

ТЕКСТЫ ОЛИМПИАДНЫХ ЗАДАНИЙ
ВСЕРОССИЙСКОЙ ОЛИМПИАДЫ ПО ХИМИИ

Москва 2018

Оглавление

Задания первого теоретического тура	4
Девятый класс	4
Задача 9-1	4
Задача 9-2	4
Задача 9-3	5
Задача 9-4	6
Задача 9-5	7
Десятый класс	9
Задача 10-1	9
Задача 10-2	10
Задача 10-3	11
Задача 10-4	12
Задача 10-5	13
Одиннадцатый класс	15
Задача 11-1	15
Задача 11-2	16
Задача 11-3	18
Задача 11-4	19
Задача 11-5	20
Задания первого теоретического тура	22
Неорганическая химия	23
Задача 1 (для 9 класса).....	23
Задача 2 (для 9 класса).....	24

Задача 3 (для 9 и 10 классов)	25
Задача 4 (для 9 и 10 классов)	26
Задача 5 (для 9 и 10 классов)	27
Задача 6 (для 9, 10 и 11 классов).....	29
Задача 7 (для 9, 10 и 11 классов).....	32
Задача 8 (для 9, 10 и 11 классов).....	34
Органическая химия	36
Задача 1	36
Задача 2	37
Задача 3	39
Химия и Жизнь	41
Задача 1	41
Задача 2	42
Физическая химия	45
Задача 1 (для 9 и 10 классов)	45
Задача 2 (для 9, 10 и 11 классов).....	46
Задача 3 (для 9, 10 и 11 классов).....	48
Задача 4 (для 9, 10 и 11 классов).....	50
<i>Задания практического тура</i>	53
Девятый класс	53
Десятый класс	57
Одиннадцатый класс	60
<i>Таблица ионных радиусов, Å</i>	64

Задания первого теоретического тура

Девятый класс

Задача 9-1

«Когда разложение протекает не до конца»

Неорганическая соль **X**, присутствующая на полках большинства химических лабораторий, хорошо растворима в воде. В первой серии опытов навеску 0.5000 г соли **X** растворили в воде, раствор разделили на две равные части, к одной из частей прилили избыток раствора AgNO_3 (*р-ция 1*), к другой – избыток $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (*р-ция 2*). Выпавшие осадки взвесили, по отдельности прибавили к растворам хлорной кислоты, в каждом случае наблюдали выделение газа и полное растворение осадка (*р-ции 3 и 4*).

Массы осадков после обработки половины навески соответствующими реагентами

Реагенты	AgNO_3	HClO_4	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	HClO_4
Серия опытов 1	0.5873 г	нет осадка	0.4306 г	нет осадка
Серия опытов 2	m_1	0.0836 г	m_2	0.2358 г

Во второй серии опытов соль **X** массой 0.5000 г пред растворением в воде прокалили без доступа воздуха (*р-ция 5*), в результате прокаливания масса твердой навески не изменилась. Последующие процедуры не отличались от первой серии опытов (*р-ции 6 и 7*), однако при растворении в хлорной кислоте оба осадка растворились лишь частично. Массы соответствующих осадков представлены в таблице.

1. Определите формулу соли **X** и составьте полные уравнения всех проведенных реакций (*1–7*).
2. Вычислите степень разложения вещества **X** при прокаливании.
3. Установите массы осадков m_1 и m_2 в таблице.

Задача 9-2

Элементы **X** и **Y** находятся в одной группе периодической системы элементов Д. И. Менделеева. При взаимодействии простых веществ **X₂** и **Y₂** в различных условиях образуется ряд соединений: **A**, **B**, **B**.

В таблице приведены некоторые свойства этих соединений:

	X₂	Y₂	A	Б	В
$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	-219.7	-101,0	-155.6	-76.3	-103
$T_{кип}, ^\circ\text{C}$	-188.1	-34,6	-100	11.8	-13.1
Плотность жидкости, г/мл	1.51	1.56	1.62	1.83	1.90
$\omega(\text{Y}), \%$			65.11	38.35	27.18

- 1) Вещество **A** образуется при нагревании до 220 °С смеси газообразных простых веществ, взятых в стехиометрическом соотношении.
- 2) Поток газов **X₂** и **Y₂** со скоростью 1.2 л/час и 0.8 л/час (объем измеряли при -34 °С и 1 атм.) пропускают через разогретую до 250 °С печку, затем смесь последовательно проходит через ловушки, охлажденные до -70 °С, -150 °С и -196 °С. За 8 часов в ходе реакции в первой ловушке конденсируется 4.5 мл жидкости, во второй – 19.0 мл, в третью ловушку до начала реакции конденсируют «жидкий воздух».
- 3) Вещество **В** получают, нагревая смесь **Б** и **X₂** в мольном отношении 1 : 10 до 200 °С под давлением 100 атм.

Вопросы:

1. Определите вещества **X₂**, **Y₂**, **A**, **Б** и **В**. Ответ обоснуйте.
2. Какие вещества конденсируются в первой и второй ловушках?
3. Какое вещество конденсируется в третьей ловушке? Рассчитайте его массу. С каким из компонентов «жидкого воздуха» оно может реагировать? Напишите хотя бы одно уравнение реакции.
4. Как очистить вещество **В** от избытка **X₂**?
5. Напишите уравнения реакций **A**, **Б** и **В** с холодным раствором NaOH.

Задача 9-3

«Превращение под давлением»

Вещество **X** впервые получено в 2013 году под давлением $1.5 \cdot 10^5$ атмосфер и при температуре около 2000 °С путем нагревания стехиометрической смеси простых веществ **A** и **В** (*p-ция* 1), элементов главных подгрупп. До недавнего времени были известны лишь два вещества **Y** и **Z**, имеющие такой же качественный состав. При взаимодействии веществ **X**, **Y** и **Z** с водой образуется нерастворимое в воде и щелочах вещество, а также выделяются газы **X₁**, **Y₁** и

Z_1 , соответственно (*р-ции* 2 – 4):

Продукт гидролиза	X_1	Y_1	Z_1
ρ , г/л (н. у.)	0.714	1.161	1.786

Дополнительная информация:

1) Химические связи **A–B** в структуре каждого из веществ равноценны, атомы элемента **A** сохраняют степень окисления при гидролизе, переходя в состав соответствующего газообразного продукта.

2) В составе одного из веществ (**X**, **Y** или **Z**) массовые доли элементов равны.

3) **Y** получают нагреванием **B** с Y_1 (*р-ция* 5); **Z** получают нагреванием **B** с бинарным веществом Z_2 , содержащим 16.67 % водорода (*р-ция* 6); **Y** разлагается выше 580 °C с образованием **Z** (*р-ция* 7).

Вопросы:

1. Определите элемент **A** и состав газообразных соединений X_1 , Y_1 , Z_1 и жидкости Z_2 . Изобразите структурные формулы веществ X_1 , Y_1 и Z_1 с учетом данных условия.

2. Определите **B**, **X**, **Y** и **Z**. Составьте полные уравнения всех упомянутых реакций (1 – 7).

3. Составьте уравнения взаимодействия веществ **X**, **Y** и **Z** с серной кислотой (*р-ции* 8 – 10). Рассчитайте массовую долю H_2SO_4 в растворе, полученном в результате взаимодействия 1.00 г **Y** с 41.3 г 10 %-ной серной кислоты.

Задача 9-4

Для получения веществ X_3 и X_4 в лаборатории использовали вещества **X**, X_1 и X_2 , а также газ **Y** и аргон. Проведены четыре опыта: два (опыт 1 и опыт 3) в атмосфере аргона, а два других (опыт 2 и опыт 4) – в атмосфере горючего газа **Y**. В замкнутый реактор объемом 100 мл загружали вещества, массы которых указаны в таблице, и нагревали реактор до 1000 °C. Все реакции проходят количественно.

№ опыта	масса X, г	масса X ₁ , г	масса X ₂ , г	давление в автоклаве до синтеза, атм*	давление в автоклаве после синтеза, атм*	продукт
1	–	1.00	0.378	1 (Ar)	1 (Ar)	X ₃
2	0.360	1.00	–	17.06 (Y)	14.87 (Y)	X ₃
3	–	1.00	2.27	1 (Ar)	1 (Ar)	X ₄
4	2.162	1.00	-	17.06 (Y)	3.66 (Y)	X ₄

*в скобках приведен газ, которым заполнен реактор. Давление измерено при 25 °С.

Полученные вещества представляют собой бесцветные кристаллы, которые при нагревании на воздухе сгорают, давая пламя кирпично-красного цвета. При растворении 1 г X₃ в избытке раствора серной кислоты выпадает 2.249 г белого осадка X₅, нерастворимого в кислотах, и выделяется 292.6 мл (н. у.) газа Y.

Известно, что в состав веществ X₁ – X₅ входит элемент X, а X₅ встречается в природе в виде минерала. Вещество X₁ используют в качестве осушителя.

Вопросы:

1. Определите неизвестные вещества X, X₁ – X₅ и Y, ответ подтвердите расчетом.
2. Напишите уравнения реакций образования X₃ и X₄ (1 – 4), а также реакции X₃ и X₄ с серной кислотой (5 – 6).
3. Как называется минерал X₅?
4. Какие частицы находятся в узлах кристаллических решеток X₃ и X₄?

Задача 9-5

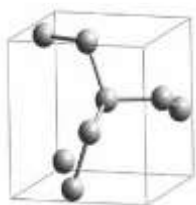
Атомные и молекулярные кристаллы

Газообразное вещество X можно перевести в твердое состояние двумя способами: сильным охлаждением при обычном давлении или сильным сжатием (до 1.5 млн. атм) при высокой температуре (1400 К). В первом случае (вещество А) образуются молекулярные кристаллы, во втором (вещество В) – атомные. У обоих твердых веществ элементарная ячейка имеет форму куба и содержит 4 частицы. Длина ребра ячейки составляет 0.567 нм для А и 0.345 нм для В. Плотность А равна 1.02 г/см³.

В структуре А каждая молекула имеет 12 ближайших соседей, энергия

взаимодействия между соседями составляет 1.1 кДж/моль, а энергия связи в молекуле – 945 кДж/моль. Вещество **В** имеет алмазоподобную структуру (см. рисунок), все химические связи в ней одинаковы и имеют энергию 160 кДж/моль.

Оба твёрдых вещества неустойчивы при обычных давлении и температуре и превращаются в газ **Х**.



Элементарная ячейка вещества **В**

Вопросы:

1. Из каких частиц состоят вещества **А** и **В**? Напишите их формулы, ответ подтвердите расчетом.

2. Определите плотность **В**. Во сколько раз увеличивается объем, если **В** превращается в **Х** при нормальных условиях?

3. Вещество **В** называют «высокоэнергетичным», потому что оно обладает большим запасом энергии, которая выделяется, когда **В** разлагается и превращается в газ **Х**. Сколько энергии можно получить из 1 грамма **В**? А можно ли получить энергию при переходе **А** в **Х**? Кратко объясните.

