

## Решения заданий олимпиады ИНХ - 2024

### Решение 1 задачи (Демаков П.А.)

1. В реакции 1, протекающей между одинаковыми количествами **A** и **B** (смесь эквимольна по условию), из 9,15 г эквимольной смеси, образуется 4,65 г твердого простого вещества и газообразный HF ( $M = 0,5 \cdot M(\text{Ar}) = 0,5 \cdot 40 = 20$ ). Масса HF, по всей видимости, равна  $9,15 \text{ г} - 4,65 \text{ г} = 4,50 \text{ г}$ , а вещества **A** и **B** представляют собой соединения одного и этого же элемента (обозначим его как Э) со фтором и водородом. Тогда уравнение протекающей реакции можно записать в общем виде как:



Далее свяжем массы Э и HF через стехиометрические коэффициенты уравнения:

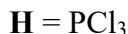
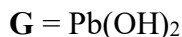
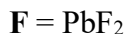
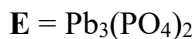
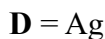
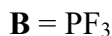
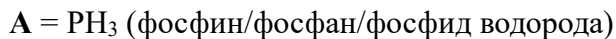
$$4,65 \text{ г} = m(\text{Э}) = M(\text{Э}) \cdot n(\text{Э});$$

$$4,50 \text{ г} = m(\text{HF}) = M(\text{HF}) \cdot n(\text{HF}) = 20 \cdot n(\text{HF});$$

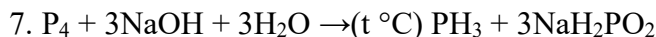
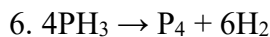
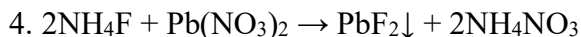
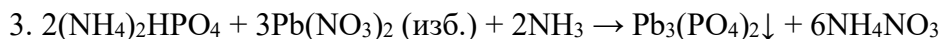
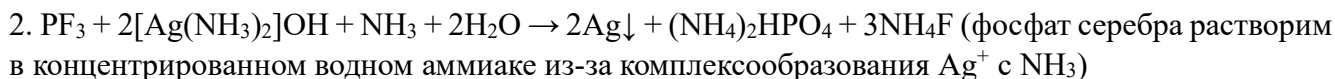
$$n(\text{HF}) = \frac{x}{2} \cdot n(\text{Э}). \text{ Откуда:}$$

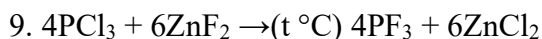
$$M(\text{Э}) = \frac{4,65}{n(\text{Э})} = \frac{4,65 \cdot x}{2 \cdot n(\text{HF})} = \frac{4,65 \cdot x \cdot 20}{2 \cdot 4,50} = 10,333 \cdot x.$$

Перебор по целочисленным значениям  $x$  приводит к разумному варианту  $\text{Э} = \text{P}$  при  $x = 3$ . Далее по схеме и в соответствии числам:



2. Уравнения реакций:





3. Описание условий проводимых процессов свидетельствует, что вещество **A** ( $\text{PH}_3$ ) конденсируется в жидкость при температуре ниже  $-78 \text{ } ^\circ\text{C}$  (195 К) и выше  $-95 \text{ } ^\circ\text{C}$  (178 К). Таким образом из предложенных чисел, температуре кипения **A** может соответствовать только 185 К. Температура кипения **B** по условию ниже, чем у **A** и, соответственно, выбирается как 171 К.

Вещество	$T_{\text{кип}}$ , К	Дипольный момент молекулы, Дб	Валентный угол, $^\circ$
<b>A</b>	185	0,58	93,5
<b>B</b>	171	1,02	96,3

4. В рамках теории гибридизации, в обеих молекулах  $\text{PH}_3$  и  $\text{PF}_3$  центральный атом должен иметь  $sp^3$ -гибридизацию атомных орбиталей за счёт наличия на нём дополнительно неподеленной электронной пары. Соответственно, обе молекулы должны иметь тетраэдрический валентный угол ( $\approx 109,5^\circ$ ). Однако, для элементов начиная с 3-го периода, гибридизация *ns*-неподеленной пары с *np*-орбиталями затруднена из-за слишком высокой разницы в энергиях между этими подуровнями. В итоге, валентные углы в  $\text{PH}_3$  и  $\text{PF}_3$  ( $93,5^\circ$  и  $96,3^\circ$ , соответственно) ближе к значению  $90^\circ$ , ожидаемому для негибридизованных *p*-орбиталей центрального атома. При этом в  $\text{PF}_3$  валентный угол больше, чем в  $\text{PH}_3$ , по достаточно универсальной причине – из-за большего межэлектронного отталкивания между более крупными и электроотрицательными атомами фтора.

Система оценивания:

1. 8 формул по 1 баллу = 8 баллов; 1 название = 1 балл; расчет, подтверждающий формулы **A–C** = 3 балла; расчет, подтверждающий формулу **D** = 1 балл; расчет, подтверждающий формулы **E–F** = 2 балла. Всего за пункт **15** баллов.

