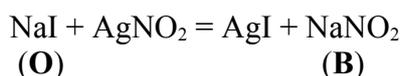
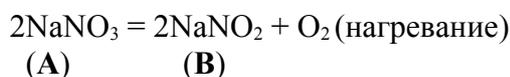
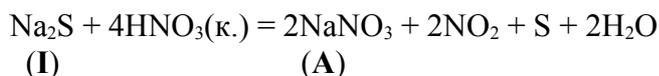
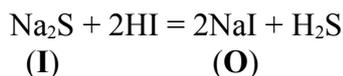
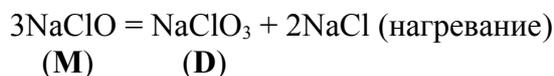
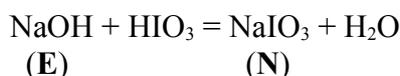
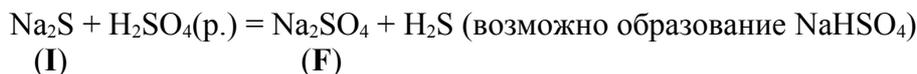
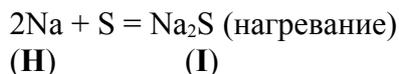
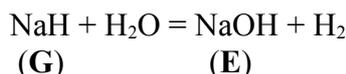
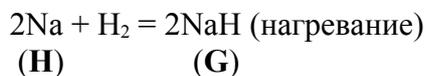
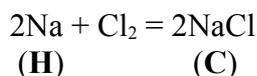
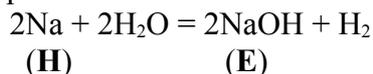


РЕШЕНИЯ И ОТВЕТЫ

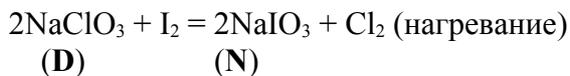
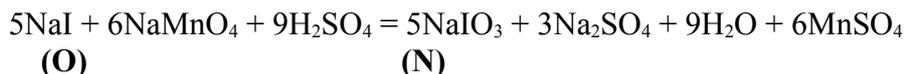
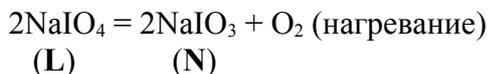
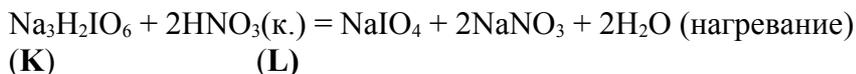
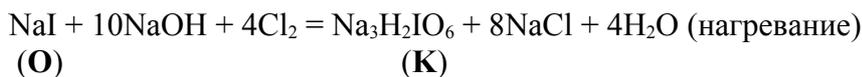
Раздел 1. Неорганическая химия

Задание 1-1.

Поскольку вещество Н является простым соединением с металлическим блеском, возможно это металл. При реакции Н с водой выделяется легкий горючий газ с плотностью 0.089 г/л (при н.у.). Найдем молярную массу этого газа $0,089 \cdot 22,4 = 2$ г/моль, следовательно, это водород. Отсюда следует, что этот металл является активным (щелочной или щелочно-земельный). Найдем молярную массу металла. Так как при реакции активного металла с водой выделяется водород и образуется щелочь, следовательно $0,575 = M(X)/(M(X)+16+1)$, отсюда находим $X=23$ г/моль, т.е. натрий.



РЕШЕНИЯ И ОТВЕТЫ



Примечание: Жюри приносит извинения за то, что в условии задания содержание натрия в соединении **E** (NaOH) было приведено неверное (34,02 вместо 57,48 %). Тем не менее, задача вполне могла быть решена без использования этой цифры, что и продемонстрировали практически все участники Олимпиады.

Задание 1-2.

Поскольку суммарный анализ соединений **A** и **E** заметно не достигает 100 %, разумнее начинать решение с расчета брутто-составов **B** и **D**.

Для **B** отношение $\text{Me} : \text{Cl} : \text{N} : \text{H} = 43,92/\text{M} : 47,91/35,5 : 6,31/14 : 1,8/1 = 43,92/\text{M} : 1,35 : 0,45 : 1,8 = 97,6/\text{M} : 3 : 1 : 4$, т.е. брутто-формула соединения $\text{Me}(\text{NH}_4\text{Cl}_3)_n$, а эквивалент металла (из баланса степеней окисления) равен $97,6/2 = 48,8$.

