 \text{ кДж/моль}$$

$$Q_p = 1018.75 \text{ кДж} / (1000/80) = 81.5 \text{ кДж/моль}$$

$$Q = 86.8 - 81.5 = 5.3 \text{ кДж/моль}$$

3. TiCl_4 , Ti^{+4} , $3d^04s^0$ для образования связи используются три 3d-АО и одна 4s-АО. Гибридизация d^3s . тетраэдр
4. $\text{TiCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{TiO}_2 + 4\text{HCl}$

Образуется рутил, что следует из TiO_2 анатаз = TiO_2 рутил + 5.3 кДж/моль

Агент чистоты

Автор: Захарова Татьяна

1. 0,3 л
Б - HOCl
2. $\text{NH}_2\text{-CH(R)-COOH} + \text{HClO} = \text{NHCl-CH(R)-COOH} + \text{H}_2\text{O}$
 $\text{NHCl-CH(R)-COOH} + \text{HClO} = \text{NCl}_2\text{-CH(R)-COOH} + \text{H}_2\text{O}$
3. Суммарный порядок 2
 $4,125 \cdot 10^{-1} \text{ М/с}$
4. $\text{Cl}_2 + 2\text{NaOH} = \text{NaOCl} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$; Лабарракова вода
5. $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; Из соотношения массовых долей можно найти мольное соотношение магния и калия. Из предположения, что в состав входит 1 атом калия и магния, можно найти молярную массу. По качественным реакциям можно предположить, что входят в состав сульфат-ион и хлорид-ион, а также возможно присутствие кристаллизационной воды.

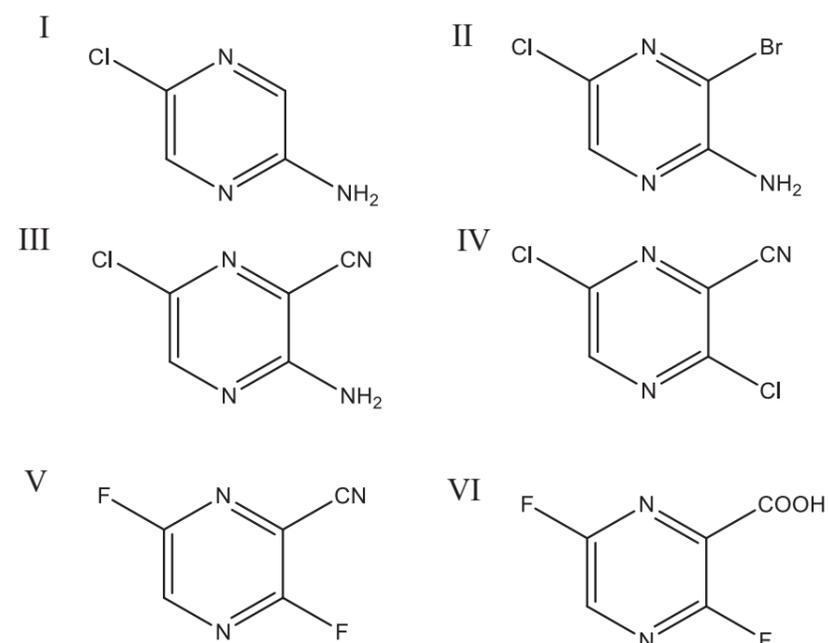
Превращения одного элемента

Автор: Ларионов Владислав

- Г Pt ;
 Р PtF_6 ;
 З₁ $\text{O}_2[\text{PtF}_6]$;
 З₂ $\text{ClF}_2[\text{PtF}_6]$;
 О $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$;
 Я₁ $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$;
 А₂ $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$;
 Я₂ $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$;
 Н₁ цис- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$;
 А₁ $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$;
 Н₂ транс- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$.

Фавипиравир

Автор: Козлов Максим



В первой реакции происходит электрофильное присоединение Cl^+ . Эту реакцию можно провести так же с помощью NCS или AlCl_3 .

