



**Задача 2.** Кислород и КО (30 баллов).

«Для большинства людей “взвешенный” предполагает ясность,  
и только у химиков это означает муть»

*Польская пословица*

- Простое вещество **A** растворяется в бензоле с образованием светло-фиолетового раствора. Барботирование кислорода через этот раствор при освещении позволяет получить [реакция 1] бинарное соединение **A<sub>1</sub>** ( $\omega(\text{O}) = 2,172\%$ ) элемента, который образует вещество **A**. **A** и **A<sub>1</sub>** сгорают в избытке кислорода [реакции 2 и 3] с образованием бесцветного газа в качестве единственного продукта. Мольные доли *u*- и *d*-кварков в полученном газе равны.
- Твердый при н.у. оксид **B** содержит 80% кислорода по массе (мольные доли *u*- и *d*-кварков в нём тоже равны).
- Оксид **C** представляет собой светло-желтый порошок. Однако окраска частично окисленного **C** может быть оливково-зеленой или даже черной. **C** имеет кристаллическую решетку типа NaCl ( $a = 4,211 \text{ \AA}$ ) с плотностью  $6,67 \text{ г/см}^3$ . Известно, что этот оксид не растворяется в концентрированном растворе щелочи даже при кипячении. Зато он растворяется в концентрированном растворе аммиака с образованием синего раствора **C<sub>1</sub>** [реакция 4].
- Свежеполученное простое вещество **D** белого цвета самопроизвольно окисляется на воздухе, вначале с образованием вещества **D<sub>1</sub>**, в основе структуры молекул которого лежит структура молекул **D**. В интервале температур  $20 - 50 \text{ }^\circ\text{C}$  **D<sub>1</sub>** дальше окисляется кислородом воздуха, при этом последовательно образуются вещества **D<sub>2</sub>**, **D<sub>3</sub>**, **D<sub>4</sub>** и, наконец, **D<sub>5</sub>**. Именно процесс последовательного окисления **D<sub>1</sub>** сопровождается *этим* известным явлением. Смесь **D<sub>2</sub> – D<sub>5</sub>**, наряду с красным простым веществом **D<sub>6</sub>**, является продуктом нагревания **D<sub>1</sub>** в вакууме.
- При разложении  $1,00 \text{ г}$  оксида **E** [реакция 5] поглощается  $133,6 \text{ Дж}$  теплоты. При этом стандартная энтальпия образования этого вещества равна  $-31,0 \text{ кДж/моль}$ .

1. Напишите формулы веществ **A**, **A<sub>1</sub>**, **B**, **C**, **C<sub>1</sub>**, **D**, **E** (7 соединений). Приведите уравнения реакций 1–5.
2. В ходе окисления **A** образуется один из изомерных оксидов. Укажите число стабильных изомеров, которые может иметь вышеописанный оксид и кратко поясните отличия в строении этих изомеров.
3. Оцените плотность оксида **B**, находящегося в жидком состоянии.
4. Чему равны координационные числа для кислорода в **C** и для иона металла в **C<sub>1</sub>**?
5. Напишите формулы веществ **D<sub>2</sub>**, **D<sub>3</sub>**, **D<sub>4</sub>**, **D<sub>6</sub>**. Изобразите структурные формулы молекул, из которых состоят вещества **D**, **D<sub>1</sub>**, **D<sub>5</sub>**. Укажите название явления, которым сопровождается процесс окисления **D<sub>1</sub>** на воздухе. Почему вещество **D** при хранении приобретает характерную желтоватую окраску?
6. Рассчитайте температуру разложения **E** на открытом воздухе, если стандартная энтропия образования этого вещества равна  $\Delta_f S^0 = -65,87 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$ .

**Задача 3.** 103.2 FM (45 баллов).

*В ресторане сидели три друга. Официант принес им счет на 30€, каждый из друзей отдал по 10€. Позже официант вернулся и сказал, что счет на самом деле 25€, поэтому он вернул 5€ друзьям. Они взяли по 1€ каждый, а 2€ оставили официанту в качестве чаевых. В итоге каждый заплатил по 9€, т.е. суммарно 27€, плюс 2€ остались у официанта. Получается, что всего было потрачено  $27+2=29€$ . Вопрос – куда делся еще 1€?*

*Детская загадка*

- **X** – довольно редкий металл, который находит широкое применение в волоконной оптике, электронике, медицине и даже ядерной энергетике. Основные месторождения **X** расположены в Кении, России, Казахстане и США.
- **X** – весьма реакционноспособный металл, он бурно реагирует с водой с выделением водорода и образованием **A** [реакция 1], взаимодействует с растворами соляной [2] и азотной [3] кислот (при этом образуются соединения **B** и **C**, соответственно, содержащие элемент **X**). Также **X** растворяется в жидком аммиаке [4] с образованием синего раствора, содержащего сольватированные электроны. Окраска этого раствора достаточно быстро исчезает ввиду образования **D** [5].
- Металл **X** образует ряд бинарных соединений с кислородом. На воздухе **X** достаточно быстро окисляется кислородом с образованием **E** [6] белого цвета. При прокаливании **E** с избытком **X** в инертной атмосфере последовательно образуются вещества **F** [7] и **G** [8], в индивидуальном виде представляющие из себя порошки черного и красного цветов, соответственно.

1. Определите металл **X**, а также вещества **A** – **G**, если известно, что из водного раствора **C** кристаллизуется в виде кристаллогидрата с  $\omega(\text{O}) = 53,80\%$ ,  $\omega(\text{H}) = 2,71\%$ . Напишите уравнения реакций 1 – 8.