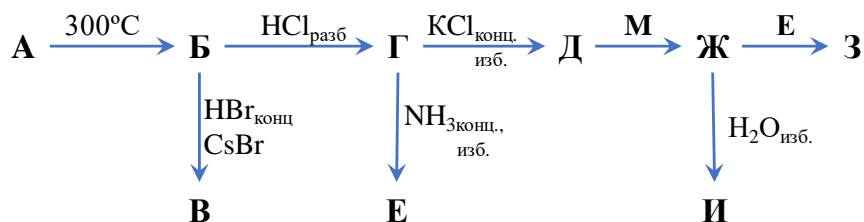
4. Кристаллы **В** можно получить из газа **Х** в более мягких условиях посредством осаждения из плазмы, полученной действием на **Х** радиочастотного излучения. А как получить чистое вещество **Х** из твердого вещества (не **А** и не **В**)? Напишите уравнения не менее 3-х таких реакций.

Дополнительные сведения: $1 \text{ нм} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ см}$.

Десятый класс

Задача 10-1

Не только поделочный камень



Соединение **А** металла **М** часто встречается в природе в виде красивого зеленого минерала, столь любимого П. П. Бажовым. При прокаливании **А** на воздухе (*р-ция 1*) можно получить черный порошок **Б** (масс. доля кислорода 20.11 %), масса которого в 2.78 раз меньше, чем масса исходного **А**.

Б хорошо растворяется в кислотах. Если подействовать на **Б** концентрированной бромоводородной кислотой, то образуется раствор красного цвета. Добавлением к нему стехиометрического количества бромида цезия с последующим медленным испарением воды можно получить красные кристаллы соединения **В**, которые не содержат воду (*р-ция 2*).

При растворении **Б** в разбавленной соляной кислоте образуется голубой раствор вещества **Г** (*р-ция 3*). Если к нему добавить избыток насыщенного раствора хлорида калия, то окраска раствора меняется на яркую светло-зеленую, а из раствора можно выделить того же цвета кристаллогидрат **Д** (масс. доля калия 24.44 %) (*р-ция 4*). Раствор соли **Д** обесцвечивается, если его хранить закрытым над кусочками металла **М**, при этом **Д** переходит в **Ж** (*р-ция 5*). Если раствор **Ж** сильно разбавить водой, выпадут мелкие белые кристаллы вещества **И** (*р-ция 6*), которые медленно окисляются кислородом воздуха, будучи выделенными из раствора.

Действием концентрированного аммиака на раствор **Г** можно получить раствор **Е** интенсивной сине-фиолетовой окраски (*р-ция 7*).

Проводя реакцию концентрированных растворов **Е** и **Ж** при избытке ионов

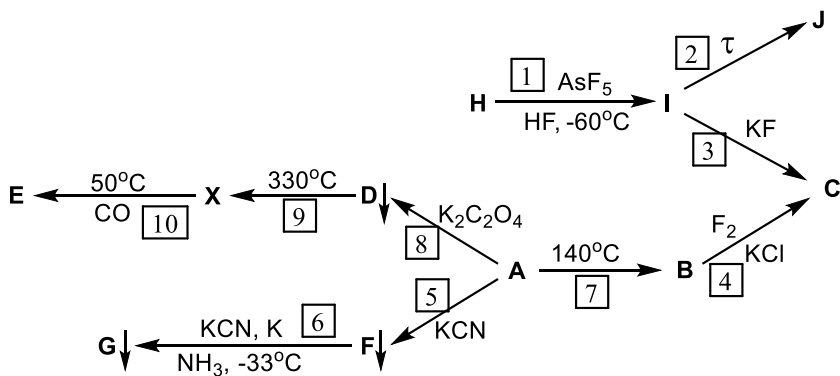
NH_4^+ и Cl^- в инертной атмосфере, получают синие блестящие кристаллы соли **З** (массовая доля $\text{M} = 47.55\%$) (*р-ция 8*), легко окисляющейся на воздухе.

Вопросы к задаче:

1. Расшифруйте все вещества **А – И**. Подтвердите расчётами по приведенным данным. Напишите уравнения всех реакций.
2. Что произойдет при добавлении раствора иодида калия к **Г**? Будет ли содержащий **М** продукт реакции зависеть от концентрации KI ?
3. Нарисуйте структуры анионов **В** и **Д**. С чем связаны значительные различия в окраске этих соединений?

Задача 10-2

Металл **Х** открыт в 18 веке. Однако задолго до этого саксонские горняки хорошо знали руду, которая внешне походила на медную и применялась в стекловарении для окраски стёкол в зеленый цвет. **Х** достаточно малоактивный металл, с помощью него изготавливают реакторы для проведения реакций со фтором и прочими сильными окисляющими фторирующими агентами. На схеме представлен широкий спектр соединений этого металла с разнообразными степенями окисления:



Дополнительно известно, что:

[1] Формульная единица **I** содержит 5 атомов, потеря массы при разложении **I** составляет 14.1 %;

[2] Массовые доли элементов в **H**: $\omega(\text{Xe}) = 42.00\%$; $\omega(\text{F}) = 48.62\%$; $\omega(\text{X}) = 9.38\%$;

[3] Потеря массы при разложении **D** составляет 67.88 %;

[4] Вещество **A** является гексагидратом с $\omega(\text{Cl}) = 29.83\%$;

[5] В соединениях **E**, **G** координационное число металла **X** равно четырём, в **G** $\omega(\text{X}) = 27.31\%$;

[6] В реакции $\text{F} \rightarrow \text{G}$ калий находится в недостатке, а жидкий аммиак – является растворителем.

Вопросы:

- 1) Определите все неизвестные вещества **A – J** и металл **X**, ответ обоснуйте.
- 2) Напишите уравнения всех реакций **1 – 10**.

Задача 10-3

Известный окислитель

Оранжево-красное вещество **A** является сильным окислителем, используемым в аналитических и синтетических целях.

В лаборатории **A** получают по следующей схеме: растворяют **B** (бесцветная соль металла **M**) в воде, к полученному раствору добавляют избыток раствора гидроксида натрия, при этом выпадает осадок вещества **B** (*р-ция 1*). Далее суспензию **B** обрабатывают раствором гипохлорита натрия, при этом цвет осадка изменяется на желтый из-за образования **Г** (*р-ция 2*). Полученный осадок отделяют, промывают водой и растворяют в концентрированной азотной кислоте (*р-ция 3*). Вещество **A** осаждают добавлением нитрата аммония к полученному раствору (*р-ция 4*).

При термическом разложении 1.000 г **A** (*р-ция 5*) образуется 0.314 г **Д**, других твердых продуктов при этом не образуется. Плотность образующейся газовой смеси по водороду составляет 16.96. При пропускании этой смеси через

раствор NaOH (*p-ция* 6) её объем уменьшается в 11 раз.

Д также образуется при термическом разложении Б и Г (*p-ции* 7, 8) на воздухе. При этом для получения 1 г Д необходимо 2.523 г Б или 1.209 г Г.

Д не растворяется в кислотах и щелочах, но в смеси $\text{HNO}_3\text{--H}_2\text{O}_2$ растворяется сравнительно легко (*p-ция* 9) с образованием раствора Б.

Вещество	Б	Д
Массовая доля М, %	32.25	81.41

Вопросы:

1. Определите металл М.
2. Приведите формулы веществ А–Д, ответ обоснуйте, где это возможно подтвердите расчётом.
3. Напишите уравнения реакций 1 – 9. Подтвердите расчетом состав газовой смеси в реакции 5.
4. Приведите структурную формулу аниона А, укажите в его составе центральный атом, а также лиганды и их дентатность (количество связей одного лиганда с центральным атомом).
5. Почему безводный нитрат М (IV) неустойчив при хранении на воздухе? Какие процессы протекают при растворении его в воде?

Задача 10-4

Один из промышленных способов получения углеводорода А заключается в каталитическом дегидрировании (Pt, 500 °С) неразветвленного углеводорода Б с содержанием углерода 84,0 %. Иной способ получения А состоит во взаимодействии углеводорода В с соединением Г в присутствии бромида железа (III). В и Г содержат 7,7 и 2,1 % водорода соответственно, однако при использовании этого метода наряду с А обычно образуются побочные продукты.

Углеводород В является очень слабой кислотой (pK_a 43). Однако в присутствии эквимольной смеси двух оснований $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}^+$ и $трет\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^-\text{K}^+$ В депротонируется; при этом в осадок выпадает соль Д, содержащая 33,6 %

металла **X**. При взаимодействии **D** с углекислым газом с последующим подкислением образуется вещество **E**, обладающее явно выраженными кислотными свойствами.

При комнатной температуре **A** также реагирует с этой смесью оснований, при этом выпадает в осадок соль красного цвета **Ж** с содержанием металла **X** 30,0%. Взаимодействие соли **Ж** в среде углеводорода **A** с неорганической солью **З**, окрашивающей пламя в карминово-красный цвет, дает желтый раствор вещества **И** и осадок, содержащий соль **К**, массовая доля металла **X** в которой равна 32,8%. При взаимодействии **И** с триметилхлорсиланом $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ образуется крайне ядовитое вещество **Л**, содержащее только углерод, водород и кремний.

1. Определите вещества **A – Ж, И, Л**, напишите их структурные формулы. Напишите формулы солей **З** и **К**. Считайте, что все реакции протекают количественно. Атомные массы элементов используйте с точностью до целых атомных единиц массы.

Задача 10-5

Димеризация фенола

Образец фенола ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) массой 1.30 г растворили в 100 г трибромметана (CHBr_3). Температура плавления этого раствора по сравнению с температурой плавления чистого растворителя понизилась на 1.27 К.

1. Рассчитайте мольные доли, моляльности и молярности мономера и димера фенола в растворе при температуре эксперимента. Чему равна степень димеризации фенола?

2. Объясните причину, по которой фенол в растворе димеризуется.

3. Если растворить фенол не в трибромметане, а в воде – как это повлияет на степень димеризации фенола? Увеличится она, уменьшится или не изменится? Объясните.

4. Каковы величины ΔH и ΔS (> 0 , < 0 или ≈ 0) для реакции димеризации фенола? Объясните.

5. Как повлияет повышение температуры на степень димеризации фенола? Увеличится она, уменьшится или не изменится? Объясните.

6. Сколько граммов фенола надо растворить в 100 г трибромметана, чтобы 60 % фенола димеризовалось?

7. На сколько градусов понизится температура плавления такого раствора по сравнению с температурой плавления чистого растворителя?

Дополнительные сведения:

Понижение температуры раствора по сравнению с температурой плавления чистого растворителя можно найти по формуле:

$$\Delta T = K_K \cdot m,$$

где K_K – криоскопическая константа растворителя, m – моляльная концентрация, или моляльность (число моль растворенного вещества в 1 кг растворителя).