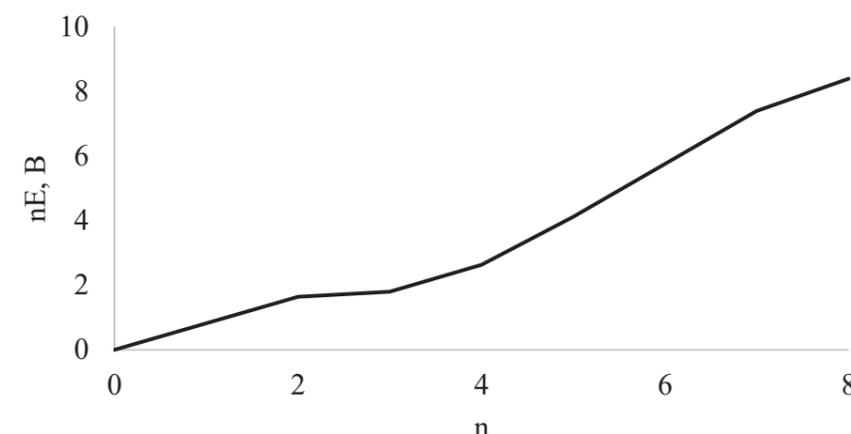
Диаграммы электрохимии

Автор: Козлов Максим

$$E(\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}) = 0.822 \text{ В} \quad E(\text{Ru}^{3+}/\text{Ru}) = 0.599 \text{ В} \quad E(\text{Ru}(\text{OH})_2^{2+}/\text{Ru}) = 0.657 \text{ В}$$

$$E(\text{RuO}_2^+/\text{Ru}) = 0.823 \text{ В} \quad E(\text{RuO}_4^-/\text{Ru}) = 1.057 \text{ В} \quad E(\text{RuO}_4/\text{Ru}) = 1.049 \text{ В}$$