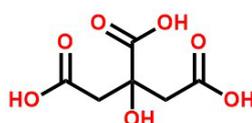
Ключевой особенностью химии элемента **X** является возможность образовывать соединения, в которых металл проявляет степень окисления, не характерную для его аналогов. Так, электролиз водного раствора **B** приводит к получению **H** [9]. Аналогичный продукт получается и при растворении **G** в соляной кислоте при охлаждении в атмосфере аргона [10]. Растворение металлических стружек **X** в 10М растворе гидроксида натрия позволяет получить вещество **I** [11], в чистом виде представляющее из себя желтые кристаллы, хорошо растворимые в воде. На воздухе **I** легко окисляется с образованием **A** [12]. Пропускание сероводорода над нагретым до 1000 °С **E** позволяет получить черный порошок вещества **J** [13], в котором массовая доля **X** превышает 80%.

2. Определите вещества **H**, **I** и **J**, а также напишите уравнения реакций 9–13. Как будет реагировать **G** с горячим раствором соляной кислоты [14]? Предположите, с чем связана возможность существования у **X** данной степени окисления? Для каких металлов из числа аналогов **X**, также стоит ожидать ее проявления?

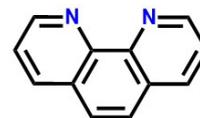
Долгое время считалось, что **X**, как и его аналоги, не способен образовывать комплексные соединения из-за отсутствия подходящих орбиталей, пригодных для создания ковалентных связей по донорно-акцепторному механизму, а координация возможна только

за счет ион-дипольных взаимодействий. Как следствие, полученные немногочисленные комплексы обладали низкой устойчивостью. Примерами могут служить двойные соли **K** и **L**, получаемые при действии растворов нитрата аммония [15] или сульфата натрия [16] на раствор **C**.

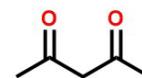
Более устойчивыми оказываются те комплексные соединения **X**, в которых хелатные лиганды обладают повышенными донорными свойствами. Так, добавление цитрата



Citric acid



phen



Hacac

аммония  $(\text{NH}_4)_3\text{Cit}$  [17] или ацетилацетоната натрия  $\text{Na}(\text{acac})$  [18] к раствору **C** приводит к получению **M** и **N**, соответственно. Считалось, что **N** можно будет использовать в CVD процессах (химическое осаждение из газовой фазы), поскольку многие ацетилацетонатные комплексы металлов проявляют заметную летучесть, однако соединение **N** оказалось нелетучим из-за его термического разложения [19] с образованием **O**. Если же синтез [18] вести в присутствии фенантролина phen, то из раствора удастся выделить **P** [20], который сублимируется без разложения при температуре около 200 °С. Ниже показаны массовые доли **X** в некоторых из зашифрованных веществ:

Вещество	<b>K</b>	<b>L</b>	<b>M</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>P</b>
$\omega(\text{X}), \%$	26,65	39,46	23,15	31,31	37,64	24,14

3. Определите вещества **K** – **P**, напишите уравнения реакций 15–20. Дополнительно известно, что вещества **K** – **N** являются кристаллогидратами, а в структуре **O** имеется тетраэдр из ионов металла. Дайте краткое определение хелатному эффекту.

При взаимодействии с водородом при повышенном давлении **X** может образовывать гидриды нестехиометрического состава. Примером такого соединения является вещество **R**. Для установления его точного состава, образец **R** массой 1,000 г растворили в соляной кислоте [21] (в результате образовался раствор **H**), перенесли в мерную колбу и довели объем раствора до 100,0 мл. Из-за того, что **H** на воздухе быстро окисляется кислородом воздуха, к аликвоте сначала добавляют небольшой избыток подкисленного соляной кислотой раствора хлорида железа(III) [22], а уже полученный раствор оттитровывают дихроматом калия [23] в присутствии индикатора – дифениламинсульфоната. На титрование аликвоты объемом 15,00 мл было затрачено 19,40 мл 0,05000N раствора дихромата калия.

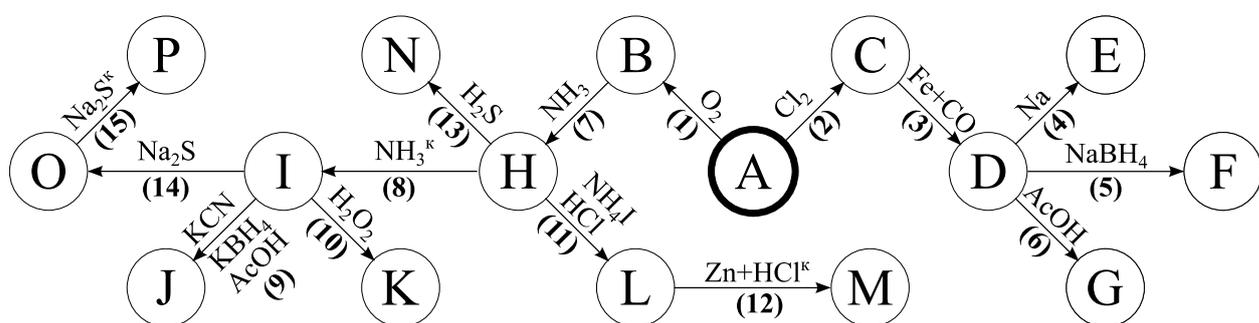
4. Определите состав гидрида **R**, а также напишите уравнения реакций 21–23.

5. Куда же в итоге делся 1€ в загадке из эпиграфа?

Задача 4. (  ... « (  ) но не (  » .....Mn) (39 баллов).

«Можно проявлять настойчивость только для того, чтобы проявить ее должным образом. И действовать с полной отдачей, заведомо зная, что твои действия бесполезны. Это – контролируемая глупость.» (с) Дон Хуан.  
Карлос Кастанеда «Отдельная реальность»

Элемент **X**, образующий металл **A**, в своих соединениях в водных растворах преимущественно находится в одной степени окисления. Однако, варьируя условия, можно получить соединения, содержащие **X** в 10 степенях окисления, в том числе отрицательных. Для вашего удобства ниже приведена схема превращений.