2. 9 уравнений реакций по 1 баллу = **9** баллов.

3. 6 правильно заполненных клеточек по 1 баллу = **6** баллов.

4. Тетраэдрический угол (значение) = 1 балл, причина отличия углов от тетраэдрического = 1 балл, причина отличия углов друг от друга = 1 балл. Всего за пункт **3** балла.

Всего за задачу = **33** балла.

## Решение 2 задачи (Романов А.С.)

1. Молярная масса газа **X** равна  $33,75 \cdot 2 = 67,5$  г/моль, что намекает на присутствие хлора в его составе, тогда за вычетом одной молярной массы хлора в остатке получается 32, тогда **X** = **ClO<sub>2</sub>**. Оксид хлора(IV) очень легко разлагается с образованием простых веществ, причем их смесь как раз будет иметь молярную массу  $67,5/1,5 = 45$  г/моль ( $Cl_2 + 2O_2$ ). Единственное простое вещество красно-розового цвета это **Cu** = **A**. При взаимодействии меди с хлорноватой кислотой можно получить **ClO<sub>2</sub>** (аналогично из **HNO<sub>3</sub>** образуется **NO<sub>2</sub>**), тогда **B** = **HClO<sub>3</sub>**. При взаимодействии **ClO<sub>2</sub>** с водой последний диспропорционирует с образованием **HClO<sub>3</sub>** и **HClO<sub>2</sub>** = **C**. В щелочной среде пероксид водорода восстанавливает **ClO<sub>2</sub>** с образованием **ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>**. Посредством обменной реакции и после высушивания получают **D** = **NaClO<sub>2</sub>**. Запишем уравнения реакций:

[1]  $Cu + 4HClO_3 = Cu(ClO_3)_2 + 2ClO_2 + 2H_2O$ ; [2]  $2ClO_2 = Cl_2 + 2O_2$ ; [3]  $2ClO_2 + Ba(OH)_2 + H_2O_2 = Ba(ClO_2)_2 + O_2 + 2H_2O$ ; [4]  $Ba(ClO_2)_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4 + 2NaClO_2$ .

2. Употребление водного раствора **NaClO<sub>2</sub>** подкисленного лимонной кислотой вызывает ожоги слизистой и отравление, ведущее за собой рвоту, диарею и опасное для жизни снижение давления из-за обезвоживания организма. Для ответа на вопрос участнику достаточно указать на возможность ожога или отравления.

3. Оксид хлора(IV) **ClO<sub>2</sub>** – интересный пример радикала не склонного к димеризации (например, как **NO**). Квантовые расчёты показывают делокализацию неспаренного электрона по всей молекуле, чем можно объяснить отсутствие димеризации в газовой и даже в жидкой и твердой фазе. Однако, при облучении светом с длиной волны 436 нм **ClO<sub>2</sub>** все же димеризуется с образованием **Cl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>** (**Cl-O-ClO<sub>3</sub>**). Поэтому в качестве правильного ответа засчитывается одно из двух утверждений вместе с объяснением.

Система оценивания:

1.	Формула <b>X</b> – 4 балла (без расчета – 2 балла)	4 балла
2.	Формулы веществ <b>A</b> – <b>D</b> и уравнения реакций [1] – [4] по 1 баллу.	$1 \cdot 4 + 1 \cdot 4 = 8$ баллов
3.	Указание на отравление или ожог – 1 балл	1 балл
4.	Утверждение вместе с объяснением – 2 балла	2 балла
	<b>ИТОГО:</b>	15 баллов

### Решение 3 задачи (Гаркуль И.А.)

$$1) K_1(M(OH)_2) = 1.6 \cdot 10^{-15} = [M^{2+}][OH^-]^2 = S_1 \cdot (2S_1)^2 = 4S_1^3$$

$$S_1 = 7.37 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$K_1(M(OH)_3) = 4.0 \cdot 10^{-45} = [M^{3+}][OH^-]^3 = S_2 \cdot (10^{-7})^3$$

$$S_2 = 4 \cdot 10^{-24} \text{ M}$$

$M(OH)_3$  растворяется меньше. Обозначим массу растворенного  $M(OH)_3$  в 1 литре за «х», тогда  $M(OH)_2$  в 1 литре растворяется « $1.556 \cdot 10^{18} \text{ х}$ ».

$$7.37 \cdot 10^{-6} \text{ M} = (1.556 \cdot 10^{18} \text{ х}) / M_r(M(OH)_2)$$

$$4 \cdot 10^{-24} \text{ M} = \text{х} / M_r(M(OH)_3)$$

При делении первого уравнения на второе получаем, что  $M_r(M(OH)_3)$  больше в 1.184 раз.