Диаграмма Фроста Ru

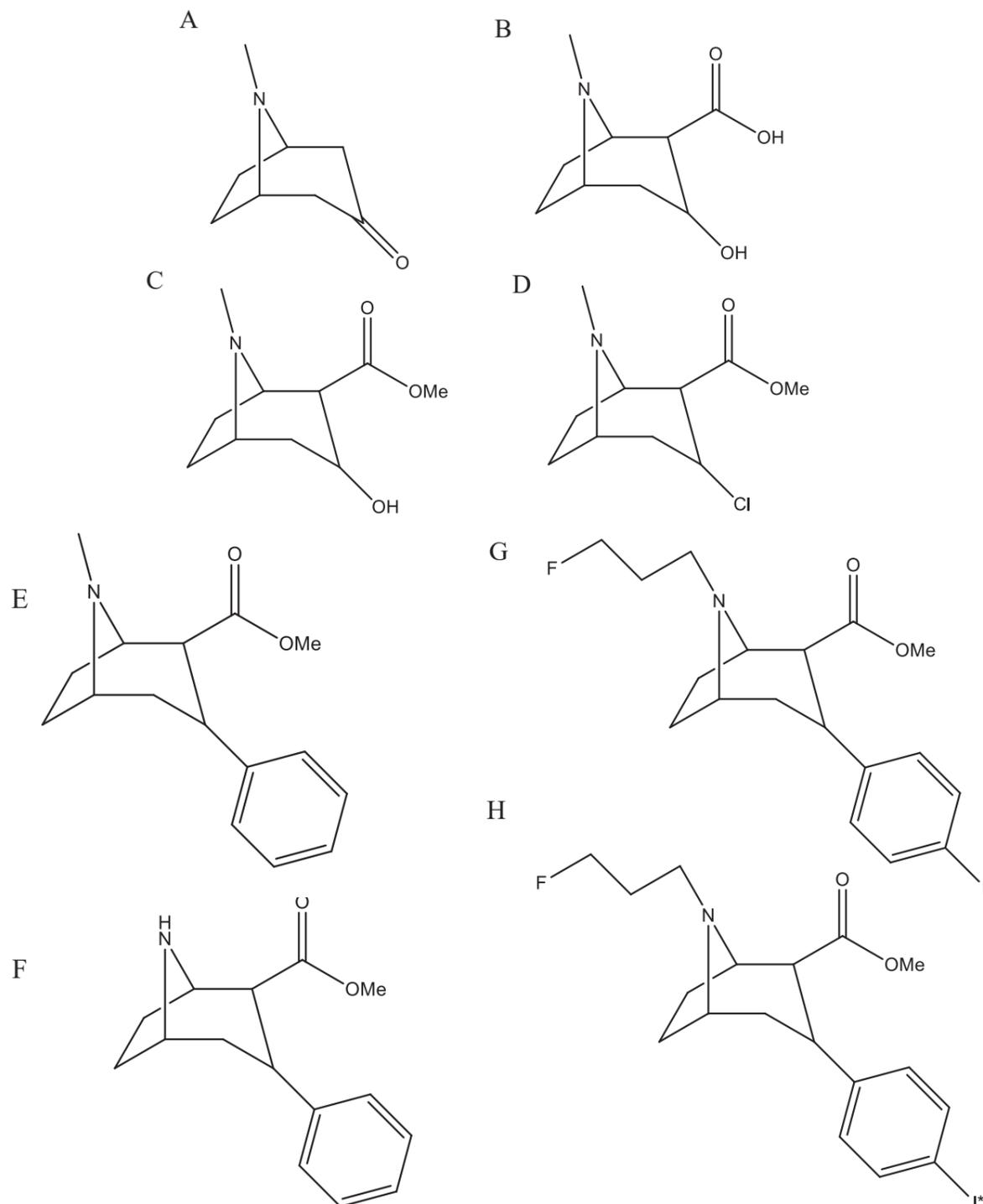


Диспропорционируют RuO_4^- и Ru^{2+} .



Реакция Робинсона-Шепфа

Автор: Сиротин Максим



Волк слабее льва и тигра

Автор: Евгений Бычков

- Начать решение задачи следует с расчета формулы вещества O. Нам известно, что данное вещество является оксидом железа, методом перебора мы находим, что вещество O – Fe_3O_4 (оксид железа (II, III)). Попутно выделяется водород, логично предположить, что газ N – вода.

Проведем расчет молярной массы неизвестного газа M:

Известно, что смесь эквимольна, значит $M(\text{смеси}) = \frac{1}{2} * (M(\text{M}) + M(\text{N}))$

$M(\text{M}) = 2 * M(\text{смеси}) - M(\text{H}_2\text{O}) = (62 - 18) \text{ г/моль} = 44 \text{ г/моль}$. Данная молярная масса отвечает сразу нескольким газам – CO_2 , N_2O , C_3H_8 . Однако нам известно, что он обладает сладковатым запахом, из этого мы однозначно можем установить, что газ M – N_2O (оксид азота (I)).

- Оксид O был определен в предыдущем пункте. Элемент X – N. Для определения кислоты K возьмем несколько фактов: в ходе разложения образуется эквимольная смесь газов и не выделяются другие вещества. Из этого определяется, что соотношение H : N : O = 1 : 1 : 1, такому условию соответствует только K – азотноватистая кислота $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$.

- При взаимодействии металлического калия с оксидом азота(I) происходит ОВР выделяется азот и образуется A, исходя из расчетов молярная масса вещества A равна 71 г/моль, единственным логичным выбором является надпероксид калия. Вещество E является пероксосолью. Для ее определения можно вспомнить реакцию электролиза гидросульфата натрия с образованием пероксодисульфата, данный процесс протекает аналогично. Как итог соль E – $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{O}_2)$ (пероксодикарбонат калия).

A – KO_2 (надпероксид калия)

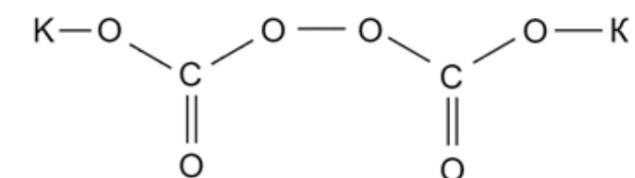
B – CO_2 (углекислый газ)

C – K_2CO_3 (карбонат калия)

D – KHCO_3 (гидрокарбонат калия)

E – $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{O}_2)$ (пероксодикарбонат калия)