При нагревании металл **A** окисляется кислородом до образования **B** (реакция 1) и хлором до **C** (реакция 2). Вещество **C** используется для получения **D** путем взаимодействия с  $\text{Fe}$  и  $\text{CO}$  (реакция 3). В свою очередь **D** в жидком аммиаке может быть восстановлено  $\text{Na}$  до образования **E** (реакция 4) или  $\text{NaBH}_4$  до образования **F** (реакция 5). А вот ледяная уксусная кислота окисляет **D** до **G**, представляющее собой кластерное соединение (реакция 6). Известно, что **D**, **E** и **F** подчиняются правилу 18 электронов, в отличие от **G**.

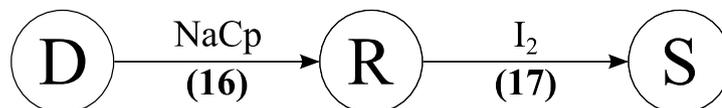
Соединение **B** способно растворяться при добавлении раствора аммиака с образованием **H** (реакция 7), в котором отношение мольных долей  $\chi(\text{X})\chi(\text{N}) = 1.167$ . В концентрированном  $\text{NH}_3$  **H** переходит в мономерную форму **I** (реакция 8). В свою очередь, **I** реагирует со смесью  $\text{KCN}$  и  $\text{KBH}_4$  при подкислении уксусной кислотой, образуя **J** с квадратным антипризматическим строением (реакция 9). Если к **I** добавить перекись в диапазоне  $\text{pH}$  около 7-9, то образуется красный комплекс с одним типом лигандов (реакция 10). Возвращаясь к соединению **H**, можно отметить, что под действием  $\text{NH}_4\text{I}$  в солянокислой среде оно легко восстанавливается до **L** (реакция 11), которое можно восстановить еще глубже цинком в концентрированной  $\text{HCl}$  до образования кислоты **M** (реакция 12).

Если через раствор **H** пропускать сероводород, то образуется осадок **N** (реакция 13), содержащий **X** сразу в двух степенях окисления (бинарным **N** является в очень сильном упрощении). Известно, что в **N** на каждые три **X** в четной степени окисления приходится два **X** в нечетной.

Несмотря на то, что **X** можно смело назвать «жестким» по классификации Пирсона, склонность к некоторой «мягкости» у него имеется, к примеру, добавление раствора  $\text{Na}_2\text{S}$  к **I** приводит к выпадению бинарного осадка **O** (реакция 14), и только затем полученный **O** растворяется в концентрированном растворе  $\text{Na}_2\text{S}$  с образованием **P** (реакция 15). Для

получения **P** из **H** на лабораторном практикуме 1 курса ФЕН НГУ прилежные студенты всегда сперва добавляют концентрированный  $\text{NH}_3$  для создания сильнощелочной среды, а только затем концентрированный  $\text{Na}_2\text{S}$  во избежание реакции 13.

Добавление к **D** циклопентадиенида натрия ( $\text{NaCp}$ , он же  $\text{NaCp}$ ) приводит к образованию **R**, что является частичным лигандным обменом (реакция 16). Аккуратное же окисление **R** иодом позволяет получить кластерное соединение **S** (реакция 17). Известно, что **R** и **S** подчиняются правилу 18 электронов.



Если вам известны такие тайны математики, как четные\нечетные и простые\сложные числа, то в таблице указаны свойства чисел, соответствующих степеням окисления элемента **X** в зашифрованных соединениях. Возможно, это послужит вам подсказкой.

Вещество	с.о.	Вещество	с.о.	Вещество	с.о.
<b>A</b>	четное	<b>G</b>	четное, простое	<b>M</b>	нечетное, простое
<b>B</b>	четное	<b>H</b>	четное	<b>N</b>	?
<b>C</b>	нечетное, простое	<b>I</b>	четное	<b>O</b>	четное
<b>D</b>	четное	<b>J</b>	четное	<b>P</b>	четное
<b>E</b>	четное	<b>K</b>	четное	<b>R</b>	четное
<b>F</b>	нечетное	<b>L</b>	нечетное, простое	<b>S</b>	нечетное

1. Что загадано в названии и какое это имеет отношение к задаче?
2. Определите формулы веществ **A–S**.
3. Напишите уравнения реакций 1-17.
4. Чему равна кратность связи **X–X** в соединении **G**, если известно, что у аналогичного соединения с более легким металлом той же группы кратность связи равна 4? Дополнительно известно, что у обсуждаемого соединения с более легким металлом имеется дополнительно 2 молекулы воды (по одной на каждый металл).

**Задача 5.** Маленькое творческое эссе (6 баллов)

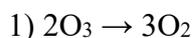
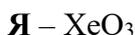
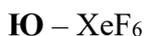
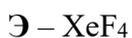
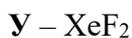
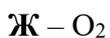
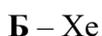
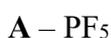
Приведите по два символа элементов, *наиболее похожих* по проявляемым химическим свойствам их соединений на **а)** скандий; **б)** торий.

Будьте осторожны – хорошо обдумайте кислотно-основные, окислительно-восстановительные и другие «базовые» свойства известных вам соединений. Обоснуйте кратко (2-3 предложения) свой выбор элементов.

### Решение 1 задачи (Гаркуль И.А.)

1. Звонкие: Б, В, Г, Д, Ж, З, Й, Л, М, Н, Р. При этом парными из них являются лишь Б, В, Г, Д, Ж, З. Остальные же будут сонорными: Й, М, Н, Л, Р. Гласные: А, Е, Ё, И, О, У, Ы, Э, Ю, Я.