$M_r(M(OH)_3) / M_r(M(OH)_2) = 1.184 = (M + 3 \cdot 17) / (M + 2 \cdot 17)$ , откуда  $M = 58.4$  г/моль, а при условии, что атом этого металла содержит нечетное количество протонов, единственным разумным решением является кобальт. Также до кобальта можно догадаться по названию или эпиграфу задачи.

**М** – Co

2) **A** –  $\text{CoCl}_2$  (или  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ )

**B** –  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CO}_3)_3]$

**C** –  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

**D** –  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CO}_3)_3]$

**E** –  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$

**F** –  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]\text{Cl}_2$

**G** –  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$

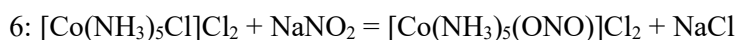
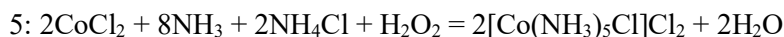
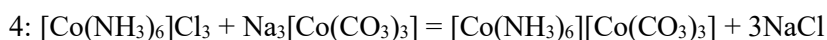
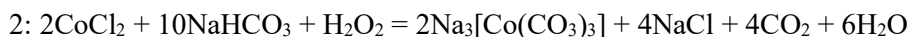
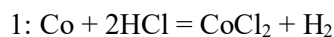
**H** – транс- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$

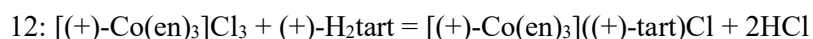
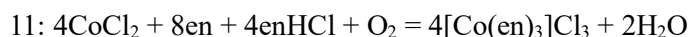
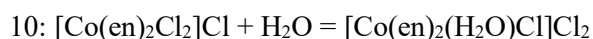
**I** – цис- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$

**J** – транс- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}_2$

**K** –  $[(+)\text{-Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ , а также **K'** –  $[(-)\text{-Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$

**L** –  $[(+)\text{-Co}(\text{en})_3][(+)\text{-tart}]\text{Cl}$





3) Для  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CO}_3)_3]$  возможен изомер  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{CO}_3)][\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{CO}_3)_2]$ , а также прочие соединения, в том числе, с мостиковыми карбонато-лигандами.

4) Если итоговое соотношение **Н:І** оказывается 18:7, то константа соответствующего процесса изомеризации будет равна  $K = [\text{I}]/[\text{H}] = 7/18 = 0.39$

5) При кипячении  $[(+)\text{-Co}(\text{en})_3][(+)\text{-tart})\text{Cl}$  (**L**) в водном растворе будет происходить растворение, а затем рацемизация с образованием двух оптических изомеров  $[(+)\text{-Co}(\text{en})_3]^{3+}$  и  $[(-)\text{-Co}(\text{en})_3]^{3+}$ .

*Система оценивания:*

Пункт		Балл	Итого
1	Определение растворимости гидроксидов по 1,5 балла	3	6
	Определение металла <b>М</b>	3	
2	Определение соединений <b>A – L</b> по 1 баллу	12	24
	Уравнения реакций 1-12 по 1 баллу	12	
3	Формула для изомера <b>D</b> 2 балла	2	2
4	Расчет константы изомеризации – 2 балла	2	2
5	Рацемизация – 2 балла (ответ «растворение» оценивается в 1 балл)	2	2
Суммарно за задачу			36

### Решение 4 задачи (Дудко Е.Р.)

1) Металл, о котором идет речь в задаче – молибден. На это указывает явная подсказка про образование гетерополианионов со многими элементами (в частности, известная качественная реакция на фосфат-ионы с образованием желтого осадка). Кроме того, упоминание числа «сорок два» в эпиграфе может навести на мысль, что речь идет либо о молярной массе неизвестного элемента (однако две ближайшие массы, указанные в периодической таблице – 40 у кальция и аргона, и 45 у скандия), либо о его порядковом номере (соответствует молибдену). Определить неизвестный элемент можно было и расчетным методом. Обжиг на воздухе минерала **A** с большой вероятностью приводит к образованию оксида **B**, который далее растворяют в аммиаке с образованием соли **C**. Запишем различные наиболее вероятные варианты состава соли **C**, которые при этом могли получиться и, зная массовую долю элемента **X**, найдем его молярную массу:

Степень окисления	+3	+4	+5		+6	+7
Состав	$(\text{NH}_4)_3\text{XO}_3$	$(\text{NH}_4)_2\text{XO}_3$	$\text{NH}_4\text{XO}_3$	$(\text{NH}_4)_3\text{XO}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{XO}_4$	$\text{NH}_4\text{XO}_4$
$M(\text{X})$	97,9	80,6	63,3	113,25	95,9	78,7
<b>X</b>	–	~ Br	Cu	~ Cd	<b>Mo</b>	Se

Из всех получившихся вариантов элементов только молибден действительно образует соединение состава  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  (соединение **C**). Таким образом **X** – Mo, а оксид **B** –  $\text{MoO}_3$ . В природе молибден встречается в виде сульфидных руд, а именно минерала **A** –  $\text{MoS}_2$  (молибденита).