Криоскопическая константа трибромметана равна 14.1 К·кг/моль.

Плотность трибромметана равна 2.90 г/см³.

Плотности всех растворов считайте равными плотности растворителя.

Одиннадцатый класс

Задача 11-1

Дороже золота

Переходный металл **X** относится к рассеянным элементам; несмотря на сравнительно высокое содержание в земной коре, его выделение весьма затруднительно. Примечательно, что мировое производство этого d-металла составляет 50 кг в год, что и делает его рыночную стоимость больше, чем стоимость золота.

Обычно **X** встречается в виде примеси к минералам, где он замещает ионы Ca^{2+} , Al^{3+} , Y^{3+} или Fe^{2+} , но также известны исключительно редко встречающиеся минералы, содержащие в качестве металла исключительно **X**; например, силикатный минерал **A** (его формулу можно представить, как $\text{B} \cdot 2\text{SiO}_2$) и фосфатный минерал **B** (являющийся кристаллогидратом), где массовая доля кислорода равна 54.55 %. Оксид **B** представляет собой белый тугоплавкий порошок, практически не растворяющийся в воде, но взаимодействующий с концентрированными растворами кислот и щелочей. Соли **X** сильно гидролизуются в водном растворе.

При растворении **B** в соляной кислоте (*р-ция 1*) и медленном упаривании солянокислого раствора образуются бесцветные кристаллы **Г**. При перекристаллизации **Г** из изопропанола кристаллизуется вещество **Д**, не содержащее спирта. При действии на раствор соли **Г** 1 М раствором гидрокарбоната натрия выпадает в осадок вещество **Е** (соотношение атомов **X** : O = 1 : 4) (*р-ция 2*), которое при добавлении избытка гидрокарбоната натрия растворяется (*р-ция 3*). Упаривание полученного раствора при 45 °С позволяет получить бесцветные кристаллы **Ж**, которые при нагревании ступенчато теряют массу в интервале от 250 °С до 700 °С. Общая потеря массы (*р-ция 4*) составляет 23.406 %.

Взаимодействие при высокой температуре безводного устойчивого хлорида **З** с металлом **X** позволяет получить тёмные порошки бинарных веществ **И** и **К** (*р-ции 5, 6*), имеющих одинаковый качественный состав. Элементарная ячейка

вещества **К** изображена на картинке. В структуре вещества **И** присутствуют катионы X^{n+} и анионы, в которых отношение $X : Cl = 1 : 2$.

Вопросы:

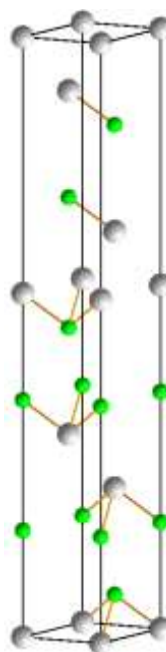
1. Укажите неизвестные вещества **А–Л**, а также элемент **Х**. Ответ подтвердите расчётом, используя следующие данные:

Вещество	Г	Д	И
$\omega(X), \%$	16.21	18.66	42.49

2. Что можно ожидать, если прокалить твердый остаток после разложения **Ж** при температуре $700\text{ }^\circ\text{C}$ в течение нескольких дней (*р-ция 7*)? Напишите уравнения реакций **1 – 7**.

3. Про катион соли **Д** известно, что атом **Х** связан только с атомами кислорода: пять расстояний $O-X$ от 2.175 \AA до 2.208 \AA , два $O-X \approx 2.07\text{ \AA}$. Изобразите его строение.

Изобразите или опишите словами строение аниона вещества **И**.



Элементарная ячейка **К**

Задача 11-2

На рисунке 1а показана элементарная ячейка¹ титаната бария, кристаллизующегося в структурном типе перовскита (кубическая решетка, $a = 3.996\text{ \AA}$). На рисунке 1б показана ячейка титаната бария с атомами типа **А** в вершинах.

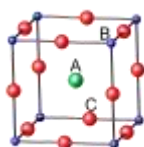


Рис. 1а

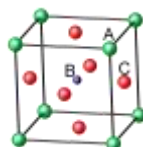


Рис. 1б

элементарная ячейка – это минимальный повторяющийся фрагмент в кристалле, параллельные переносы которого в трех измерениях позволяют выстроить трехмерную кристаллическую решетку в целом.

1) Припишите каждому шарик на рисунке правильный тип атомов – Ba, Ti или O. Определите формулу титаната бария, основываясь на структуре его элементарной ячейки. Укажите координационные числа атомов бария, титана и кислорода, а также степень окисления титана.

2) Определите радиус катиона Ti^{4+} в перовските, воспользовавшись табличными данными для радиуса иона O^{2-} .

3) Напишите уравнение реакции образования титаната бария из карбоната бария и диоксида титана. Какую другую соль бария удобно спекать с TiO_2 , чтобы получить титанат бария? Напишите уравнение реакции.

4) Структура перовскита очень устойчива, поэтому он не растворяется в разбавленных растворах сильных кислот. В мелкодисперсном виде титанат бария может быть растворен лишь при кипячении в конц. HCl. Напишите уравнение этой реакции. Почему титанат бария не растворяется в конц. азотной кислоте?

5) Катион титана в перовските можно заменить парой ионов с разной степенью окисления, получив так называемые «двойные» перовскиты. При этом, если разница в степенях окисления ионов больше или равна 3, то фрагменты, где локализованы разные ионы, чередуются строго в шахматном порядке (на рисунке 2 октаэдры разного цвета соответствуют координационному окружению разных ионов). При такой замене радиусы ионов должны быть близки радиусу катиона титана. Оцените, как при такой замене приблизительно изменится параметр кубической элементарной ячейки.

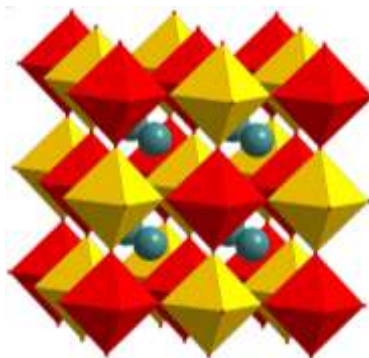


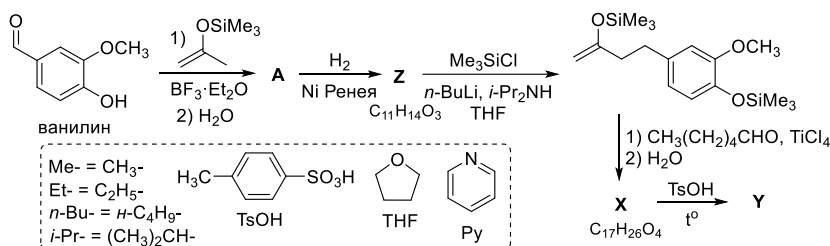
Рис. 2

6) Приведите как минимум две различные пары оксидов, которые при реакции с BaO дадут искомые «двойные» перовскиты. Используйте таблицу ионных радиусов.

Задача 11-3

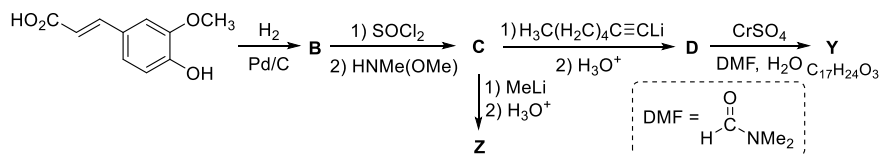
Вкус и запах имбиря

Корневища имбиря аптечного (лат. *Zingiber officinale*) используются в качестве пряности во многих странах: в виде добавки к печеньям и другим кондитерским изделиям, как приправа к суши и роллам, в некоторых сортах чая, кваса, пива и т. д. Жгучий вкус имбиря обеспечивает гингерол (**X**). При сушке имбиря на воздухе гингерол превращается в шогаол **Y**. При термообработке имбиря из гингерола образуется зингерон **Z**. В 1975 году японские учёные предложили синтез всех трёх упомянутых веществ из ароматизатора ванилина, являющегося основным компонентом экстракта ванили. Схема синтеза рацемических **X**, **Y** и **Z** по описанному способу представлена ниже.



1. Приведите структурные формулы соединений **A** и **X–Z**.

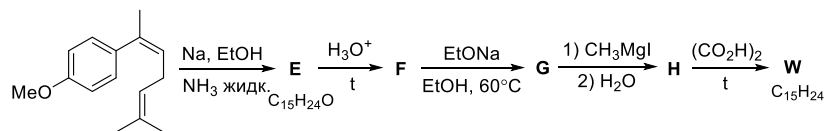
В 1992 году американские химики предложили новый способ получения **Y** и **Z** из другого коммерчески доступного вещества – 4-гидрокси-3-метоксикоричной кислоты:



2. Приведите структурные формулы соединений **B–D**.

Имбирь выделяется среди других специй не только своим вкусом, но и запахом. Запах имбиря обеспечивается основным компонентом его эфирных масел – цингибереном (**W**). Долгое время структура его была неясна, её установили только в 1953 году после синтеза его рацемата индийскими

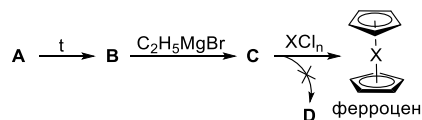
учёными:



3. Приведите структурные формулы соединений **E–H** и **W**, если известно, что соединения **F** и **G** – изомеры, а соединение **W** содержит только один цикл; с диметилowym эфиром ацетилендикарбоновой кислоты ($\text{MeO}_2\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{Me}$) **W** образует аддукт, при нагревании распадающийся на диметилowy эфир 4-метилфталевой кислоты и 3,7-диметилукта-1,6-диен.

Задача 11-4

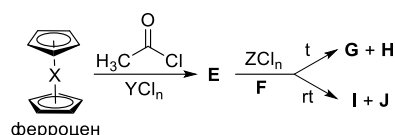
В 1973 году Фишер и Уилкинсон получили Нобелевскую премию за установление структуры ферроцена ($(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{X}$) – первого примера из числа так называемых «сэндвичевых» соединений. Интересно, что впервые он был получен совершенно случайно в 1951 году Кили и Посоном, которые провели реакцию между веществом **C** и хлоридом металла **X**. Исходной целью исследователей был синтез углеводорода **D**, массовая доля углерода в котором составляет 93,71%. Соединение **C** можно синтезировать из легкокипящей жидкости **B**, получаемой прямо перед использованием термическим разложением углеводорода **A** (массовые доли элементов в **A** и **B** одинаковы).



1. Приведите структурные формулы соединений **A–D**, а также установите металл **X**.
2. Установите состав хлорида XCl_n , использованного Кили и Посоном, и напишите уравнение его реакции с **C**, учитывая, что в этой реакции наряду с ферроценом образовывался углеводород, имеющий массовую долю углерода больше, чем в **B**, но меньше, чем в **D**.