Вещества **Б, В, Г, Д** простые, поскольку это звонкие парные звуки, при этом количество атомов в их молекулах увеличивается по арифметической прогрессии, единственный разумный вариант это 1, 2, 3 и 4. Таким образом, **Б** – благородный газ, **В** – двухатомная молекула, **Г** – озон  $O_3$ , **Д** – белый фосфор  $P_4$ . И так как «Ж» тоже звонкий парный звук, то соединение **Ж** также является простым веществом, при том получаемым напрямую из озона: **Ж** – кислород. Далее, благородный газ **Б**, реагирующий напрямую с двухатомной молекулой **В** с образованием ряда бинарных соединений, единственное подходящее решение – Хе и  $F_2$ . Используя данные о том, что **А, Е, И, У, Э, Ю, Я** – бинарные соединения, а **М, Н, Л, Р** – трехэлементные, получаем следующее решение:



- 4)  $P_4 + 3O_{2(\text{недост.})} = P_4O_6$
- 5)  $P_4O_6 + 2O_{2(\text{изб.})} = P_4O_{10}$
- 6)  $Xe + F_2 = XeF_2$
- 7)  $XeF_2 + F_2 = XeF_4$
- 8)  $XeF_4 + F_2 = XeF_6$
- 9)  $XeF_6 + H_2O = XeOF_4 + 2HF$
- 10)  $XeOF_4 + H_2O = XeO_2F_2 + 2HF$
- 11)  $XeO_2F_2 + H_2O = XeO_3 + 2HF$
- 12)  $XeO_3 + H_2O = H_2XeO_4$

2. Недостающие буквы в следующих группах:

- а) звонкие – З;
- б) гласные – Ё, О, Ы;
- в) сонорные – Й.

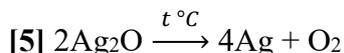
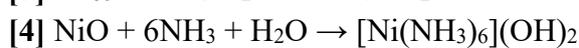
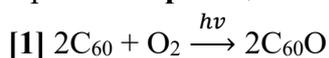
3. Примеры бинарных веществ, не фигурирующих в задаче, но содержащих Хе, F, О или Р:  $XeO_2$ ,  $XeO_4$ ,  $PF_3$ ,  $P_2F_4$ ,  $P_4O_7$ ,  $P_4O_8$ ,  $P_4O_9$ ,  $P_4O_{18}$ ,  $OF_2$ ,  $O_2F_2$ ,  $O_3F_2$ ,  $O_4F_2$ ,  $O_5F_2$ ,  $O_6F_2$  и др.

1.	Формулы веществ А – Я по 1 б. Уравнения реакций 1-12 по 1 б	<i>1·16 = 16 баллов</i> <i>1·12 = 12 баллов</i>
2.	5 букв по 0.2 б.	<i>0.2·5 = 1 балл</i>
3.	Формулы веществ по 0.2 б.	<i>0.2·5 = 1 балл</i>
	<b>ИТОГО:</b>	30 баллов

## Решение 2 задачи (Романов А.С.)

1. На 1 атом кислорода в оксиде приходится 720,63 г/моль второго элемента, что соответствует фрагменту  $C_{60} \Rightarrow A = C_{60}$ . Можно воспользоваться и подсказкой о мольной доле  $u$ -кварков. Протон состоит из  $uud$ -кварков, а нейтрон из  $udd$ -кварков, значит в молекуле этого бесцветного газа число протонов равно числу нейтронов, что соответствует (заметим, что мольная доля  $u$ -кварков дана с низкой точностью) природному содержанию изотопов для  $CO_2$ . Далее можно расшифровать и вещество **B**: на 1 атом кислорода в этом веществе приходится 4 г/моль второго элемента, что соответствует **B** = **D<sub>2</sub>O**. Можно рассчитать молярную массу оксида **C**:  $M(C) = V_m \cdot \rho = (4,211 \cdot 10^{-10})^3 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 6,67 \cdot 10^6 / 4 = 75$  г/моль, что соответствует **C** = **NiO**. При этом в щелочи оксид никеля не растворяется, а в аммиаке образует аммиачный комплекс синего цвета. Оксид кобальта(II) не подходит, так как растворим в концентрированной щелочи, а его аммиачный комплекс  $[Co(NH_3)_6]^{2+}$  светло-красный, и даже будучи окисленным до  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ , окраска изменится на красно-коричневую, но никак не на синюю. По приведенному в условии задачи описанию можно догадаться, что **D** = **P<sub>4</sub>**, белый фосфор. Наконец, молярная масса **E** равна  $31000/133,6 = 232$  г/моль, что соответствует **E** = **Ag<sub>2</sub>O**.

Уравнения реакций 1 – 5.

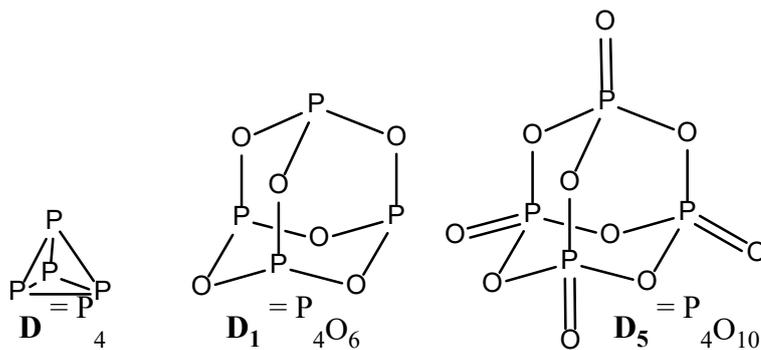


2. Действительно, в ходе такого окисления  $C_{60}$  образуется только изомер [6,6]-эпоксид – продукт присоединения O по двойной связи  $C=C$ , так называемый закрытый аддукт. Однако существует и второй изомер – [5,6] открытый оксидоаннуленовый изомер (фуллероид). Отличия заключаются в том, что во втором случае происходит разрыв связи  $C-C$ , а в первом нет, что и отражают названия этих изомеров. Также можно упомянуть и возможность существования открытого [6,6] и закрытого [5,6] изомеров, однако они крайне нестабильны.