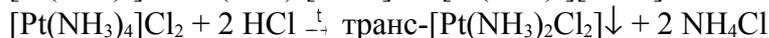
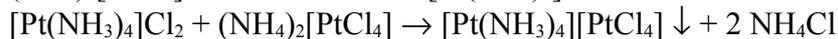
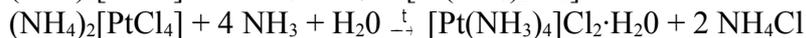
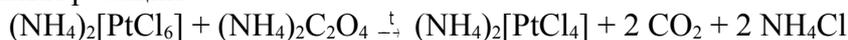
Для **D** отношение $\text{Me} :$

$\text{Cl} : \text{N} : \text{H} = 65/\text{M} : 23,67/35,5 : 9,33/14 : 2/1 = 65/\text{M} : 0,67 : 0,67 : 2 = 97,5/\text{M} : 1 : 1 : 3$, т.е. брутто-формула соединения $\text{Me}(\text{NH}_3\text{Cl})_n$, а эквивалент металла равен 97,5. Технеций в степени окисления +1 - нереально, $n=3$ уже не бывает, а вот платина (в степени окисления +2 для **D** и +4 для **B**) подходит идеально.

Таким образом, **B** - $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$, **D** - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.

Пользуясь результатами анализа для **E**, получаем состав $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{Y}_n$, причем эквивалент Y равен 8, т.е. это - кислород, а **E** - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Аналогично получаем состав **A** - $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Восстановление Pt(IV) до Pt(II), очевидно, происходит в реакции с оксалатом аммония. Уравнения описанных реакций:



A - $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, **B** - $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$, **C** - $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_4]$,

D - цис- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ - соль Пейроне,

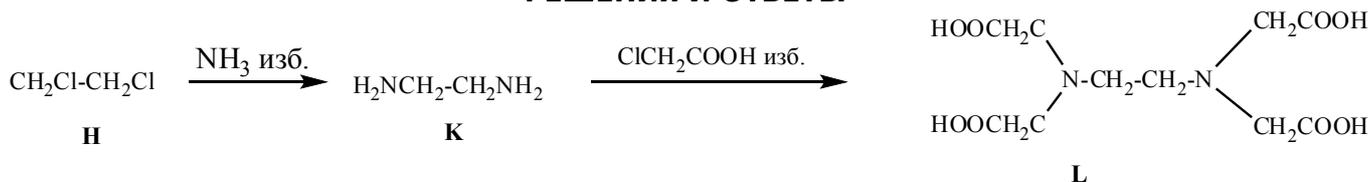
E - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - хлорид 1-го основания Рейзе,

F - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_6]$ - зеленая соль Магнуса,

G - транс- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ - хлорид 2-го основания Рейзе.

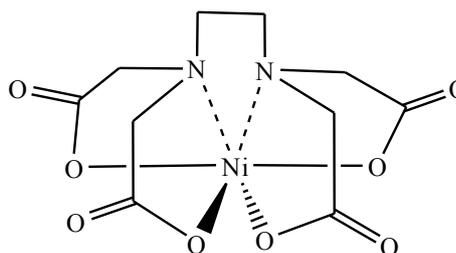
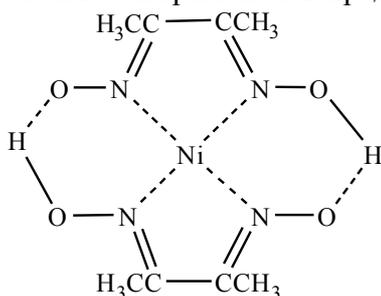
Согласно методике, вещество **A** синтезируют растворением металла в смеси соляной и азотной кислот при нагревании (азотную кислоту добавляют небольшими порциями), после чего раствор