Ферроцен представляет собой исключительно устойчивое, возгоняющееся

без разложения желто-оранжевое вещество, по свойствам похожее на бензол. Например, при его взаимодействии с 1 эквивалентом ацетилхлорида в присутствии хлорида металла **Y** образуется вещество **E**. Если на **E** подействовать хлоридом металла **Z** (массовая доля **Z** составляет 31.04 %) и широко используемым в органической химии восстановителем **F** (содержит **Y** с массовой долей 71.09 %), то можно получить различные продукты в зависимости от условий проведения реакции. Так, при повышенных температурах образуется смесь диастереомеров **G** и **H**, массовая доля **X** в которых составляет 26.34 %, а при комнатной температуре – смесь диастереомеров **I** и **J**, имеющих в своём составе ещё один элемент (относительно **G** и **H**) с массовой долей 6.98 %.



3. Приведите структурные формулы соединений **E–J** и укажите состав хлоридов **YCl_n** и **ZCl_n**.

4. Какой из изомеров будет значительно преобладать при получении **G** и **H**? Почему?

При расчетах используйте атомные массы элементов с точностью, приведенной в полученной Вами таблице Менделеева.

Задача 11-5

Реакция необычного порядка

Газообразное вещество **X** поместили в вакуумированный сосуд при 25 °С и нагрели до 500 °С. За ходом реакции, протекающей при постоянной температуре, следили, измеряя общее давление. Когда степень превращения достигла 51.7 %, газ в сосуде сравнялся по плотности с воздухом (при этих же условиях). Зависимость скорости реакции от времени имеет вид:

$$\frac{1}{r} = 0.40 \cdot (1.25 \cdot t + 3.3)^3,$$

где r выражено в бар/ч, а время – в часах. При добавлении паров иода скорость реакции увеличивается в 10000 раз, а энергия активации уменьшается на 55 кДж/моль.

1. Определите вещество **X** (ответ подтвердите расчетом). Что с ним происходит при нагревании – ассоциация, разложение или изомеризация? Напишите уравнение реакции, если известно, что продукт(ы) реакции легче воздуха.

2. Предложите двухстадийный механизм, объясняющий каталитическое действие иода.

3. Определите порядок реакции, найдите константу скорости, начальное и конечное давление в сосуде, а также время, за которое в реакцию вступит половина исходного вещества.

4. Во сколько раз отличаются предэкспоненциальные множители в уравнении Аррениуса для каталитической и некаталитической реакции?

5. Вещество **X** иногда можно обнаружить в организме человека. Откуда оно берется и во что превращается?

Дополнительная информация

Зависимость давления реагента P от времени:

$$kt = \ln \frac{P_0}{P} \text{ для реакции 1-го порядка,}$$

$$kt = \frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{P^{n-1}} - \frac{1}{P_0^{n-1}} \right) \text{ для реакции } n\text{-го порядка, } (n \neq 1).$$

$$\text{Уравнение Аррениуса: } k = A \exp \left(-\frac{E_A}{RT} \right).$$

Задания первого теоретического тура

Во второй теоретический тур включены четыре блока задач: «Неорганическая химия», «Органическая химия», «Химия и жизнь» и «Физическая химия». Каждая задача оценивается в 25 баллов. В Ваш актив будут зачтены четыре (4) решённые Вами задачи с максимальным результатом.

Обязательное условие:

- участники из 9 классов выбирают задачи не менее чем из двух (2) различных блоков;

- участники из 10 классов выбирают задачи не менее чем из трёх (3) различных блоков, причем из блока «Неорганическая химия» можно выбирать только задачи 3, 4, 5, 6, 7 и 8;

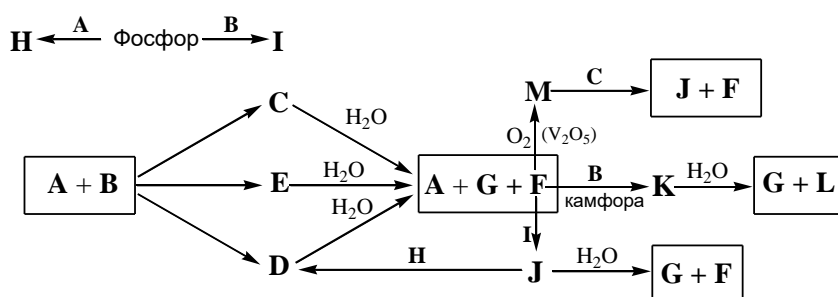
- участники из 11 классов выбирают по одной задаче из каждого блока, причем из блока «Неорганическая химия» можно выбирать только задачи 6, 7 или 8, из блока «Физическая химия» можно выбирать только задачи 2, 3 или 4

Желаем удачи!

Неорганическая химия

Задача 1 (для 9 класса)

Простое вещество **A** реагирует с простым газообразным веществом **B** с образованием смеси жидких веществ **C**, **D** и **E**. Внесение любого из продуктов в избыток воды приводит к образованию вещества **A**, выделению газа **F** и водному раствору сильной кислоты **G**. При гидролизе веществ **C**, **D** и **E** отношение масс **A** : **F** равны 0.50, 1.50 и 2.50 соответственно, а отношение масс **F** : **G** неизменно.



Фосфор реагирует с веществами **A** и **B**, давая твердые продукты **H** и **I** соответственно. Газ **F** вначале обработали веществом **I**, отогнав из реакционной смеси бесцветную жидкость **J**, на которую подействовали **H**, что привело к образованию **D**. Внесение вещества **J** в воду не приводит к осадку **A**, но сопровождается выделением **F** и **G**.

Если **F** ввести в реакцию с **B** в присутствии каталитических количеств камфоры, образуется жидкость **K**, не дающая при гидролизе **A** и **F**, но в водном растворе кроме **G** обнаружено вещество **L**.

Окисление вещества **F** в присутствии V_2O_5 приводит к веществу **M**, действие которого на **C** – промышленный способ получения **J**. Растворение газообразного **M** в воде обычно не проводят, воздержимся от описания этого процесса и мы.

Все описанные вещества, за исключением **B**, **G** и **I**, содержат элемент **A**.

1. Определите вещества **A–M**, ответ подтвердите расчетом. Составьте уравнения реакций.

2. Объясните способность **D** растворять вещество **A**.
3. Предложите способ количественной регенерации **B** из раствора **G**.
4. Почему не проводят растворение **M** в воде?

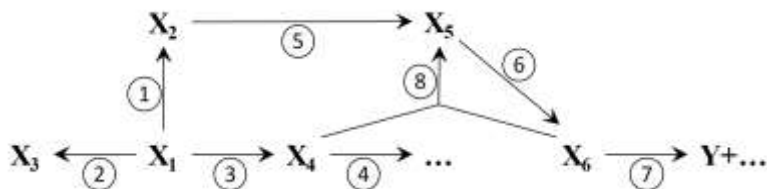
Задача 2 (для 9 класса)

Превращения минерала

В рудах, месторождение которых недавно было открыто на острове Новый в Архангельской области, содержится минерал X_1 . Он представляет собой темные блестящие кристаллы. При длительном прокаливании X_1 на воздухе выделяется газ с резким запахом и в зависимости от температуры образуется желтый (вещество X_2) (*р-ция 1*) или оранжевый (X_3) порошок (*р-ция 2*). При нагревании в запаянной ампуле в атмосфере кислорода X_1 превращается в белое вещество X_4 (*р-ция 3*), нерастворимое в воде и растворах кислот, но вступающее в реакцию с концентрированным раствором гидроксида натрия (*р-ция 4*). Нагревание X_2 с углем приводит к выделению вещества X_5 в виде капелек на дне тигля (*р-ция 5*). X_5 можно перевести в раствор при обработке раствором натрия в жидком аммиаке (*р-ция 6*). При медленном испарении аммиака из полученного раствора выделяются кристаллы вещества X_6 , которые разлагаются водой с выделением газа Y (*р-ция 7*). При взаимодействии X_4 с раствором X_6 в жидком аммиаке образуется вещество X_5 (*р-ция 8*).

Назовите элемент X , входящий в состав этих веществ. Определите неизвестные вещества, запишите уравнения реакций, если известно, что из 1 г X_1 образуется 1.268 г X_4 , а в X_6 содержится 4.7% натрия. В структуре вещества X_6 присутствуют частицы, состоящие из 9 атомов X , соединенных друг с другом в полиэдр.

Схема описанных превращений:



Задача 3 (для 9 и 10 классов)

Среди продуктов взаимодействия серебристо-белого металла **X** и летучей жидкости **Y** в запаянной вакуумированной ампуле обнаружили красные кристаллы **Z₁** и оранжевые кристаллы **Z₂**.

Z₁ реагирует с метилбромидом с образованием вещества **A**. При взаимодействии **Z₂** с метилбромидом помимо **A** образуется **Z₃**. Вещество **A** представляет собой белые кристаллы, растворимые в избытке метилбромидом. В небольшом количестве воды вещество **Z₃** растворяется с образованием раствора, из которого могут быть выделены кристаллы **Z₄**. Известно, что 1 г **Z₄** может быть превращен в **Z₃** при его обработке 2.695 г бромистого тионила. При действии бромоводородной кислоты вещества **Z₁** и **Z₂** превращаются в раствор вещества **Z₄**.

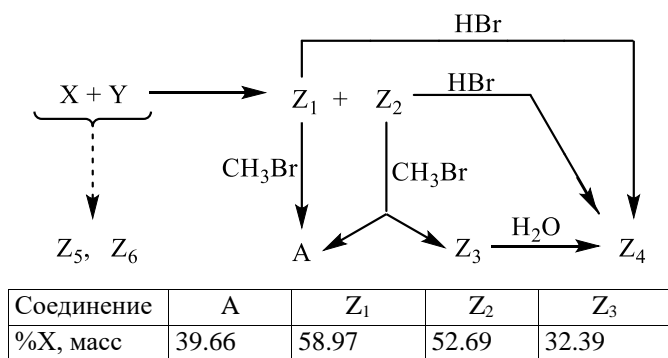
1) Определите неизвестные вещества, если известно, что **Z₁** и **Z₂** – бинарные вещества. Запишите уравнения реакций.

2) Что образуется при взаимодействии **Z₁** с водой, если при этом не наблюдается выделения газа? Запишите уравнение реакции.

3) При взаимодействии **X** и **Y** возможно образование еще по крайней мере двух веществ – **Z₅** и **Z₆**. Определите их простейшие формулы, если известно, что при внесении по 0.200 г **Z₅** и **Z₆** в раствор нитрата серебра выделяется соответственно 0.272 г и 0.239 г осадка, нерастворимого в кислотах.

4) Изобразите возможные структурные формулы веществ **A**, **Z₂**, **Z₃** (в расплаве), **Z₅**, **Z₆**, зная, что в **A** и **Z₃** все атомы элемента **X** имеют

координационное число (КЧ) 4, в Z_5 – лишь часть атомов X имеет КЧ 4, а в Z_2 и Z_6 часть атомов X находится в октаэдрическом окружении.