-



- Реакция 1: $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}\uparrow + \text{N}_2\text{O}\uparrow$
 Реакция 2: $4\text{H}_2\text{O} + 3\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\uparrow$
 Реакция 3: $\text{K} + 2\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{KO}_2 + 2\text{N}_2\uparrow$
 Реакция 4: $4\text{KO}_2 + 2\text{CO}_2 \rightarrow 2\text{K}_2\text{CO}_3 + 3\text{O}_2\uparrow$
 Реакция 5: $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{KHCO}_3$
 Реакция 6: $2\text{KHCO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{O}_2) + \text{H}_2\uparrow$
 Реакция 7: $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{O}_2) + 2\text{KI} \rightarrow 2\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{I}_2$

Если бы я знал, что такое электричество...

Автор: Сиротин Максим

Название – строка из песни Бориса Гребенщикова (группа Аквариум) «212 85 06».

1. В гранцентрированной кубической решетке на диагонали каждой грани расположены 4 радиуса атома, а в самой ячейке находится 4 атома X. Проводим расчет по следующим формулам:

$$a\sqrt{2} = 4r_X \quad a = 3.93 \cdot 10^{-8} \text{ см}$$

$$M = \frac{\rho \cdot N_A \cdot a^3}{4} = 194.7 \text{ г/моль}$$

Элемент с ближайшим значением молярной массы это платина – следовательно **X** = Pt.

2. Стандартная энтальпия реакции рассчитывается следующим образом: $\sum \Delta_f H^\circ$ (продуктов) – $\sum \Delta_f H^\circ$ (реагентов), где слагаемые умножаются на соответствующие коэффициенты реакции. $\Delta_r H^\circ = -1277.3$ кДж/моль. Изменение энтропии реакции рассчитывается аналогично. Используя формулу:

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

получим значения $\Delta_r S^\circ = 96.0$ Дж/(моль · К) и $S^\circ(\text{EtOH}_{(г)}) = 282.5$ Дж/(моль · К).

3. Записываем уравнения Нернста для анода и катода:

$$E_A = E_1^\circ + \frac{0.059}{12} \lg \frac{p(\text{CO}_2)^{1/2} a(\text{H}^+)^{12}}{p(\text{EtOH}) p(\text{H}_2\text{O})^3}$$

$$E_K = E_2^\circ + \frac{0.059}{2} \lg \frac{p(\text{O}_2)^{1/2} a(\text{H}^+)^2}{p(\text{H}_2\text{O})}$$

Используя их и то, что $pH = -\lg a(\text{H}^+)$ получаем: $E_A = 0.060$ В, $E_K = 1.224$ В и $\varepsilon(\text{ЭДС}) = 1.164$ В.

4. Падение напряжения связано с отравлением катализатора и протеканием побочных процессов на аноде:



Глоток свежести

Автор: Чернов Никита

$$\begin{aligned} 1. \quad \frac{d[\text{Cl}]}{dt} &= 2k_1[\text{Cl}_2] - 2k_2[\text{Cl}]^2 - k_3[\text{CO}][\text{Cl}] + k_4[\text{COCl}] + k_5[\text{COCl}][\text{Cl}^2] = 0 \\ \frac{d[\text{COCl}]}{dt} &= k_3[\text{CO}][\text{Cl}] - k_4[\text{COCl}] - k_5[\text{COCl}][\text{Cl}_2] = 0 \end{aligned}$$

$$[\text{Cl}] = \sqrt{\frac{k_1[\text{Cl}_2]}{k_2}}$$

$$[\text{COCl}] = \frac{k_3[\text{CO}][\text{Cl}]}{k_4 + k_5[\text{Cl}_2]} = \sqrt{\frac{k_1}{k_2}} k_3 \frac{[\text{CO}][\text{Cl}_2]^{1/2}}{k_4 + k_5[\text{Cl}_2]}$$

$$\frac{d[\text{COCl}_2]}{dt} = k_5[\text{COCl}][\text{Cl}_2] = \sqrt{\frac{k_1}{k_2}} k_3 k_5 \frac{[\text{CO}][\text{Cl}_2]^{3/2}}{k_4 + k_5[\text{Cl}_2]}$$

2.