3. Поскольку термодинамические свойства протия и дейтерия отличаются слабо, то в жидкой воде можно заменить все атомы протия на атомы дейтерия, при этом среднее расстояние между молекулами практически не изменится, но изменится масса молекул:  $\rho(D_2O) = \rho(H_2O) \cdot 20/18 = 1,11$  г/мл.

4. В структурном типе NaCl оба атома имеют КЧ = 6. Для  $Ni^{2+}$  в аммиачном комплексе также характерно КЧ = 6.

5. Простых веществ белого цвета не так уж много, по правде сказать, при комнатной температуре и стандартном давлении на ум приходит только одно такое вещество – белый фосфор **D**. При его окислении на воздухе сначала образуется  $P_4O_6 = D_1$ , который окисляется дальше, последовательно присоединяя атомы кислорода с образованием  $P_4O_7 = D_2$ ,  $P_4O_8 = D_3$ ,  $P_4O_9 = D_4$ , в итоге превращаясь в  $P_4O_{10} = D_5$ . Красный фосфор является термодинамически наиболее устойчивой формой фосфора, поэтому именно он образуется в процессе диспропорционирования  $P_4O_6$ , тогда **D<sub>6</sub>** = **P<sub>(кр.)</sub>**. Структурные формулы молекул, из которых состоят вещества  $P_4$ ,  $P_4O_6$ ,  $P_4O_{10}$  приведены ниже.



Явление, о котором идёт речь в задаче, называется **хемилюминесценцией**, которым сопровождается процесс окисления  $\text{P}_4\text{O}_6$  в  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ . При хранении, на белый фосфор так или иначе воздействует освещение, запуская процесс его превращения в термодинамически более стабильный красный фосфор, примесями которого и обусловлена желтоватая окраска белого фосфора.

6. На открытом воздухе оксид серебра будет разлагаться, если равновесное давление кислорода над ним будет превышать давление кислорода в атмосфере ( $\approx 0,21$  бар), значит при температуре разложения  $K_p = p(\text{O}_2)^{1/2} = (0,21)^{1/2} = 0,458 \Rightarrow \Delta_r G^0_T = -RT \ln K_p = -8,314 \cdot T \cdot \ln(0,458) = -6,49T = \Delta_r H^0_T - T \Delta_r S^0_T \approx 31000 - 65,87T \Rightarrow T = 522 \text{ K}$  или  $249 \text{ }^\circ\text{C}$ .

1.	Формулы веществ <b>A</b> <sub>1</sub> – <b>E</b> по 1 б. Уравнения реакций по 1 б.	$1 \cdot 7 + 1 \cdot 5 = 12$ баллов
2.	2 или 4 изомера с пояснением об отличиях строения – 2 б.	2 балла
3.	Расчёт плотности тяжёлой воды – 2 б.	2 балла
4.	КЧ – $1+1=2$ б.	2 балла
5.	Формулы веществ <b>D</b> <sub>2</sub> , <b>D</b> <sub>3</sub> , <b>D</b> <sub>4</sub> , <b>D</b> <sub>6</sub> , структурные формулы <b>D</b> , <b>D</b> <sub>1</sub> , <b>D</b> <sub>5</sub> , хемилюминесценция, указание на красный фосфор – по 1 б.	9 баллов
6.	Расчёт температуры разложения $\text{Ag}_2\text{O}$ – 3 б.	3 балла.
	<b>ИТОГО:</b>	30 баллов

### Решение 3 задачи (Дудко Е.Р.)

1. Решение задачи следует начать с определения состава вещества **C**. Известно, что его получают растворением металла **X** в азотной кислоте, который из водного раствора кристаллизуется в виде кристаллогидрата с массовыми долями кислорода = 53,81%, водорода = 2,69%. Тогда состав **C** можно представить как  $X(NO_3)_n \cdot mH_2O$ . Найдем соотношение между количеством атомов водорода и кислорода:  $N(H):N(O) = \frac{w(H)}{M(H)} : \frac{w(O)}{M(O)} = 3,36 : 2,69 = 1,25 : 1 = 5 : 4$ . С учетом того, что водород входит только в состав воды, то на каждые две молекулы кристаллизационной воды приходится один нитрат-анион. Представим состав **C**  $X(NO_3)_k \cdot 2kH_2O$  и выразим молярную массу **X** через  $k$ :  $M(X) = \frac{M(5k \cdot M(O))}{w(O)} - M(NO_3^-) - M(H_2O) \cdot 2 = 50,67k \text{ г/моль}$ . Переберем возможные варианты значений  $k$ :

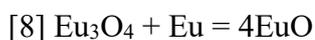
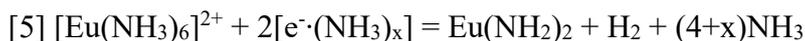
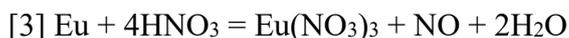
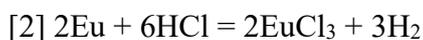
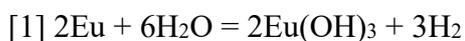
k	1	2	3	4	5
M(X)	50,7	101,4	152,1	202,8	253,5
Me	V	Ru	<b>Eu</b>		~ Es

С учетом того, что по условию задачи **X** – реакционноспособный металл, из предложенного списка подходит только европий (ванадий не образует устойчивых соединений в степени окисления +1, а рутений достаточно инертный металл). Таким образом **X** – **Eu**. На это также указывает загадка про потерянный евро (€) из эпитафа, а также волна 103.2 FM, на которой в Новосибирске вещает радио **Еурога Plus**.