Задача 4 (для 9 и 10 классов)

«-Подумать только! – пробормотал Румата. – До сих пор вся Земля воображает, что самыми сложными проблемами занимается нуль-физика...»

«Трудно быть богом», Борис и Аркадий Стругацкие

Элемент X образует большое количество молекулярных галогенидов. Помимо простых галогенидов, содержащих один атом X в молекуле, существуют и более сложные, например, изоструктурные A (фторид) и B (хлорид). Оба соединения можно в одну стадию получить из оксида B (массовая доля кислорода равна 59.68 %), который получается при нагревании смеси простого вещества X с оксидом G элемента X (их стехиометрическое соотношение соответствует соотношению: на 6.440 массовых частей G 1 массовая часть X) (*р-ция 1*). Далее при реакции B с тетрафторидом серы образуется A (*р-ция 2*), а при пропускании над B высшего хлорида X (газ при н. у.) получается B (*р-ция 3*).

B способен реагировать с ацетиленом (*р-ция 4*), получившийся продукт D содержит 6.81 % углерода по массе. В качестве промежуточного продукта этой реакции образуется E (12.68 % C) (*р-ция 5*).

Интересные аддукты B дает с хлоридом тетраметиламмония (*р-ция 6*) (продукт $Ж$ – соль, содержащая двухзарядный анион, при его образовании связи

в **Б** не рвутся), и пентахлоридом фосфора (*р-ция 7*) (продукт **З** – содержит тот же анион).

1. Определите элемент **Х** и зашифрованные соединения **А** – **З**. Приведите Ваши расчеты.

2. Запишите уравнения реакций *1* – *7*.

3. Приведите структурные формулы **Д**, **Е**, аниона соли **Ж**.

А может быть получено и иначе. При пропускании высшего фторида **Х** над простым веществом, образованным элементом **Х**, при 1850 °С и давлении менее 1 мм рт. ст. образуется двухатомная нестабильная частица **И** (*р-ция 8*), которая далее при конденсации с высшим фторидом **Х** при температуре порядка –190 °С дает **А** (*р-ция 9*) с примесью **К** (*р-ция 10*) – еще одного фторида **Х**, содержащего 25.45 % **Х** по массе. При повышении температуры до –50 °С **К** разлагается с образованием твердого желтого вещества **Л** и **А** (при этом из 5.097 г **К** при количественном протекании процесса получается 3.145 г **Л**) (*р-ция 11*). Структура молекул **Л** является замещенной структурой простейшего водородного соединения **Х**.

4. Определите вещества **И**, **К**, **Л**. Учтите, что в молекуле **Л** содержится 20 атомов.

5. Запишите уравнения реакций *8* – *11*.

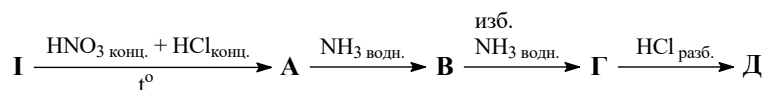
6. Изобразите структурные формулы **К** и **Л**.

Задача 5 (для 9 и 10 классов)

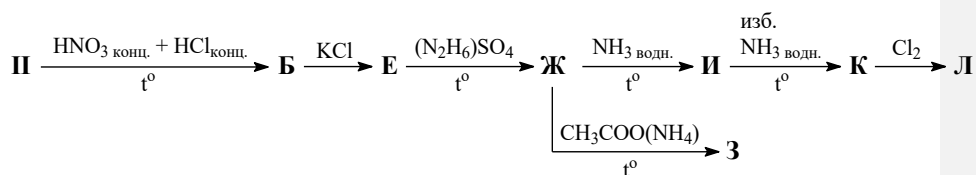
Два серебристо-белых металла (**I** и **II**) принадлежат одной группе Периодической системы. Оба металла растворяются в царской водке (*р-ции 1 и 2*) с образованием соединений **А** и **Б** соответственно, различающихся стехиометрическим составом.

При добавлении к раствору **А** концентрированного раствора аммиака сначала выпадает розовый осадок соединения **В** (*р-ция 3*), который затем растворяется в избытке аммиака с образованием бесцветного раствора соединения **Г** (*р-ция 4*). Если к раствору **Г** добавить разбавленный раствор

соляной кислоты, практически сразу выпадает оранжевый осадок вещества **Д** (*р-ция 5*).



Если к раствору соединения **Б** добавить раствор хлорида калия, выпадает жёлтый осадок малорастворимого соединения **Е** (*р-ция 6*). При осторожном нагревании **Е** с раствором сульфата гидразиния (не допуская большого избытка последнего) образуется красный раствор соединения **Ж** (*р-ция 7*). Кипячение **Ж** с раствором ацетата аммония приводит к образованию жёлтого осадка **З** (*р-ция 8*). Если **Ж** нагревать с концентрированным раствором аммиака, сначала выпадает зелёный осадок **И**, который при дальнейшем нагревании растворяется в избытке аммиака и образуется бесцветный раствор соединения **К**. При пропускании газообразного хлора через подкисленный соляной кислотой холодный раствор **К** выпадает светло-жёлтый осадок вещества **Л** (*р-ция 9*).



Дополнительно известно:

- соединения **Е** и **Ж** содержат в своем составе по три элемента, причем содержание металла **II** в **Е** составляет 40.14 % (по массе);
- соединения **В** и **И** имеют схожий стехиометрический состав (отличаются только металлами) и содержат по две координационные сферы;
- кроме представленной на схеме реакции, **И** можно также получить в обменной реакции между водными растворами соединений **Ж** и **К**;
- соединения **З** и **И** имеют одинаковый количественный состав;
- соединения **З**, **И**, **К** (без учёта кристаллизационной воды) и **Л** имеют один и тот же качественный состав;

- соединение Г состоит из четырёх элементов и содержит 43.36 % металла I и 22.83 % азота;
- соединение К имеет схожий с Г стехиометрический состав (отличаются только металлами), но К, в отличие от Г, содержит молекулу кристаллизационной воды;
- соединения Д и З тоже имеют схожий стехиометрический состав (отличаются только металлами), но молекулы Д, в отличие от З, имеют нулевой дипольный момент.

Вопросы:

1. О каких металлах I и II идет речь в задаче? Запишите формулы веществ А–Л, выделив в квадратных скобках внутреннюю сферу в этих комплексных соединениях. Ответ подтвердите расчётами.
2. Напишите уравнения реакций I – 9, приведённых в тексте задачи.
3. Приведите структурные формулы соединений Д и З.
4. Соединения В и З–К имеют собственные исторические названия. Приведите их.
5. Соединение З используется в медицинской практике при лечении онкологических заболеваний. Попробуйте кратко объяснить механизм действия этого лекарства (1–2 предложения).

Задача 6 (для 9, 10 и 11 классов)

Одна из наименее известных, но тем не менее одна из наиболее интересных областей химии – химия нитридов. Сложность восприятия этой области заключается, в первую очередь, в том, что зачастую не приходится вовсе говорить о степенях окисления атомов в нитридах, так как многие нитриды являются электроноизбыточными (содержат свободные электроны и обладают проводимостью), или содержат азот в необычной степени окисления.

Ряд бинарных соединений можно получить из бинарной соли А. Для получения вещества Б нагревали 1.31 г А в декалине (C₁₀H₁₈) до температуры кипения (190 °С) (*p-ция I*). Через час сосуд охладили и получили почти черное

твердое вещество **Б**. За полнотой протекания реакции следили по объему выделяющегося азота, который после полного превращения **А** в **Б** составил 606 мл при 300 К и 1 атм.

Всё полученное твердое **Б** нагрели до 350 °С в ампуле объемом 50.0 мл, которая изначально была заполнена аргоном до давления 1 атм при температуре 300 К. После разложения **Б** с образованием коричневого вещества **В** (*р-ция 2*) общее давление в ампуле составило 574.9 кПа при температуре 350 °С.

Наконец, при нагревании **В** до 900 °С получается черно-зеленое вещество **Г** (*р-ция 3*). Элементарная ячейка кристаллической решетки **Г** имеет объем 217.2 \AA^3 ($1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см}$), плотность кристаллического **Г** равна 2.16 г/см^3 . В элементарной ячейке содержится 3 формульных единицы **Г**.

При растворении веществ **Б** – **Г** в воде получают растворы, имеющие щелочную среду, причем во всех случаях, кроме вещества **А**, при растворении выделяется газ (*р-ции 4, 5, 6*).

Для определения состава **Б** взяли 1.000 г **Б** и растворили в избытке соляной кислоты (*р-ция 7*). Объем выделившегося при этом азота после высушивания составил 140 мл при 300 К и 1 атм. Оставшийся раствор при реакции с избытком щелочи и кипячении выделяет аммиак (*р-ция 8*), который полностью поглотили 20.00 мл 0.6791 М раствора соляной кислоты. На титрование непрореагировавшей с аммиаком соляной кислоты пошло 10.49 мл 0.2131 М раствора NaOH. Данный способ позволяет установить массовую долю азота в нитриде **Б**.

1. Определите массовую долю азота и элемента **М** в **Б**. Ответ подтвердите расчетом.

2. Установите формулы веществ **А** – **Г**. Состав всех веществ подтвердите расчетом.

3. Какое из веществ **А** – **Г** является электроноизбыточным? Сколько свободных электронов приходится на формульную единицу этого вещества?

4. Напишите уравнения *реакций 1 – 8*.

До 2000 г. существовало мнение, что существует еще одно бинарное соединение в ряду **А, Б, В, Г**, которое, считалось, получается при дальнейшем нагревании **Г** до 1050 °С. Однако, как было выяснено химиками из Корнеллского университета, в ходе этого процесса получалось трехэлементное вещество **Д**, образование которого было обусловлено примесями в реагентах. **Д** содержит 72.88 % металла и 23.15 % азота по массе.

5. Определите формулу **Д**, если известно, что в **Д** содержится два типа анионов, один из которых изоэлектронен аниону соли **А**.

В 2012 году при разложении **А** под давлением (12 ГПа и 800 °С) получено ионное соединение **Е**, которое неустойчиво во влажном воздухе. Вещество **Е** содержит один тип анионов, все из которых являются двухатомными, методом рентгеноструктурного анализа определена длина связи N-N в этом анионе, которая составила 0.1202 нм. Длины связей в молекулах азота и гидразина равны 0.1095 нм и 0.1449 нм, соответственно.

6. Предложите состав **Е**, ответ обоснуйте. Как меняется устойчивость соединений аналогичных по составу **Е**, но содержащих элементы, расположенные в той же группе периодической системы, что и **М**. Напишите уравнение реакции **Е** с водой.

7. Изобразите структурные формулы (с указанием кратности связи) анионов соединений **А, Е** и двухэлементного аниона соединения **Д**.