При упаривании раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  образуются кристаллы вещества **D**. Можно было бы предположить, что это кристаллогидрат молибдата аммония, однако в таком случае массовая доля молибдена была бы ниже, а не выше. Да и слишком высокая молярная масса намекает на более сложный состав. В тоже время, для всех элементов VI группы характерно образование полиметаллатов (в меньшей степени для хрома и большей для молибдена и вольфрама). Тогда **D** – один из полимолибдатов аммония, общий состав которого можно записать как  $x\text{NH}_3 \cdot y\text{MoO}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ . Зная массовую долю молибдена, попробуем перебрать различные комбинации  $x$ ,  $y$  и  $z$ , пока не получим целочисленные значения. Значение  $y$  можно оценить исходя из знания примерной молярной массы:  $y \geq \frac{1200 \cdot 0,5434}{95,96} = 6,8$ . Значит в состав соединения входит 7 (но возможно и больше) атомов молибдена. Тогда  $M(x\text{NH}_3 + z\text{H}_2\text{O}) = \frac{95,96 \cdot 7}{0,5434} - 7 \cdot (95,96 + 3 \cdot 15,99) = 228,44 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$ . Рассмотрим различные комбинации  $x$  и  $z$ :

	x												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
$M(z\text{H}_2\text{O})$	211,41	194,38	177,35	160,32	143,29	<b>126,26</b>	109,23	92,20	75,17	58,14	41,11	24,08	7,05
$z$	11,74	10,79	9,84	8,90	7,95	<b>7,00</b>	6,06	5,12	4,17	3,23	2,28	1,34	0,39

Лучше всего подходит состав  $6\text{NH}_3 \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , или  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (соединение **D**). Потеря массы при температуре  $110^\circ\text{C}$ , скорее всего, соответствует удалению четырех молекул кристаллизационной воды (расчет действительно дает 5,83 %). Тогда **E** –  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ .

Состав соединения **F** ( $x'\text{NH}_3 \cdot y'\text{MoO}_3 \cdot z'\text{H}_2\text{O}$ ) можно установить из данных о разложении **F** → **B**.  $M(x'\text{NH}_3 + z'\text{H}_2\text{O}) = \frac{143,94 \cdot y'}{(1-0,0829)} - y' \cdot 143,94 = 13,01 \cdot y'$ . Найдем возможные комбинации  $x'$ ,  $y'$ ,  $z'$ :

$y'$	$M(x'\text{NH}_3 + z'\text{H}_2\text{O})$	$x'$			
		1	2	3	4
1	13,01	-	-	M( $z'\text{H}_2\text{O}$ ) ( $z'$ )	
2	26,02	8,99 (0,50)	-		
3	39,03	22,00 (1,22)	4,97 (0,28)		
4	52,04	35,01 (1,94)	<b>17,98 (1,00)</b>	0,95 (0,05)	-
5	65,05	48,02 (2,67)	30,99 (1,72)	13,96 (0,78)	-
6	78,07	61,03 (3,39)	44,00 (2,44)	26,97 (1,50)	9,94 (0,55)

Получили состав **F**:  $2\text{NH}_3 \cdot 4\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , или  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ .

Прокаливание в атмосфере водорода оксида МоО<sub>3</sub> приводит к получению фиолетового МоО<sub>2</sub>, который при более высоких температурах восстанавливается до металлического молибдена.

Неизвестные соединения:

**X** – Мо

**A** – МоS<sub>2</sub>

**B** – МоО<sub>3</sub>

**C** – (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>МоО<sub>4</sub>

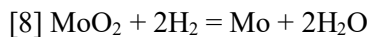
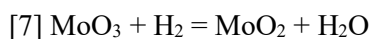
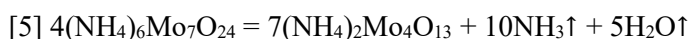
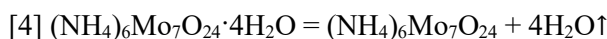
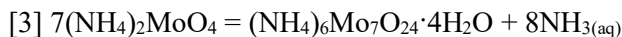
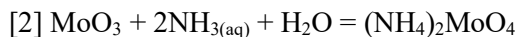
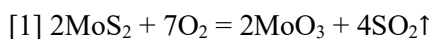
**D** – (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Мо<sub>7</sub>О<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O

**E** – (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Мо<sub>7</sub>О<sub>24</sub>

**F** – (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Мо<sub>4</sub>О<sub>13</sub>

**G** – МоО<sub>2</sub>

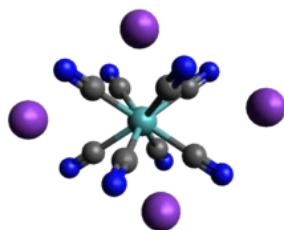
Уравнения реакций:



$$\text{Потеря массы на стадии E} \rightarrow \text{F: } \Delta m = \frac{10 \cdot 17,03 + 5 \cdot 18,02}{4 \cdot 1163,79} = 0,0559 \text{ (5,59 \%)}.$$

Стадии растворения оксида молибдена в аммиаке и последующий пиролиз получившихся полимолибдатов проводят с целью дополнительной очистки МоО<sub>3</sub> от примесей.