РЕШЕНИЯ И ОТВЕТЫ



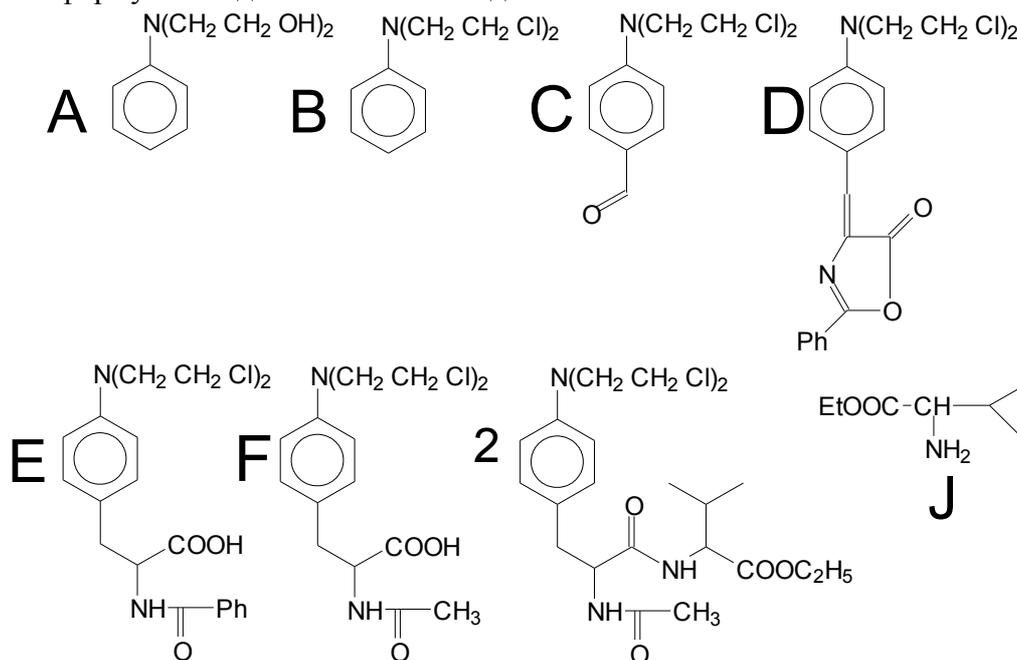
2.-3 Диметилглиоксим – известный аналитический реагент, использующийся для качественного и количественного определения **никеля** в растворе. Этот реагент сегодня известен под названием «реагент Чугаева», названный по фамилии известного русского химика, специалиста в области координационной химии Льва Александровича Чугаева.

Структурные формулы комплексных частиц, образующихся при взаимодействии солей никеля с диметилглиоксимом и трилоном Б представлены ниже.



Задание 2-2.

1. Структурные формулы соединений **A-J** и соединения **2**:



2. Идея применения аминокислот при создании противоопухолевых препаратов основывается на их способности проникать через мембраны раковых клеток в несколько раз быстрее, чем через мембраны нормальных клеток. В данном случае фрагменты аминокислот выполняют **транспортные функции** для канцеролитических группировок и обеспечивают избирательное накопление вещества в опухолевой ткани.

3. Одной из причин различной физиологической активности стереоизомеров лекарственных препаратов являются различия в их проникновении в организм. Эти различия могут быть связаны как с особенностями строения и свойствами биологических мембран, которые сами построены из оптически активного, асимметрического материала, так и с наличием в мембранах специальных систем, осуществляющих перенос метаболитов через мембраны. Известны стереоспецифические транспортные мембранные системы, при действии которых концентрация L-аминокислот внутри

РЕШЕНИЯ И ОТВЕТЫ

клеток повышается примерно в 500 раз по сравнению с окружающей средой. **D-аминокислоты этими системами не транспортируются.** Левовращающая форма сарколизина активна при лечении некоторых видов опухолей, правовращающая неактивна, поскольку благодаря аминокислотной природе (препарат является производным фенилаланина) **L-сарколизин проникает через мембраны с помощью систем активного транспорта L-аминокислот в отличие от D-сарколизина.**

Раздел 3. Физическая химия

Задание 3-1.

1. Для приготовления охлаждающих смесей можно использовать лишь те соли, $\Delta_{\text{раств.}}H^\circ > 0$ (т.е., затрачивается тепло на их растворение). Такие соли (из перечисленных в таблице): NaCl – +4,3 кДж/моль, NH_4NO_3 – +25,6 кДж/моль, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – +18,1 кДж/моль. Наиболее эффективной солью для приготовления охлаждающей смеси является нитрат аммония, т.к. при растворении его в воде (при растворении других солей в тех же условиях и количествах) наблюдается наибольшее поглощение тепла.