Задача 7 (для 9, 10 и 11 классов)

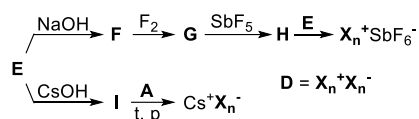
Неорганическая ароматика

Боразин ($B_3N_3H_6$) был получен в 1926 году и таким образом стал первым синтезированным веществом из класса неорганических ароматических соединений. С тех пор интерес к синтезу других неорганических циклов, обладающих ароматичностью, значительно вырос. Именно о таких соединениях, образованных элементами **X**, **Y** и **Z**, и пойдёт речь в данной задаче. **Y** и **Z** – элементы одного малого периода, а **X** находится в одной группе с **Y**. Также известно, что **X**, **Y** и **Z** образуют простые вещества **A**, **B** и **C** молекулярного строения, соответственно, число атомов в молекулах которых соотносится как 1 : 2 : 4.

Задания:

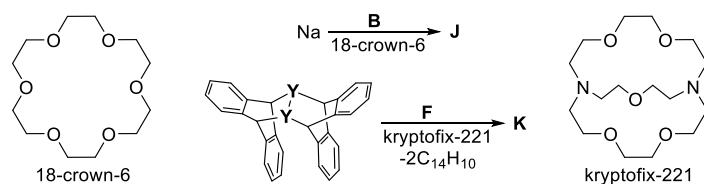
1. Приведите структурную формулу боразина, а также название и структурную формулу изоэлектронного ему и имеющего аналогичное строение органического соединения.
2. Расшифруйте элементы **X**, **Y** и **Z**, а также изобразите пространственное строение соответствующих простых веществ **A**, **B** и **C**. Ответ обоснуйте.

Достаточно долгое время химики пытались получить ароматический анион X_n^- (n – число атомов **X**). Интерес был связан, в частности, с потенциальным применением веществ на его основе в космической отрасли. В её интересы входит поиск высокоэнергетических соединений, в связи с чем особо привлекательной казалась соль **D**, состоящая полностью из элемента **X**, который в равных количествах входит как в катион, так и в её анион. Данные ионы были получены из производных бинарного соединения **E**, содержащего 97.66 масс. % элемента **X**, по схеме, приведённой ниже. **F**, **G** и **I** – также бинарные соединения, причём **G** существует в виде смеси *цис*- и *транс*-изомеров, а массовая доля фтора в **H** составляет 47.03 %. $Cs^+X_n^-$ является единственным продуктом реакции.



3. Расшифруйте соединения **D–I**, указав их структурные формулы (для ионных соединений – структурные формулы катиона и аниона, для **G** – структуры обоих изомеров). Приведите уравнение реакции взаимодействия **F** с F_2 . Чем обусловлен интерес космической отрасли к соли **D** и подобным соединениям?

Структурным аналогом X_n^- является анион Y_n^- , который, например, можно выделить в составе соли **J** (содержит 5.20 масс. % натрия). Совсем недавно удалось также получить ещё один аналог рассматриваемых ароматических анионов – «смешанный» анион, входящий в состав соли **K** и состоящий как из атомов **X**, так и из атомов **Y**. Отношение массовых долей **X** и **Y** в **K** составляет 1.13, а при синтезе данной соли использовалось соединение на основе антрацена, служащее источником фрагмента « Y_2 ».



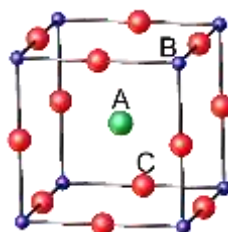
4. Расшифруйте соединения **J** и **K**, указав структурные формулы входящих в них катионов и анионов.

Еще одним примером неорганического ароматического иона с аналогичным строением является двухзарядный катион на основе только элементов **X** и **Z**, входящий в состав соли **N**. Данную соль можно получить из эквивалентных количеств гексафторарсенатов **L** и **M**, имеющих одинаковый качественный состав, однако мольная доля **Z** в **M** на 8.88 % больше, чем в **L**.

5. Расшифруйте соединения **L–N**, указав структурные формулы входящих в них катионов и анионов.

Задача 8 (для 9, 10 и 11 классов)

Тройные соединения $A^{2+}B^{4+}C_3^{2-}$ могут кристаллизоваться в структуре перовскита только при определенном соотношении длин связей $A-C$ и $B-C$ (зависящих от радиусов ионов типа A , B и C – $r(A)$, $r(B)$ и $r(C)$), которое характеризуется фактором толерантности t :



$$t = \frac{r(A) + r(C)}{\sqrt{2}(r(B) + r(C))}, \text{ где } r - \text{ радиусы для ионов с КЧ=6}$$

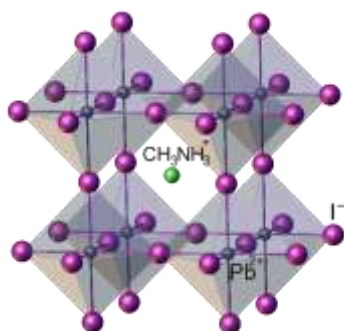
Структура перовскита может образовываться, когда t лежит в пределах 0.8–1.0. Чем ближе t к единице, тем более плотную упаковку образуют ионы и тем более устойчива структура перовскита. При выходе t за указанные пределы структура перовскита перестает существовать и заменяется другими структурными типами.

1) На основании формулы для расчета t установите, оксиды каких элементов, помимо бария, при спекании с TiO_2 могут образовывать соединения со структурой перовскита. Используйте таблицу ионных радиусов.

2) Почему титанат кальция ($CaTiO_3$) в природе чаще кристаллизуется в орторомбической ячейке (одно из искажений кубической ячейки), а не в кубической (структуре перовскита)? Ответ обоснуйте расчетом t .

3) Если в элементарной ячейке ABO_3 удалить катионы типа A , а катионы типа B заменить на катионы металла X , то получится другой структурный тип (также кубическая решетка), в котором кристаллизуется оксид Y ($a = 3.734 \text{ \AA}$,

$\rho = 7.47 \text{ г/см}^3$). Установите формулу оксида Y и степень окисления металла X в нем, а также предложите способ синтеза Y из X в минимальное число стадий.



На рис. слева показано строение триiodоплombата (II) метиламмония, $CH_3NH_3PbI_3$, кристаллизующегося в структуре

перовскита. К настоящему моменту, применение этого соединения в солнечных элементах позволило достичь 22%-ной эффективности преобразования солнечной энергии в электрическую.

4) Получите в минимальное число стадий $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, исходя из свинца, иодида калия, метиламина и необходимых неорганических реактивов. Напишите соответствующие уравнения реакций.

5) Рассчитайте t для $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ($r(\text{CH}_3\text{NH}_3^+) = 1.80 \text{ \AA}$) и оцените возможность существования для этого соединения других кристаллических модификаций.

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ разлагается при нагревании выше $50 \text{ }^\circ\text{C}$, что является следствием природы катиона метиламмония. Ведутся работы по замене этого нестабильного катиона значительно более стабильными органическими или неорганическими катионами.

6) Предложите стабильный однозарядный неорганический катион на замену органическому катиону в $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Ответ подтвердите расчетом t .

7) Можно ли однозарядный катион заменить (хотя бы теоретически) на двухзарядный (неважно – органический или неорганический)? Если да, то как в этом случае соблюдается условие электронейтральности элементарной ячейки? Каким образом этот двухзарядный катион должен располагаться в элементарной ячейке, чтобы кубическая решетка сохранялась?

Органическая химия

Задача 1

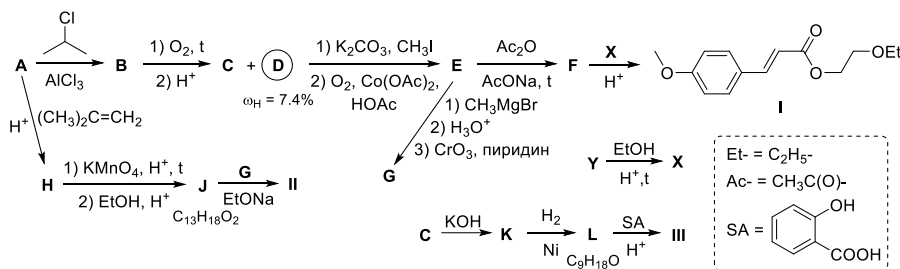
Азбука ультрафиолета

«Они сначала нравились мне

Глазами синими, да белизною...»

А. С. Пушкин, «Каменный гость»

Еще в конце XIX века считалось, что бледная кожа свойственна аристократам, а смуглая свидетельствует о крестьянском происхождении. В XX веке мнение о загорелой коже кардинально поменялось, и загар стал популярен. Однако к настоящему времени убедительно доказано, что избыток ультрафиолетового излучения может вызывать преждевременное старение и даже рак кожи. Для защиты кожи от воздействия солнца используют специальные кремы – сложные смеси, содержащие неорганические (как правило, диоксид титана и оксид цинка, не более 8 %) и органические вещества, которые могут поглощать либо УФ-А (315–400 нм), либо УФ-В (280–315 нм) излучение. Лишь некоторые из веществ обеспечивают одновременную защиту от УФ-излучения в интервале от 280 до 400 нм. Одним из таких веществ является циноксат **I**, синтез которого приведен на схеме ниже.



1. Напишите структурные формулы соединений **A–F**, учитывая, что углеводород **A** содержит 91.3 % углерода по массе.

2. О каких веществах **X** и **Y** идет речь в задаче? Предложите их строение, если известно, что **X** из **Y** получается селективно.

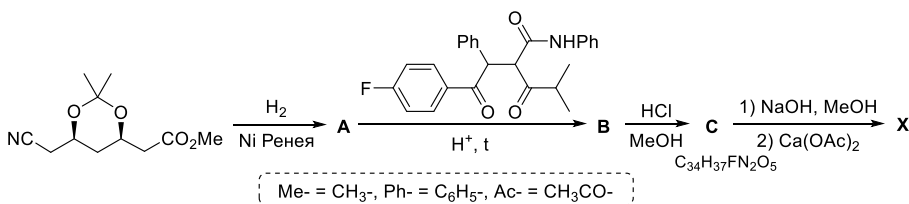
В последние годы на смену циноксату пришло сочетание разных органических веществ, каждое из которых берет на себя часть излучения, но

суммарно они перекрывают весь ультрафиолетовый спектр. Одним из наиболее распространенных и устойчивых веществ является авобензон **II**, поглощающий весь спектр УФ-А излучения. Усилить защитную функцию крема можно путем введения дополнительных веществ, защищающих от УФ-В лучей, например, добавлением гомосалата **III**.

3. Напишите структурные формулы веществ **G**, **H**, **J-L** и компонентов крема авобензона **II** и гомосалата **III**, если известно, что **K** имеет циклическое строение.