Для большинства лантаноидов характерна степень окисления +3. Так, при растворении в воде будет образовываться гидроксид европия(III) (соединение **A**), а при растворении в соляной и азотной кислотах – хлорид и нитрат европия, соответственно (соединения **B** и **C**). Подобно щелочным и щелочноземельным металлам, европий растворяется в жидком аммиаке с образованием синего раствора, содержащего сольватированные электроны, который постепенно разлагается с образованием амида европия(II) (соединение **D**).

На воздухе европий сгорает с образованием оксида европия(III), восстановлением которого металлическим европием можно последовательно получить смешанный оксид европия(II, III) (соединение **F**) и оксид европия(II) (**G**).

Уравнения реакций:



Вещества:

**X** – Eu

**A** – Eu(OH)<sub>3</sub>

**B** – EuCl<sub>3</sub>

**C** – Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

**D** – Eu(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

**E** – Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

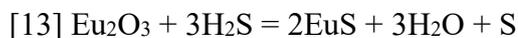
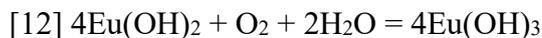
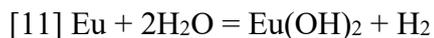
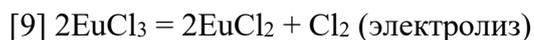
**F** – Eu<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

**G** – EuO

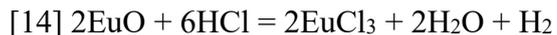
**2.** Как уже отмечалось ранее, основная степень окисления у лантаноидов +3, тем не менее, для ряда металлов есть примеры устойчивых соединений в степенях окисления +2 (Eu, Yb) и +4 (Ce, Tb). Это связано с повышенной устойчивостью электронных конфигураций  $f^0$ ,  $f^7$ ,  $f^{14}$  для образующихся при этом ионов. Таким образом, во второй части задачи речь идет о соединениях европия(II).

Растворение EuO в соляной кислоте позволяет получить дихлорид европия (соединение **H**). При растворении металлического европия в сильнощелочных растворах в инертной атмосфере возможно получить Eu(OH)<sub>2</sub> (соединение **I**). Роль гидроксида натрия в данной реакции сводится к высаливанию гидроксида европия. Eu(OH)<sub>2</sub> – сильное основание, хорошо растворимое в воде, однако высокая восстановительная активность препятствует его использованию в реакциях ионного обмена. На воздухе гидроксид европия(II) окисляется до гидроксида(III). Нагрев оксида европия в среде сероводорода приводит к образованию сульфида европия(II).

Реакции:



Если реакцию [10] проводить при нагревании, то хлорид европия будет сразу окисляться до +3.



Вещества:

**H** – EuCl<sub>2</sub>

**I** – Eu(OH)<sub>2</sub>

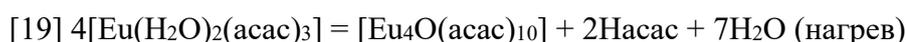
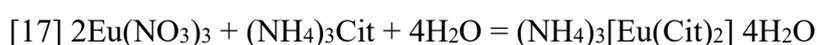
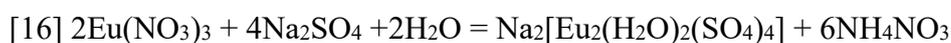
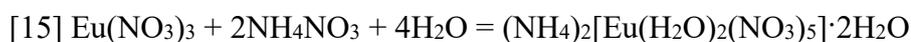
**J** – EuS

**3.** Про вещества **K** и **L** известно, что это двойные соли, которые получают добавлением избытка нитрата или сульфата аммония к раствору нитрата европия(III). Тогда

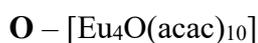
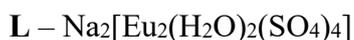
состав **К** можно представить как  $x\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  (по условию вещества **К** – **Н** являются кристаллогидратами). Тогда  $M(x\text{NH}_4\text{NO}_3 + y\text{H}_2\text{O}) = \frac{152}{0,2667} - 152 - 62 \cdot 3 = 232 \text{ г/моль} = 80 \cdot x + 18 \cdot y$ . Предполагая, что  $x$  и  $y$  должны быть целыми числами, небольшим перебором получаем, что  $x = 2$ ,  $y = 4$ . Тогда соединение **К** –  $(\text{NH}_4)_2\text{Eu}(\text{NO}_3)_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , или если быть точным,  $(\text{NH}_4)_2[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Аналогичные рассуждения позволяют установить состав соединения **Л**:  $\text{NaEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  или  $\text{Na}_2[\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_4]$ .

Соединения **М** и **Н** являются комплексными, где в качестве лигандов выступают цитрат или ацетилацетонат анионы. Тогда, с учетом зарядов ионов, соединение **М** –  $\text{Eu}(\text{Cit}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , либо  $(\text{NH}_4)_{3x}[\text{Eu}(\text{Cit})_{1+x}] \cdot y\text{H}_2\text{O}$ . Расчет по массовой доли европия (23,17 %), дает молярную массу соединения 656 г/моль, что соответствует составу  $(\text{NH}_4)_3[\text{Eu}(\text{Cit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Аналогичным образом можно высчитать состав соединения **Н** –  $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{acac})_3]$ . Известно, что при нагревании соединение **Н** подвергается разложению с образованием **О**, для которого известны массовая доля и количество атомов европия в соединении – 4. Тогда молярная масса **О** – 1614 г/моль, за вычетом четырех атомов европия – 1006 г/моль. Молярная масса ацетилацетонат-аниона – 99 г/моль, тогда в состав **О** может входить до 10 фрагментов асac. Оставшиеся 16 г/моль могут соответствовать кислороду. Тогда соединение **О** –  $[\text{Eu}_4\text{O}(\text{acac})_{10}]$ . Добавление к нитрату европия ацетилацетоната натрия в присутствии фенантролина позволяет получить **Р**, где в качестве лигандов могут выступать как ацетилацетонат, так и фенантролин. Тогда **Р** –  $[\text{Eu}(\text{phen})_x(\text{acac})_y]$ , а расчет по массовой доле европия (с учетом сохранения электронейтральности молекулы) дает состав  $[\text{Eu}(\text{phen})(\text{acac})_3]$ .