2. Количество нитрата аммония $\nu = 1,25$ моль. При растворении 100 г NH_4NO_3 поглотится $\Delta_{\text{раств.}}H = 25,6 \cdot 1,25 = 32$ кДж. Масса раствора 1100 г.

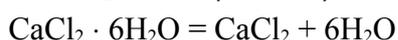
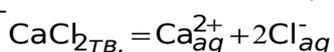
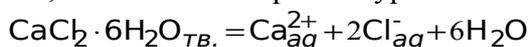
$$\Delta T = \frac{\Delta_{\text{раств.}}H}{m_{\text{рас-ра}}c} = \frac{32 \cdot 10^3}{1100 \cdot 4,2} \approx 7 \text{ }^\circ\text{C}.$$

3. Самопроизвольно процесс протекает при отрицательных значениях разности энергий Гиббса, т.е. $\Delta_r G^\circ < 0$. Величину $\Delta_r G^\circ$ можно выразить через величины $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$: $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$. Поскольку для солей с эндотермическим эффектом растворения величина $\Delta_{\text{раств.}}H^\circ > 0$, следовательно, чтобы процесс растворения был самопроизвольным изменение энтропии должно быть положительным. Действительно, при растворении в воде солей высокоупорядоченная структура кристалла переходит в малоупорядоченный набор гидратированных катионов и анионов в растворе, что сопровождается сильным увеличением энтропии. Именно энтропийный фактор способствует самопроизвольному растворению таких солей в воде.

4. Процесс растворения соли условно можно представить в две стадии: разрушение кристалла на ионы, сопровождающееся поглощением теплоты, равной энергии (энтальпии в первом приближении) кристаллической решетки $\Delta_{\text{кр.реш.}}H^\circ$ и гидратация образовавшихся ионов, в результате которой выделяется теплота $\Delta_{\text{гидр.}}H^\circ$. Тепловой эффект растворения соли ($\Delta_{\text{раств.}}H^\circ$) равен алгебраической сумме этих величин $\Delta_{\text{раств.}}H^\circ = \Delta_{\text{гидр.}}H^\circ + \Delta_{\text{кр.реш.}}H^\circ$.

5. Энергия гидратации сильно зависит от того, сколько молекул воды участвует в этом процессе, причем наибольший вклад имеют первые молекулы воды (вспомните, например, что при приготовлении раствора серной кислоты из концентрированной H_2SO_4 происходит очень сильный разогрев, а при разбавлении слабых растворов H_2SO_4 выделяется намного меньше тепла). Кристаллы безводного CaCl_2 не содержат молекул воды, поэтому при растворении этой соли энергия гидратации выделится в полном объеме. В результате энергия гидратации по абсолютной величине больше энергии кристаллической решетки, а суммарный процесс экзотермический. В гексагидрате процесс гидратации частично уже прошел при его образовании. При растворении $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ энергия гидратации по абсолютной величине уже меньше энергии кристаллической решетки, что приводит к поглощению тепла при растворении.

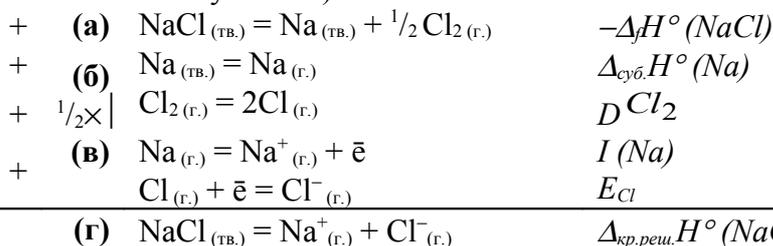
6. Запишем уравнения процессов растворения безводной соли и ее гексагидрата. Применяя закон Гесса, вычитаем из верхнего уравнения нижнее:



РЕШЕНИЯ И ОТВЕТЫ

$$\Delta_{\text{дегидр.}}H^\circ = \Delta_{\text{раств.}}H^\circ(\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) - \Delta_{\text{раств.}}H^\circ(\text{CaCl}_2) = 18,1 - (-82,9) = 101,0 \text{ кДж/моль}$$