$$\frac{[\text{Cl}]^2}{[\text{Cl}_2]} = \frac{k_1}{k_2} \Rightarrow [\text{Cl}] = \sqrt{\frac{k_1}{k_2}} [\text{Cl}_2]^{1/2}$$

$$\frac{[\text{COCl}]}{[\text{CO}][\text{Cl}]} = \frac{k_3}{k_4} \Rightarrow [\text{COCl}] = \frac{k_3}{k_4} [\text{CO}][\text{Cl}] = \frac{k_3}{k_4} [\text{CO}] \sqrt{\frac{k_1}{k_2}} [\text{Cl}_2]^{1/2}$$

$$\frac{d[\text{COCl}_2]}{dt} = k_5[\text{Cl}_2][\text{COCl}] = \frac{\sqrt{k_1} k_3 k_5}{\sqrt{k_2} k_4} [\text{CO}][\text{Cl}_2]^{1/2}$$

Квазиравновесное приближение применимо при малых $p(\text{Cl}_2)$

3. При больших $p(\text{Cl}_2)$, $r = k_3 \sqrt{\frac{k_1}{k_2}} [\text{CO}][\text{Cl}_2]^{1/2}$

$$4. \quad k_3 = 5 \cdot \sqrt{\frac{0.1}{0.04}} \cdot 1 = 7.905 \text{ с}^{-1}$$

$$\ln \frac{0.001}{0.0003} = 7.905t \Rightarrow t = 15.2 \text{ с}$$

При использовании альтернативной константы получается ответ $t=12$ с

$$5. \quad E_a = 30 + 0.5 \cdot 150 - 0.5 \cdot 20 = 95 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

Из уравнения Аррениуса получаем:

$$t' = 15.18 \cdot e^{-\frac{95000}{8.314 \cdot 473} + \frac{95000}{8.314 \cdot 546}} = 0.601 \text{ с}$$

Чертоги лаборатории

Авторы: Батюшев Андрей, Курамин Булат

$$1. \quad M(\text{В}) = \frac{126.9}{0.7816} = 162.35 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \Rightarrow 162.35 - 126.9 = 35.45 \text{ г/моль}$$

Вещество **В** – ICl

2. В иодате у иода степень окисления +5, а в веществе **В** +1, тогда иодат принял 4 электрона

3. Найдём количество **А**:

$$C_A V_{\text{ал.}} = C_T V_n \Rightarrow C_A = \frac{0.1187 \times 13.1}{10} = 0.1555 \text{ М} \quad v(\text{А}) = 0.1555 \times 0.250 = 0.03888 \text{ моль}$$

Тогда молярная масса **A**: $M(A) = \frac{1.2462}{0.03888} = 32.05 \text{ г/моль}$

Под условие подходит гидразин N_2H_4 .

4. Молярная масса гидрата: $M = \frac{32.05}{0.64} = 50 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \Rightarrow n(H_2O) = \frac{50-32}{18} = 1$

Гидрат – $N_2H_4 \cdot H_2O$

5. **Реакция 1:** $N_2H_4 + KIO_3 + 2HCl \rightarrow N_2 + ICl + KCl + 3H_2O$

Реакция 2: $3N_2H_4 \rightarrow N_2 + 4NH_3$

6. $N_2H_4 + HCl \rightarrow N_2H_5Cl$

$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$

7. Количество HCl , пошедшего на титрование: $\nu(HCl) = \frac{0.2612 \times 14.12}{1000} = 0.003688 \text{ моль}$

Количество гидразина в аликвоте 20 мл: $\nu(N_2H_4) = \frac{0.1555 \times 20}{1000} = 0.003111 \text{ моль}$

Тогда количество аммиака и его концентрация:

$$\nu(NH_3) = 0.003688 - 0.003111 = 0.000578 \text{ моль}$$

$$C(NH_3) = \frac{0.000578 \times 1000}{20} = 0.02890 \text{ M}$$

8. Найдём массу пробы: $m = 2.57 \times 1.043 = 2.68 \text{ г}$

И массовые доли аммиака и гидразина соответственно:

$$\omega(NH_3) = \frac{0.02890 \times 0.25 \times 17.03}{2.68} \times 100 = 4.59\% \quad \omega(N_2H_4) = \frac{1.2462}{2.68} \times 100 = 46.5\%$$