2) Восстановление молибдата аммония гидразином приводит к получению соединений молибдена(IV), о чем свидетельствует подсказка про степень окисления. Устойчивость как в кислых, так и в щелочных средах намекает на возможное комплексообразование, тем более реакция проводится в избытке цианида калия. Тогда состав **H** – K<sub>4</sub>[Mo(CN)<sub>8</sub>] (КЧ молибдена = 8). Подкисление получившегося раствора соляной кислотой приводит к образованию **I**, имеющего тот же анион, что и **H**, однако в этом случае еще и внешнесферную воду. Зная массовую долю молибдена, выразим молярную массу соединения **I** и найдем количество молекул кристаллизационной воды:  $n = \frac{\frac{95,96}{0,2305} - 95,96 - 4 \cdot 1,00 - 8 \cdot 26,01}{18,01} = 6,00$ . Тогда состав **I** – H<sub>4</sub>[Mo(CN)<sub>8</sub>]·6H<sub>2</sub>O. Наличие у аниона оси вращения 4 порядка и отсутствие центра инверсии позволяет предположить следующее строение (геометрия молекулы – квадратная антипризма):

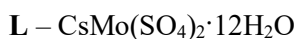
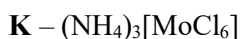
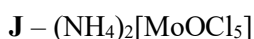
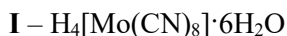


Про соединение **J** нам известно, что его получают из молибдата аммония в солянокислой среде под действием восстановителя – иодида аммония, причем в его состав, по всей видимости, входит катион  $\text{NH}_4^+$ , что следует из наличия массовой доли азота. Найдем отношение, в котором азот и молибден находятся в соединении:  $\text{N} : \text{Mo} = \frac{8,61}{14,01} : \frac{29,50}{95,96} = 2 : 1$ . Проведение реакции в присутствии концентрированной соляной кислоты наводит на мысль, что образуется хлоридный комплекс, тогда  $\mathbf{J} \approx (\text{NH}_4)_2[\text{MoCl}_n]$ .

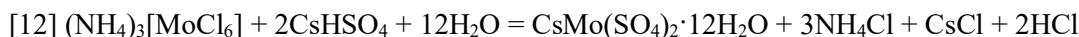
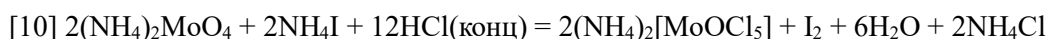
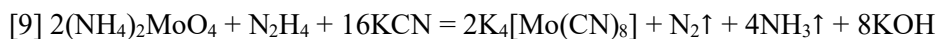
Исходя из молярной массы в расчете на один атом молибдена найдем  $n = \frac{325,22 - 96,96 - 2 \cdot 18,04}{35,453} = 5,45$ . Это значит, что в состав **H** входит еще какой-то атом **Q**:  $(\text{NH}_4)_2[\text{MoCl}_{5-x}\text{Q}_y]$ . Рассмотрим самый простой вариант ( $x = 0, y = 1$ ):  $M(Q) = 325,22 - 95,96 - 2 \cdot 18,04 - 5 \cdot 35,453 = 15,9$ , что соответствует  $Q = \text{O}$ , значит **J** –  $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5]$ .

Дальнейшее восстановление  $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5]$  цинком в соляной кислоте приводит к получению соединений молибдена (III), о чем свидетельствует следующая стадия – выделение молибденовых квасцов. Поскольку в системе имеется большой избыток хлорид ионов – вновь, вероятно, комплексообразование, причем в качестве катионов могут выступать ионы аммония  $\text{NH}_4^+$ , либо  $\text{Zn}^{2+}$ . Рассмотрим вариант с аммонием:  $(\text{NH}_4)_n[\text{MoCl}_{3+n}]$ . Расчет через массовую долю молибдена дает следующий состав соединения **K**:  $(\text{NH}_4)_3[\text{MoCl}_6]$ . Добавление к раствору **K** гидросульфата цезия приводит к получению цезий-молибденовых квасцов –  $\text{CsMo}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (соединение **L**).

Неизвестные соединения:

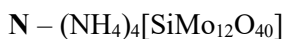
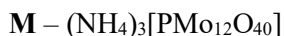


Уравнение реакций:

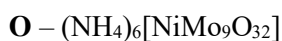


3) Зная соотношение атомов фосфора и молибдена (1:12) в соединении **M**, а также количество катионов аммония, которые входят в его состав, можно предположить следующий состав:  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_x$ , где  $x$  легко рассчитать исходя из степеней окисления атомов. Таким образом **M** –  $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ . Аналогичным образом находится состав **N** и **O**.