Реакции:



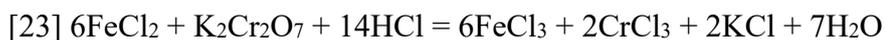
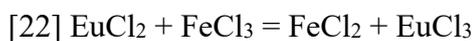
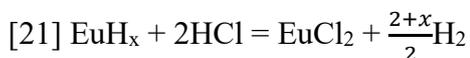
Вещества:



Хелатный эффект – повышенная устойчивость комплексов с полидентантными лигандами (способными координироваться к иону металла несколькими атомами) по сравнению со схожими по структуре монодентантными лигандами.

4. Известно, что при растворении соединения **R** в соляной кислоте был получен раствор хлорида европия(II). При добавлении хлорида железа(III) европий окисляется до степени окисления +3, а железо восстанавливается до хлорида железа(II), который далее оттитровывают дихроматом калия в кислой среде.

Уравнения реакций:



По закону эквивалентов  $(NV)_{\text{EuCl}_2} = (NV)_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ , отсюда  $N(\text{EuCl}_2) = \frac{0,05000 \cdot 19,40}{15,00} = 0,06467 N$ . Поскольку для хлорида европия (II)  $f_{\text{экв}}=1$ , то  $C(\text{EuCl}_2) = 0,06467 M$ . Количество вещества  $\text{EuCl}_2$ , как и  $\text{EuH}_x$ :  $\nu = C \cdot V = 0,06467 \cdot 0,1000 = 0,006467$  моль, тогда  $M(\mathbf{R}) = \frac{m(\text{EuH}_x)}{\nu(\text{EuH}_x)} = \frac{1,000}{0,006467} = 154,63$  г/моль, отсюда  $x = 154,63 - 151,96 = 2,67 \approx 2,7$ . Тогда состав соединения **R** –  $\text{EuH}_{2,7}$ .



5. Это загадка с изначально неправильным рассуждением, призванным вас запутать. На самом деле правильное рассуждение следующее: официант вернул друзьям 5€, из них 3€ они забрали себе, а 2€ оставили в качестве чаевых официанту. Таким образом из исходных 30€: 25€ ушло на оплату счета, 2€ остались у официанта (в сумме 27€, которые были потрачены) и 3€ вернулись друзьям.

1.	Определение элемента <b>X</b> – 1 б. Определение веществ <b>A–G</b> по 1 б. Уравнения реакций 1-8 по 1 б.	$1 + 1 \cdot 7 + 1 \cdot 8 = 16$ баллов
2.	Определение веществ <b>H–J</b> по 1 б. Уравнения реакций 9-14 по 1 б. Обоснование $\text{CO} = +2 -1$ б. Указание на другие металлы –1 б.	$1 \cdot 3 + 1 \cdot 6 + 1 + 1 = 11$ баллов
3.	Определение веществ <b>K–P</b> по 1 б. Уравнения реакций 15-20 по 1 б. Определение хелатного эффекта –1 б.	$1 \cdot 6 + 1 \cdot 6 + 1 = 13$ баллов
4.	Определение состава <b>R</b> – 1 б. Уравнения реакций 21-23 по 1 б.	$1 + 1 \cdot 3 = 4$ балла
5.	Ответ на загадку	1 балл
	<b>ИТОГО:</b>	45 баллов

#### Решение 4 задачи (Гаркуль И.А.)

1. (Свинец) но не (свинец). Название молибдена происходит от древнегреческого и означает «свинец». Своим названием молибден обязан минералу молибдениту ( $\text{MoS}_2$ ), который по внешнему виду похож на свинцовый блеск ( $\text{PbS}$ ).

2.

A – Mo

B –  $\text{MoO}_3$

C –  $\text{MoCl}_5$

D –  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$

E –  $\text{Na}_2[\text{Mo}(\text{CO})_5]$

F –  $\text{Na}_2[\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}]$

G –  $[\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4]$

H –  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$

I –  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$

J –  $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$

K –  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}(\text{O}_2)_4]$

L –  $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5]$

M –  $\text{H}_3[\text{MoCl}_6]$

N – молибденовая синь, подходит любая оксидная фаза с молибденом в степенях окисления +5 и +6 одновременно (начиная с  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$  и заканчивая  $(\text{NH}_4)_{26}\text{Mo}_{142}\text{O}_{418}(\text{H}_2\text{O})_{58}(\text{OH})_{14}$ )

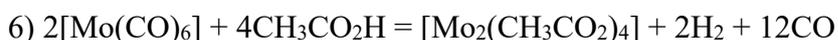
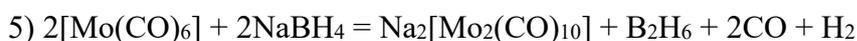
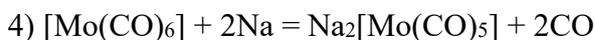
O –  $\text{MoS}_3$

P –  $\text{Na}_2\text{MoS}_4$

R –  $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]$

S –  $[\text{Mo}_2(\text{CO})_6\text{Cp}_2]$  или  $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}-\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]$

3.