Дорисуйте палочку

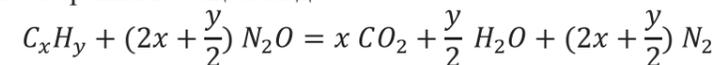
Авторы: Батюшев Андрей, Чернов Никита

1. Найдём формулу оксида **X**:

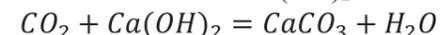
$$M = \frac{16}{0.364} = 44 \text{ г/моль}$$

Получается знакомое число, значит это либо CO_2 , или N_2O , но под описание подходит лишь оксид азота (I).

Запишем уравнение сгорания в общем виде:



И уравнение реакции полученной смеси газов с $Ca(OH)_2$:



Найдём количество CO_2 и смеси газов:

$$\nu(CO_2) = \frac{500}{100} = 5 \text{ моль} \quad \nu(\text{смеси}) = \frac{p \times V}{R \times T} = \frac{101325 \times 1.120}{8.314 \times 546} = 25 \text{ моль}$$

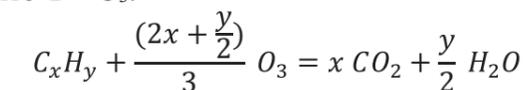
Так как углеводорода **A** изначально было 1 моль, тогда $x = 5$. И из общего количества молей смеси найдём y :

$$25 = 5 + \frac{y}{2} + 10 + \frac{y}{2} \Rightarrow y = 10$$

Получается, что брутто формула **A** – C_5H_{10} , **X** – N_2O .

2. $C_5H_{10} + 15 N_2O = 5 CO_2 + 5 H_2O + 15 N_2$

3. Из описания понятно, что **Y** – O_3 .



Моли озона соответственно:

$$\nu(O_3) = \frac{p \times V}{R \times T} = \frac{101325 \times 0.209}{8.314 \times 546} = 4.665 \text{ моль}$$

Решив уравнение баланса по молям в натуральных числах, можно найти формулу **J**:

$$\nu(O_3) = \frac{2x + \frac{y}{2}}{3} \times \nu(C_xH_y) \Rightarrow 4.665 = \frac{2x + \frac{y}{2}}{3}$$

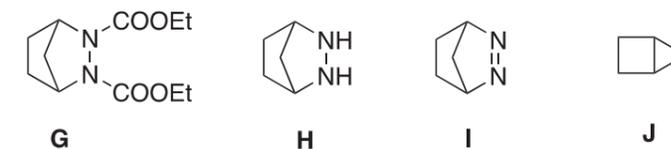
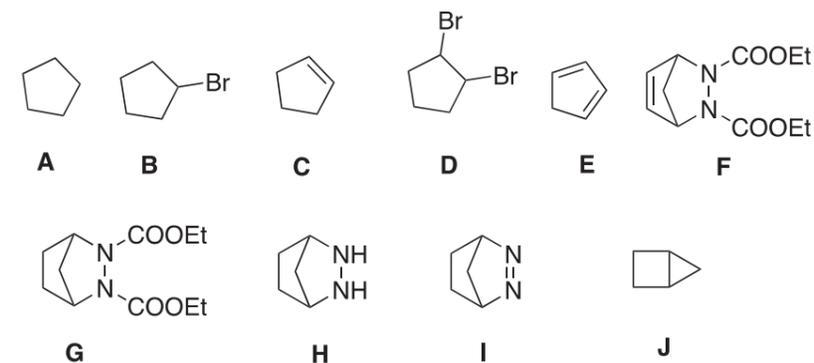
x	1	2	3	4	5	6	7
y	24	20	16	12	8	4	0

Удовлетворяет условию только $x = 5$; $y = 8$

Следовательно **J** – C_5H_8 ; **Y** – O_3

4. $C_5H_8 + \frac{14}{3} O_3 = 5 CO_2 + 4 H_2O$

5.



для заметок

для заметок

для заметок





Сириус
Образовательный центр