7. Запишем процессы, лежащие в основе цикла Борна-Габера (в соответствии с пунктами а–г, перечисленными в условии):



$$\Delta_{\text{кр.реш.}}H^\circ(\text{NaCl}) = -\Delta_f H^\circ(\text{NaCl}) + \Delta_{\text{суб.}}H^\circ(\text{Na}) + \frac{1}{2} D \text{Cl}_2 + I(\text{Na}) + E_{\text{Cl}} =$$

$$= -(-411) + 109 + 122 + 495 + (-349) = 788 \text{ кДж/моль}$$

Рассуждая аналогично для хлорида кальция, получим:

$$\Delta_{\text{кр.реш.}}H^\circ(\text{CaCl}_2) = -\Delta_f H^\circ(\text{CaCl}_2) + \Delta_{\text{суб.}}H^\circ(\text{Ca}) + D \text{Cl}_2 + I(\text{Ca}) + 2E_{\text{Cl}} =$$

$$= -(-795) + 193 + 244 + 1735 + 2 \cdot (-349) = 2269 \text{ кДж/моль.}$$

8. Используя выражение из пункта 4, получим $\Delta_{\text{дегидр.}}H^\circ = \Delta_{\text{раств.}}H^\circ - \Delta_{\text{кр.реш.}}H^\circ$.

$$\Delta_{\text{дегидр.}}H^\circ(\text{NaCl}) = 4,3 - 788 = -783,7 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta_{\text{дегидр.}}H^\circ(\text{CaCl}_2) = -82,9 - 2269 = -2351,9 \text{ кДж/моль.}$$

Задание 3-2.

1. X – элементарорганическое соединение. Найдем соотношение углерода и водорода в X:

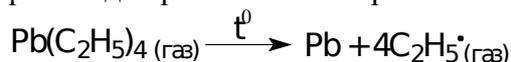
$$\text{C} : \text{H} = \frac{29,72}{12} : \frac{6,19}{1} = 1 : 2,5 = 2 : 5$$

Таким образом, формулу X можно записать в виде $\text{M}(\text{C}_2\text{H}_5)_n$. Обозначив атомную массу металла M за m, составим уравнение и решим его:

$$\frac{m}{m + 29n} = 0,641 \Rightarrow m = 51,8n$$

Единственным разумным вариантом является $m = 207,4$ а.е.м. при $n = 4$ – свинец. Следовательно, X – тетраэтилсвинец – $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$.

2. В описанном эксперименте происходит разложение тетраэтилсвинца по уравнению:



В результате реакции разлагается 10 % тетраэтилсвинца, следовательно, объем газовой смеси увеличится в $1 + (4 \cdot 0,1 \cdot 0,1 - 0,1 \cdot 0,1) = 1,03$ раза, и ее скорость движения между зеркалами тоже возрастет в 1,03 раза. Учитывая, что смесь, попадая в трубку, еще и нагревается с -25°C (248 K) до 50°C (323 K), вычислим скорость ее движения в трубке:

$$V = \frac{2501,03 \cdot 323}{248} \approx 335 \text{ мл/с}$$

Найдем линейную скорость передвижения газа $U = v / s$, где s – площадь сечения трубки:

$$s = \frac{\pi \cdot d^2}{4} \Rightarrow U = \frac{V \cdot 4}{\pi \cdot d^2} = \frac{335 \cdot 4}{3,140,5^2} \approx 1707 \text{ см/с} \approx 17,07 \text{ м/с}$$

Тогда время, которое должен прожить радикал в условиях опыта Ф. Панета составляет:

$$\tau = \frac{L}{U} = \frac{30}{1707} \approx 0,0176$$

3. Объем тетраэтилсвинца (φ), который пройдет за 1 ч (3600 с) через установку Панета равен: φ = $250 \cdot 0,1 \cdot 3600 = 90000$ мл = 90 л. Количество его составит:

РЕШЕНИЯ И ОТВЕТЫ

$$\nu(\text{Pb}(\text{GH}_5)_4) = \frac{\rho \cdot \varphi}{R \cdot T} = \frac{6,58 \cdot 10^{-3} \cdot 90}{0,082248} \approx 2,9110^{-2} \text{ моль}$$

Учитывая, что степень разложения $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 - 10\%$, найдем количество образовавшегося свинца и его массу: $\nu(\text{Pb}) = 2,9110^{-2} \cdot 0,1 = 2,9110^{-3}$ моль; $m(\text{Pb}) = 0,603$ г.