- 7)  $7\text{MoO}_3 + 6\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$
- 8)  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} + 8\text{NH}_3 + 4\text{H}_2\text{O} = 7(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$
- 9)  $4(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + 32\text{KCN} + \text{KBH}_4 + 25\text{AcOH} = 4\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8] + \text{H}_3\text{BO}_3 + 13\text{H}_2\text{O} + 17\text{AcOK} + 8\text{AcONH}_4$
- 10)  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}_2 = (\text{NH}_4)_2[\text{Mo}(\text{O}_2)_4] + 4\text{H}_2\text{O}$
- 11)  $2(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} + 68\text{HCl} + 16\text{NH}_4\text{I} = 14(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5] + 7\text{I}_2 + 34\text{H}_2\text{O} + 2\text{HI}$
- 12)  $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5] + \text{Zn} + 5\text{HCl} = \text{H}_3[\text{MoCl}_6] + \text{ZnCl}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$
- 13)  $5(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} + 37\text{H}_2\text{S} = 7\text{Mo}_5\text{O}_{14} + 7\text{S} + 30\text{NH}_4\text{HS} + 22\text{H}_2\text{O}$
- 14)  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + 3\text{Na}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{MoS}_3 + 2\text{NH}_3 + 6\text{NaOH}$
- 15)  $\text{MoS}_3 + \text{Na}_2\text{S} = \text{Na}_2\text{MoS}_4$
- 16)  $[\text{Mo}(\text{CO})_6] + \text{NaCp} = \text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}] + 3\text{CO}$
- 17)  $2\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}] + \text{I}_2 = [\text{Mo}_2(\text{CO})_6\text{Cp}_2] + 2\text{NaI}$

4. В соединении  $[\text{Cr}_2(\text{AcO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  кратность связи равна 4, что многими ошибочно воспринимается как результат правила 18 электронов: « $\text{Cr}^{2+}$ » + 4« $\text{AcO}^-$ » + 2« $\text{H}_2\text{O}$ » + « $\text{Cr}-\text{Cr}$ » =  $(4 + 4 \cdot 2 + 2 \cdot 2 + 4 = 18)$

Если рассмотреть аналогичное соединение с молибденом  $[\text{Mo}_2(\text{AcO})_4]$ , не содержащее координированную воду, то кратность связи также будет равна 4, хотя расчет из правила 18 электронов даст другой ответ « $\text{Mo}^{2+}$ » + 4« $\text{AcO}^-$ » + « $\text{Mo}-\text{Mo}$ »  $(4 + 4 \cdot 2 + 4 = 16)$

Правило 18 электронов отлично работает с карбонильными комплексами (ибо CO является сильным  $\pi$ -акцептором), но не является панацеей для всего подряд. В случае с несколькими мостиковыми лигандами между двумя центральными атомами необходимо смотреть на положение лигандов, в заторможенной ли они конформации или в заслоненной. В ацетатных комплексах лиганды расположены в заторможенной конформации, что приводит к расщеплению орбиталей по типу 4 связывающих и 4 разрыхляющих. Два иона  $\text{Mo}^{2+}$  дают 8 электронов, которые располагаются на связывающих орбиталях, что приводит к кратности связи, равной 4. Аналогичная ситуация у комплекса хрома  $[\text{Cr}_2(\text{AcO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

Менее душное решение: молибден и хром являются электронными аналогами, поэтому заполнение электронов на орбиталях будет одинаковое, как и кратность связи.

1.	Ребус и объяснение по 1 б.	<i>1·2 = 2 балла</i>
2.	Формулы веществ А–S по 1 б.	<i>1·18 = 18 баллов</i>
3.	Уравнения реакция 1-17 по 1 б.	<i>17 баллов</i>
4.	Кратность связи 2 б.	<i>2 балла</i>
	<b>ИТОГО:</b>	<b>39 баллов</b>

### Решение 5 задачи (Демаков П.А.)

**а)** Al, Ga. Основная зацепка, почему иттрий (электронный аналог скандия и его сосед по группе длиннопериодной ПСХЭ) уходит мимо – основность иттрия и амфотерность скандия. Например, из курса хорошо известно, что  $Y(OH)_3$ , как и гидроксиды остальных лантаноидов(III), не растворяется в щелочах, в отличие от  $Sc(OH)_3$ . Намного ближе к скандию по химическим свойствам его соседи по группе короткопериодной ПСХЭ – алюминий и галлий. Сходства помимо амфотерности – исключительно стабильная степень окисления +3, сходные координационные числа (преимущественно 6) => полностью аналогичное поведение в подавляющем большинстве «типовых» реакций.

**б)** Zr, Hf. Основная зацепка, почему церий (сосед тория по группе длиннопериодной ПСХЭ) не подходит – наличие двух устойчивых степеней окисления (+3 и +4) у церия и единственная устойчивая (+4) у тория. Например, из курса хорошо известны такие соединения, как  $CeO_2$  и  $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$ , проявляющие выраженные окислительные свойства. В то же время, в степени окисления +3 церий ведёт себя как обычный лантаноид (за исключением возможности его окисления, особенно в щелочной среде). Зато цирконий и гафний очень похожи на торий по наличию 4 валентных электронов, исключительно устойчивой степени окисления +4, типичным координационным числам (6 и выше), «амфотерности с уклоном в основность» => опять же полностью аналогичному поведению соединений в большинстве «типовых» реакций.

1.	Два металла, похожие на скандий, по 1 б.	2 балла
2.	Два металла, похожие на торий, по 1 б.	2 балла
3.	Объяснение (а) и (б) по 1 баллу	$1 \cdot 2 = 2$ балла
	<b>ИТОГО:</b>	6 баллов