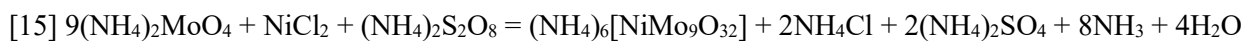
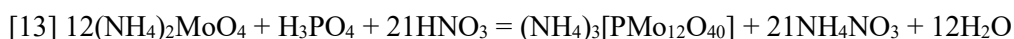
Неизвестные соединения:



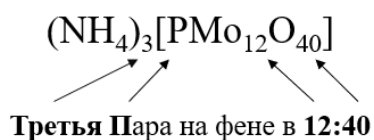




Уравнения реакций:



4) Третья пара в 12:40 – мнемоническое правило для запоминания состава осадка  $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ :



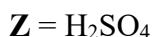
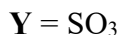
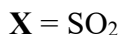
Сорок два – порядковый номер молибдена.

Система оценивания:

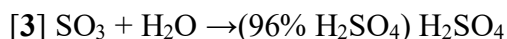
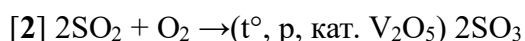
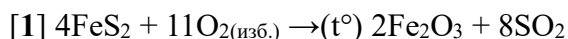
Пункт		Балл	Итого
1	Определение элемента <b>X</b> – 2 балла	2	21
	Определение соединений <b>A – G</b> по 1 б	7	
	Уравнения реакций 1-8 по 1 б	8	
	Объяснение стадии растворения <b>B</b> в аммиаке – 2 балла	2	
	Потеря массы <b>E</b> → <b>F</b> – 2 балла	2	
2	Определение соединений <b>H – L</b> по 1 б	5	11
	Уравнения реакций 9-12 по 1 б	4	
	Строение <b>H</b> – 2 балла	2	
3	Определение соединений <b>M – O</b> по 1 б	3	6
	Уравнения реакций 13-15 по 1 б	3	
4	Расшифровка названия – 1 балл	1	2
	Объяснение эпитафа – 1 балл	1	
Суммарно за задачу			40

### Решение 5 задачи (Демаков П.А.)

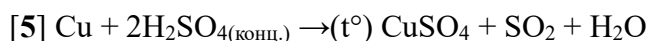
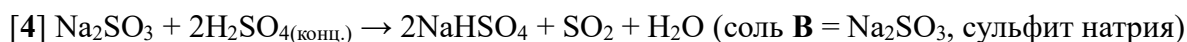
1. Характеристика вещества **X**, наводка на его получение в практикуме и на промышленное получение из «золотистого» минерала **A**, а также цепочка промышленного синтеза из него кислоты **Z** подсказывают о том, что речь идёт о соединениях серы:



Уравнения реакций:



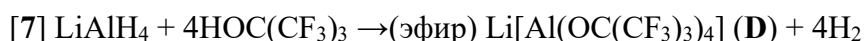
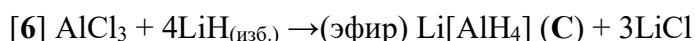
2. Уравнения реакций:



Образующийся сернистый газ дополнительно пропускают через **склянку** (или несколько склянок) **Дрекселя** с концентрированной серной кислотой для поглощения паров воды, присутствующих в воздухе а также выделяющихся в этих реакциях.

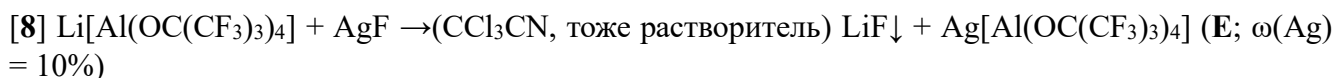
3.  $\text{SO}_2$  сжижается при атмосферном давлении при  $-10^\circ\text{C}$ , что позволяет охлаждать посуду для его конденсации смесью твердой соли ( $\text{NaCl}$ ) и льда. Более эффективного охлаждения можно достичь с помощью смеси гексана или изопропанола с жидким азотом, что также иногда делается на практикуме в ИНХ СО РАН.

4. Уравнения реакций [6-8]:



Расчёт формулы **E** по массовой доле серебра:

$M(\mathbf{E}) = \frac{M(\text{Ag})}{0.100} = 1078,6$ . Остаток без серебра составляет  $1078,6 - 107,86 \approx 971$ . Большая молекулярная масса этого остатка наводит на мысль, что он должен быть комплексным, а комплексный анион  $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$  в соли **D** как раз имеет близкую к ожидаемой молекулярную массу 967. Прямой расчёт массовой доли серебра в предположительной формуле  $\mathbf{E} = \text{Ag}[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$  даёт  $\omega(\text{Ag}) = 10.0\%$  при округлении до необходимого количества значащих цифр (3).