Сурьмяное зеркало растворяется за счет протекания реакции: $\text{Sb} + 3\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \rightarrow \text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$.

Количество этильных радикалов, реагирующих с сурьмяным зеркалом равно:

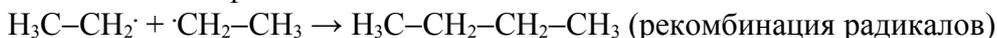
$\nu(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot) = 2,9110^{-3} \cdot 4 \cdot 0,1 = 1,16 \cdot 10^{-3}$ моль, а количество растворенной сурьмы составит в три раза меньше: $\nu(\text{Sb}) = 1,16 \cdot 10^{-3} / 3 = 3,87 \cdot 10^{-4}$ моль. Тогда масса растворенной сурьмы $m(\text{Sb}) = 0,047$ г. Следовательно, изменение массы: $\Delta m = 0,603 - 0,047 = 0,556$ г.

4. Пусть τ_1 – время, которое должен прожить радикал в трубке диаметром 15 мм. Тогда:

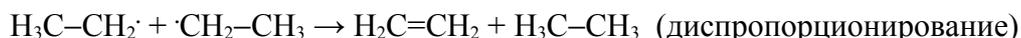
$$\frac{\tau_1}{\tau} = \frac{L/U_1}{L/U_2} = \frac{U_2}{U_1} = \frac{4 \cdot V/\pi \cdot d_2^2}{4 \cdot V/\pi \cdot d_1^2} = \frac{d_1^2}{d_2^2} = \frac{2,25}{0,25} = 9$$

Следовательно, время τ_1 в 9 раз больше τ .

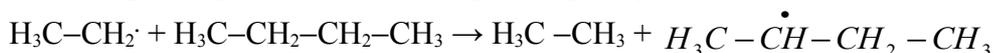
5. Уравнения наиболее вероятных реакций, в результате которых образующиеся свободные радикалы исчезают из газовой фазы:



В действительности эта реакция более сложна. Рекомбинация не может происходить в результате бимолекулярного столкновения, т.к. энергия обоих радикалов равна или больше, чем энергия, необходимая для разрыва молекулы димера на два исходных свободных радикала. Рекомбинация двух радикалов возможна только вследствие тримолекулярного столкновения с молекулой инертного газа или стенкой трубки – M, поглощающей большую часть энергии рекомбинации: $M + \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2 \cdot + \cdot\text{CH}_2-\text{CH}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 + M^$*



Кроме того, возможен перенос радикального центра, например:



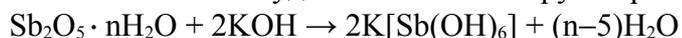
Гибель образующихся радикалов происходит преимущественно на стенках трубки.

6. Жидкость Y могла состоять из триэтилсурьмы и непрореагировавших остатков тетраэтилсвинца. Бутан, этилен или этан при таком низком давлении будут находиться в газообразном состоянии.

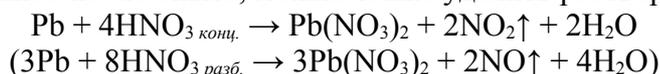
7. Удалить оставшееся сурьмяное зеркало можно, например, кипячением трубки с концентрированной азотной кислотой:



Белый налет сурьмяной кислоты можно легко удалить со стенок трубки раствором KOH:



Свинцовое зеркало, полученное после опыта, можно также удалить растворением в HNO_3 :



8. Наиболее современным и удобным методом детектирования частиц с неспаренными электронами на сегодняшний день является **спектроскопия электронного парамагнитного резонанса** (ЭПР). Явление ЭПР было открыто Е. К. Завойским в Казани в 1944 г, и с тех пор начались разработки по использованию этого явления в химических приложениях. Детектирование радикалов чаще всего используется для установления механизмов радикальных реакций.