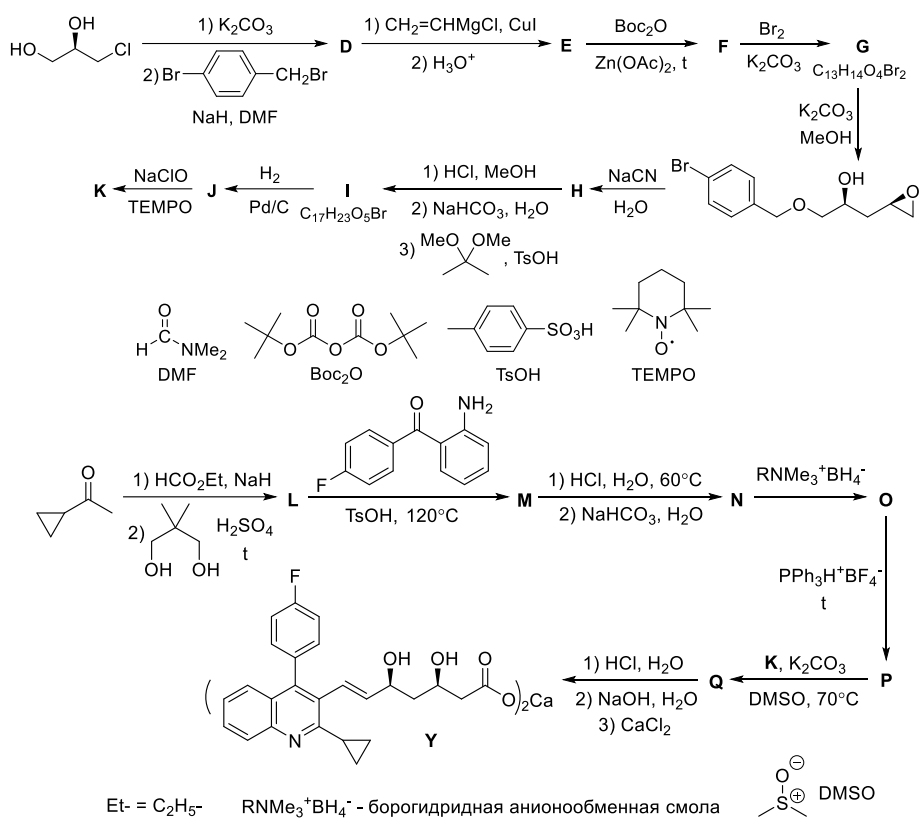
Задача 2

В настоящее время сердечно-сосудистые заболевания являются наиболее распространённой причиной смерти людей во всём мире. Одним из способов профилактики сердечно-сосудистых заболеваний является снижение уровня холестерина в крови, для чего активно используются так называемые статины – ингибиторы 3-гидрокси-3-метилглутарил-кофермент А редуктазы, фермента, катализирующего лимитирующую стадию биосинтеза холестерина. Некоторые статины можно выделить из природных источников, другие получают синтетически, например, аторвастатин (**X**), впервые полученный в 1985 году. Он поступил в продажу в 1996 году и за это время занял первое место в мире среди всех лекарств по сумме продаж. На приведенной ниже схеме представлены завершающие стадии синтеза аторвастатина (в используемой на практике форме кальциевой соли).



1. Приведите структурные формулы соединений **A-C** и **X**, если в структуре аторвастатина присутствует четыре ароматических цикла, один из которых содержит гетероатом.

В 2003 году на рынке появился аналог аторвастатина – питавастатин (**Y**), также используемый в виде кальциевой соли. Ниже приведена схема синтеза питавастатина, осуществлённого в 2015 году учёными из университета Фудань в Шанхае.



2. Приведите структурные формулы соединений **D–Q**.

Задача 3

Платоновы молекулы

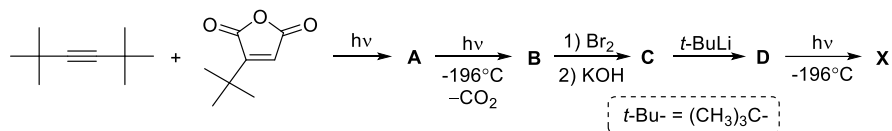
В евклидовом пространстве существует всего пять правильных многогранников, также называемых Платоновыми телами – тетраэдр, октаэдр, куб (гексаэдр), икосаэдр и додекаэдр:



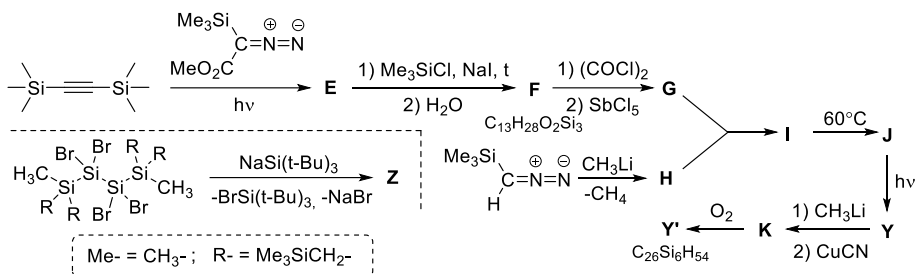
1. Какие из Платоновых тел теоретически могут иметь органические аналоги с тем же углеродным каркасом?

Ниже представлены схемы синтеза соединений **X**, **Y**, **Y'** и **Z**, каркас которых содержит один из вышеприведённых многогранников.

Для получения **X** продукт [2+2]-циклоприсоединения **A** подвергают облучению при температуре жидкого азота. При этом образуется соединение **B**, имеющее в своём составе пятичленный цикл. Продукт бромирования **B**, вещество **C**, содержит три типа атомов водорода в соотношении 1 : 1 : 1, а **D** – два типа атомов водорода в соотношении 1 : 1. При облучении **D** было зафиксировано выделение газа легче воздуха.



2. Приведите структурные формулы соединений **A–D** и **X**.



3. Приведите структурные формулы соединений **E–K**, **Y**, **Y'** и **Z**. Учтите,

что:

- Вещество **G** является солью высокосимметричного катиона;
- В спектре ¹³C ЯМР вещества **J** наблюдаются только два сигнала при 0.1 и 171.6 м. д., а в спектре ¹³C ЯМР **Y** – два сигнала при 0 и –20.5 м. д. В спектре ¹H ЯМР оба вещества дают только один сигнал при 0.1 м. д.

При получении **K** выделяется вещество, которое является общепринятым стандартом в спектроскопии ¹H ЯМР для измерения химических сдвигов.

Химия и Жизнь

Задача 1

Спектральные методы в литературоведении

Четыре персонажа одного литературного произведения сдали кровь на анализ. Из образцов крови каждого из них были в достаточном для изучения с помощью современных инструментальных методов количестве выделены различные химические соединения (**1**, **2**, **3**, **4**, у каждого персонажа только одно вещество). Результаты исследований этих веществ, а также вещества **2'** – продукта каталитического дегидрирования вещества **2** приведены в таблице. (В списках сигналов ЯМР с – синглет, д – дублет, т – триплет, м – мультиплет, гм – группа мультиплетов).

Вещество	Один из стерео-изомеров 1	2	2'	3	4
Масс-спектрометрия: молекулярный ион (m/z)	90	136	132	130	156, 154
¹ H ЯМР (δ, м. д.)	8.17 (1H, т), 2.76 (2H, м), 1.15 (3H, т)	5.40 (1H, м), 4.70 (2H, *), 2.08–1.79 (6H, гм), 1.73 (3H, с), 1.65 (3H, с), 1.47 (1H, м)	7.38 (2H, д), 7.15 (2H, д), 5.35 (1H, д), 5.03 (1H, д), 2.36 (3H, с), 2.15 (3H, с)	4.10 (2H, т), 2.05 (3H, с), 1.68 (1H, м), 1.52 (2H, м), 0.92 (6H, д)	7.92 (2H, м), 7.57 (1H, м), 7.47 (2H, м), 4.70 (2H, с)
¹³ C ЯМР (δ, м. д.)	179.6, 19.7, 12.5	150.1, 133.7, 120.8, 108.5, 41.2, 30.9, 30.7, 28.1, 23.5, 20.8	143.2, 138.5, 137.3, 129.0, 125.5, 111.7, 22.0, 21.2	172.2, 63.6, 37.3, 25.1, 22.5, 21.1	191.1, 134.2, 134.0, 128.9, 128.5, 46.0
¹⁷ O ЯМР (δ, м. д.)	199	–	–	355, 197	540

* - два перекрывающихся сигнала

1. Определите структуру всех зашифрованных соединений.
2. Для каждого соединения приведите формулы всех возможных **стереоизомеров**.
3. Каково соотношение интенсивностей сигналов в **масс-спектре** соединения **4**?

Добавлено примечание ([A1]): В решении для одного из двух - геометрические изомеры, для другого - оптические

4. Какова рабочая частота ЯМР-спектрометра, использованного для регистрации спектров, если расстояние между одной из пар соседних сигналов в ^1H -спектре соединения **3** составляет 1230 Гц?

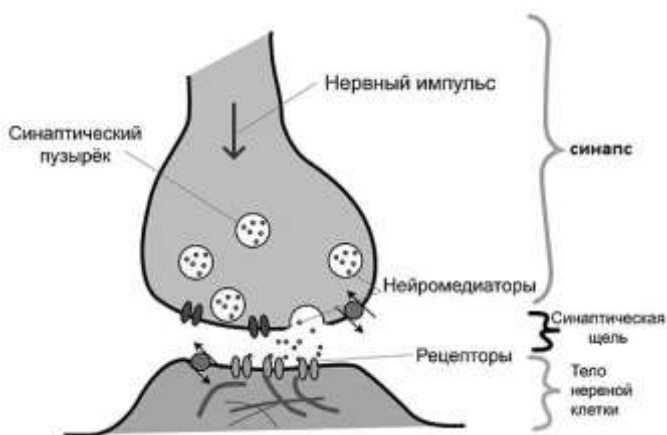
5. Напишите имя каждого из героев.

Задача 2

Лекарства для хорошего настроения

Наверное, все мы когда-либо грустим. Порой это проходит бесследно, а порой начинает доставлять неудобства в жизни. Но в этом случае свое психологическое здоровье можно улучшить с помощью фармакологических препаратов.

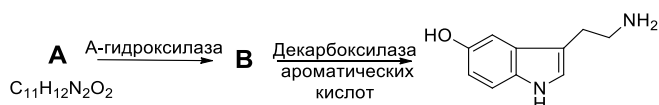
Ключевой синдром депрессии – тревожность и снижение настроения. Но проблема не только в этом, клиническая депрессия сопровождается и более серьезными симптомами. Тогда на помощь приходят антидепрессанты, в том



числе из класса селективных ингибиторов обратного захвата. Дело в том, что «гормон счастья» серотонин (как и другие нейромедиаторы) из синаптического пузырька попадает в синаптическую щель, где воспринимается рецепторами другого нейрона, после чего может либо разрушаться специальными ферментами, либо проходить дальше в тело другого нейрона, либо захватываться обратно, что чаще всего и происходит при депрессии. Ингибитор

обратного захвата блокирует возврат медиатора в клетку, из которой он вышел. Таким образом, в синаптической щели накапливается больше серотонина и повышается выраженность связанных с ним эффектов.