Название **C**:  $\text{LiAlH}_4$  – алюмогидрид лития или тетрагидридоалюминат(III) лития;

Как упомянуто в условии, лиганды в комплексных соединениях **F** и **G**, получаемых в реакции **E** с серой, имеют строение, аналогичное молекулам ромбической серы (S<sub>8</sub>). Поэтому данные в условии массовые доли серы следует использовать для расчёта формул веществ как раз исходя из того, что они содержат целочисленное количество молекул S<sub>8</sub>:

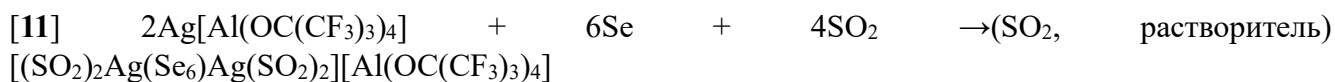
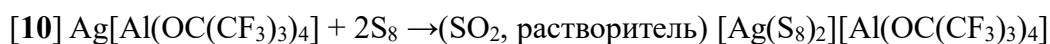
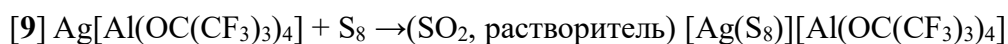
$M(F) = \frac{M(S_8)}{0.1925} = \frac{256}{0.1925} = 1330$ . Остаток без серы составляет  $1330 - 256 = 1074$ . С хорошей точностью это соответствует молекулярной массе самого **E**, что показывает координацию к нему одной молекулы S<sub>8</sub>. Формула **F** = [Ag(S<sub>8</sub>)] [Al(OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]. Аналогичными рассуждениями можно получить формулу **G** = [Ag(S<sub>8</sub>)<sub>2</sub>] [Al(OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]. Сохранение «необычного» комплексного аниона в этих соединениях имеет свой химический смысл – Al<sup>3+</sup>, являющийся очень сильной кислотой по Льюису, координирует слабодонорные анионы перфтор-*трет*-бутилового спирта с образованием крайне ненуклеофильного и очень объёмного комплексного аниона, который, как и слабонуклеофильный SO<sub>2</sub>, не препятствует образованию комплекса иона Ag<sup>+</sup> с такими слабодонорными лигандами, как молекулы серы.

Для установления формулы **H** заметим, что сера в нём может появиться только из растворителя (SO<sub>2</sub>), так как никакие реагенты, в т.ч. аллотропная модификация селена «серый селен» её не содержат. По всей видимости, помимо селенсодержащей молекулы, в данном случае к иону Ag<sup>+</sup> координируются дополнительные молекулы SO<sub>2</sub>. Молекулярная масса селенового лиганда по условию в 1.85 раза выше, чем M(S<sub>8</sub>), что приводит к его формуле M(Se<sub>n</sub>) = 1.85 · 256 = 474, n = 6 (Se<sub>6</sub>).

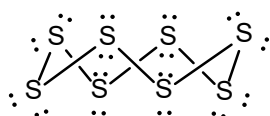
$$n(\text{Se}) : n(\text{S}) = \omega(\text{Se})/M(\text{Se}) : \omega(\text{S})/M(\text{S}) = 24.8/79 : 6.7/32 = 0.314 : 0.209 = 1.5 : 1 = 6 : 4.$$

Тогда **H** содержит 6 атомов Se, 4 атома S, молекулярная масса вещества **H**, приходящаяся на данный фрагмент, составляет  $M = \frac{M(\text{Se}_6\text{S}_4)}{0.1645+0.0445} = \frac{602}{0.209} = 2880$ , а молекулярная масса остатка без селена и серы –  $2880 - 602 = 2278$ , а за вычетом еще восьми атомов кислорода (которые входят в состав четырех молекул растворителя SO<sub>2</sub>) –  $2278 - 16 \cdot 8 = 2150$ . Оставшаяся «свободная» молекулярная масса подозрительно напоминает две формульные единицы Ag[Al(OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (M = 1074). Таким образом, формула **H** может быть представлена как Ag<sub>2</sub>(Se<sub>6</sub>)(SO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>[Al(OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], а с учетом описанного в условии распределения молекул растворителя **H** = [(SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ag(Se<sub>6</sub>)Ag(SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][Al(OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>].

Оставшиеся уравнения реакций:

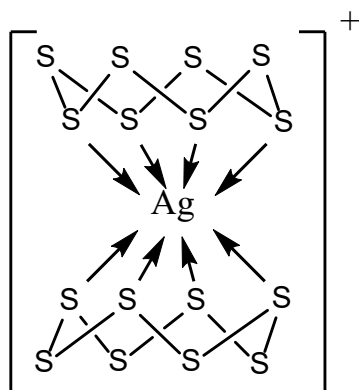


Теперь разберемся с пространственным строением комплексов. Важная подсказка об этом находится в эпиграфе задачи. «Короной», как известно, называют строение циклическое молекулы ромбической серы S<sub>8</sub>, состоящей из sp<sup>3</sup>-гибридных атомов S:

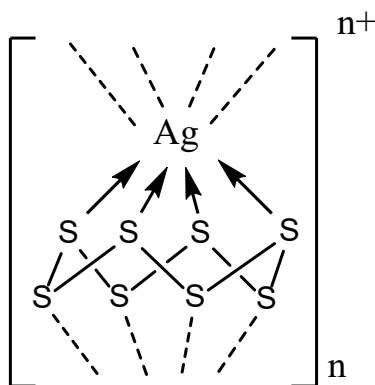


В этой «короне» все атомы серы эквивалентны (она имеет зеркальную поворотную ось симметрии 8-го порядка, проходящую через центр «короны»). В катионном комплексе [Ag(S<sub>8</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> из **G** содержится два типа неэквивалентных атомов халькогена, что свидетельствует о том, что

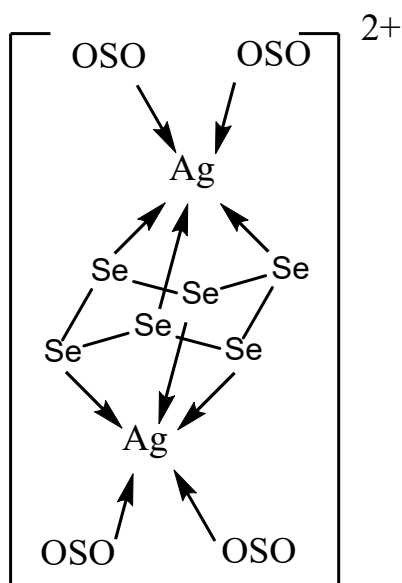
часть атомов S находится ближе к иону серебра, а часть – дальше. С учетом соотношения центральный атом : лиганд = 1 : 2 и «неприкосновенности надеваемой короны» из эпиграфа, это позволяет предположить следующее строение комплекса:



Для **F**, в катионном комплексе которого все атомы серы эквивалентны, строение «неприкосновенной» короны позволяет предположить, что серебро координировано к S<sub>8</sub> с обеих сторон, а из соотношения центральный атом : лиганд (1 : 1) следует его полимерное строение:

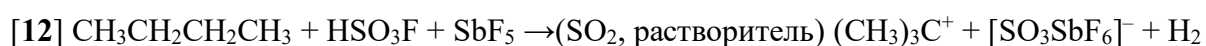


В лиганде Se<sub>6</sub> в **H** все атомы Se, по условию, также эквивалентны, что свидетельствует о координации серебра с обеих сторон от «короны». Соотношение центральный атом : лиганд (2 : 1) и упомянутая координация двух дополнительных молекул SO<sub>2</sub> к каждому иону металла в катионном комплексе приводят к следующему строению:



Нетривиальной особенностью этого комплекса является то, что все молекулы SO<sub>2</sub> координируют Ag<sup>+</sup> именно атомом кислорода, а не серы, что, казалось бы, противоречит стандартным положениям теории ЖМКО. Однако этот факт напрямую доказан установлением кристаллической структуры соединения **Н** методом РСА [<https://doi.org/10.1039/C0DT01251C>]. Донорная способность неподеленной пары атома S в диоксиде серы очень сильно снижена за счёт двойных связей с более электроотрицательными атомами O, и на этом построена сама идея использования жидкого SO<sub>2</sub> как «ненуклеофильного» растворителя для получения комплексов с слабодонорными лигандами.

5. Уравнения реакций:



Смесь протонной суперкислоты HSO<sub>3</sub>F (фторсульфовая кислота; монофторангидрид серной кислоты) и льюисовской кислоты SbF<sub>5</sub> является одним из известных составов «магической кислоты», способной растворять алканы с выделением водорода. Перегруппировка неразветвленного углеродного скелета в разветвленный трет-бутильный катион (I) происходит из-за значительно более высокой устойчивости третичных карбокатионов, по сравнению с первичными и вторичными.



Реакция под несчастливым номером 13 закрепляет всю «магию», которая может происходить при симбиозе органической и неорганической химии. В результате реакции тетраидметана с Ag<sup>+</sup> в присутствии ненуклеофильного противоиона и в ненуклеофильном растворителе было выделено соединение, содержащее триодметильный катион **(J)** [<https://doi.org/10.1002/anie.200250172>]. Согласно расчетным данным, эта частица обладает бОльшей кислотностью по Льюису, чем аналогичный ей по строению BF<sub>3</sub>, что и обуславливает её характеристику как «апротонной суперкислоты».

Система оценивания:

- 3 уравнения реакций по 1 баллу, название пирита 1 балл. Всего – **4** балла.
- 2 уравнения реакций по 1 баллу, название сульфита – 1 балл, очистка от воды – 1 балл, название склянки Дрекселя – 1 балл. Всего – **5** баллов.
- Состав охлаждающей смеси – **1** балл.
- 6 уравнений реакций по 1 баллу, название 1 балл, три изображения пространственного строения по 2 балла. Всего – **13** баллов.
- 2 уравнения реакций по 1 баллу, название 1 балл. Всего **3** балла.

Всего за задачу: **26** баллов.