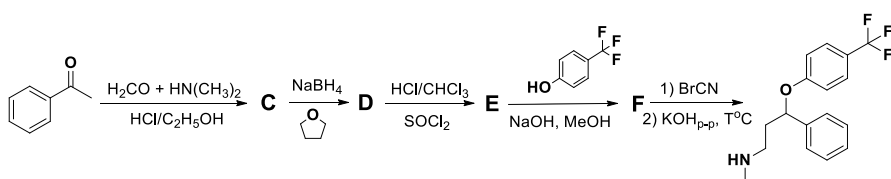
1. На схеме представлен биосинтез серотонина из ароматической аминокислоты **A**. Назовите аминокислоту **A** и расшифруйте структуры **A-B**.



2. Аминокислота **A** не вырабатывается в организме человека и других животных, при этом содержится, например, в бобах, темном шоколаде, орехах. Суточная потребность человека в аминокислоте **A** составляет 2 г, содержание в шоколаде 0.21 % (по массе). Рассчитайте, какую долю от суточной потребности в энергии получит школьник, если восполнить дефицит аминокислоты **A** он решит исключительно шоколадом? Считайте, что 1 г темного шоколада содержит 5.46 ккал, суточная потребность в энергии 3000 ккал.

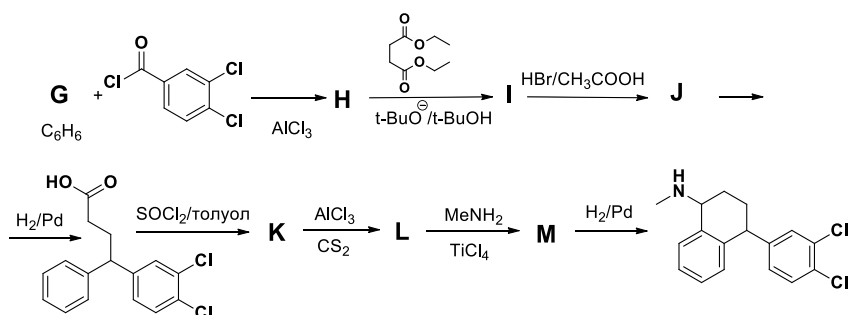
Одним из самых известных антидепрессантов класса ингибиторов обратного захвата серотонина (СИОЗС) является Прозак. Его активное вещество – Флуоксетин.

3. Ниже представлена схема синтеза Флуоксетина. Расшифруйте структуры **C-F**.



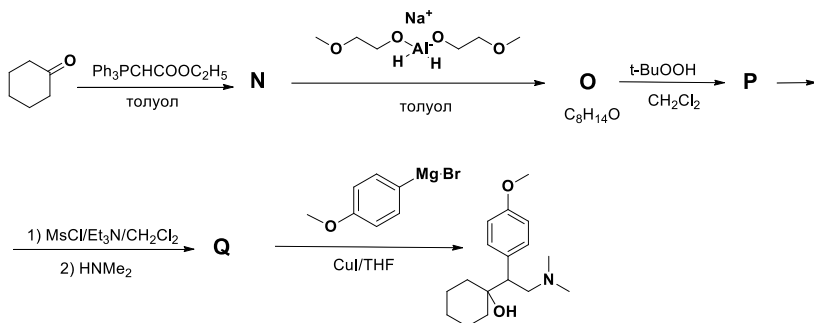
Еще одним «блокбастером» антидепрессантов того же класса является Золофт и его действующее вещество Сертралин.

4. Расшифруйте схему синтеза Сертралина, изобразите структурные формулы веществ **G-M**. Примите во внимание, что на стадии превращения **I-J** одновременно протекают две реакции.



Наиболее современными препаратами являются селективные ингибиторы обратного захвата серотонина и норадреналина (СИОЗСиН). Одним из ярких представителей антидепрессантов класса СИОЗСиН является Велаксин и его действующее вещество Венлафаксин.

5. Расшифруйте приведенную ниже схему синтеза, указав структурные формулы веществ *N-Q*. Примите во внимание, что на стадии получения *O* происходит селективное восстановление, а превращение *P-Q* протекает через образование промежуточного соединения.



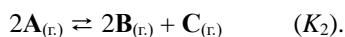
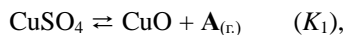
Физическая химия

Задача 1 (для 9 и 10 классов)

Разложение сульфата меди

При разложении сульфатов металлов образуются оксиды соответствующего металла и вещество **A**. Вещество **A**, однако, при повышенной температуре разлагается на **B** и **C**. Рассмотрим процесс разложения безводного сульфата меди (II) при повышенной температуре.

При нагревании сульфата меди происходят два обратимых процесса:



1. Определите формулы **A**, **B** и **C**.

2. Запишите выражения для констант равновесия K_1 и K_2 .

3. Выведите выражения для давлений газов **A**, **B** и **C** в сосуде, в который помещён избыток сульфата меди, после достижения равновесия в атмосфере аргона.

4. Как изменятся давления **A**, **B** и **C**, если увеличивать давление в этом сосуде а) путём добавления аргона при постоянной температуре, б) нагреванием сосуда при постоянном общем объёме? Ответ объясните. Дополнительно известно, что тепловые эффекты обеих реакций имеют одинаковый знак.

В сосуд объёмом 1.00 л, заполненный при 273 К аргоном под давлением 100 мм рт. ст., поместили навеску CuSO_4 и нагрели до температуры 1050 К. После достижения равновесия оказалось, что масса твёрдой фазы уменьшилась на 0.3869 г, а давление в сосуде оказалось равным 108.59 кПа.

5. Определите константы равновесия K_1 и K_2 при данной температуре.

6. Известно, что разность энтальпий реакций (1) и (2) составляет 27 кДж/моль. Определите, при какой температуре при разложении сульфата меди в инертной атмосфере количество образовавшегося **B** будет в 5 раз больше количества **A**.

При дальнейшем нагревании сосуда сульфат меди разложился полностью, и масса твёрдой фазы перестала изменяться. Однако начиная с температуры около 1400 К масса твёрдой фазы начала вновь уменьшаться.

7. Напишите уравнение реакции, объясняющей уменьшение массы твёрдой фазы при этой температуре.

8. Как будут изменяться давления **A**, **B** и **C** в сосуде при протекании этой реакции? Ответ объясните.

Дополнительная информация

- 1) Константа равновесия K выражается через давления газов, выраженных в барах (1 бар = 10^5 Па = 750 мм рт. ст.). Твёрдые вещества не входят в выражение для константы равновесия.
- 2) Константа равновесия K связана с изменением энтальпии и энтропии реакции: $-RT \cdot \ln K = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$.

Задача 2 (для 9, 10 и 11 классов)

Кинетика реакции образования фосгена

Кинетика реакции $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$ в газовой фазе была исследована Боденштейном в 1924 г. Им была изучена температурная зависимость константы скорости и порядки реакции по веществам. Реакция эта, как оказалось, протекает по радикальному цепному механизму.

Для установления порядка реакции была проведена серия опытов. Сначала был измерен период полупревращения хлора при различных его начальных концентрациях (от 0.005 М до 0.01 М) и одинаковых начальных концентрациях СО (0.2 М). Было установлено, что период полупревращения хлора не зависит от его начальной концентрации.

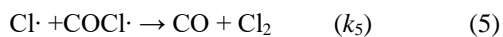
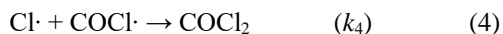
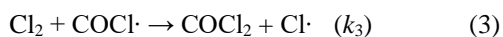
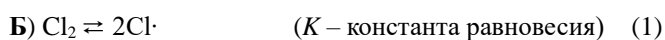
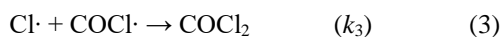
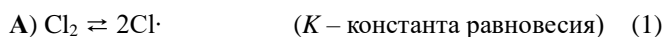
В другом опыте при температуре 450 К была получена следующая зависимость концентрации СО от времени. Начальная концентрация хлора была равна 1.50 М.

$c(\text{CO})$, ммоль/л	5.00	4.06	3.31	2.69
Время, с	0	120	240	360

1. Определите порядок реакции по СО и по хлору. Вычислите константу скорости при 450 К.

Для объяснения экспериментально определенных порядков реакции по реагентам было предложено два механизма (**A** и **B**), приведенных ниже. Для их интерпретации можно использовать приближенные методы химической кинетики: *квазистационарное приближение*, согласно которому скорость

образования нестабильных частиц-радикалов равна скорости их расходования, и *квазиравновесное приближение*, согласно которому для некоторых обратимых стадий наблюдается постоянное соотношение концентраций реагентов и продуктов, соответствующее значению константы равновесия этой стадии.



2. Выведите выражения для скорости образования фосгена для механизмов **А** и **Б**. При выводе необходимо воспользоваться квазистационарным приближением для нестабильных частиц-радикалов, а если указана константа равновесия, то квазиравновесным приближением для соответствующей реакции. В полученных Вами уравнениях должны содержаться только константы скорости и концентрации хлора и СО.

3. Определите порядки реакции по реагентам для механизма **А**.

4. Какие значения может принимать порядок реакции по СО и по Cl_2 для механизма **Б** при различных соотношениях между константами скорости и равновесия?

5. При каких соотношениях между константами равновесия и скорости порядки по веществам для механизма **Б** будут совпадать с экспериментально определёнными (т. е. с рассчитанными Вами в п. 1)? Учтите, что необходимо привести два различных варианта ответа. Для каждого из вариантов запишите выражение для эффективной константы скорости.

6. Было установлено, что k_4 и k_5 имеют близкие значения. Какой из двух предложенных Вами в п. 4 вариантов реализуется на самом деле?

7. Какие из веществ: кислород, пероксид бензоила (C_6H_5COO)₂, хлорид нитрозила (NOCl) – будут повышать скорость образования фосгена в этой реакции? Ответ объясните.

Дополнительная информация. Для реакций различного порядка известны зависимости концентрации реагента от времени в общем виде:

$$n \text{ порядок } (n \neq 1): \frac{1}{c^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}} = (n-1)kt,$$

$$1 \text{ порядок: } \ln \frac{c_0}{c} = kt.$$

Задача 3 (для 9, 10 и 11 классов)

Как вырастить кристалл

В ограниченном кристалле само природное явление как бы ставит готовую, хорошо сформулированную задачу...

И. И. Шафрановский

Однажды на спецкурсе по химии любознательные школьники Антон и Лиза поспорили, кому из них удастся вырастить более крупный монокристалл. Сразу после занятия, не теряя времени, они решили приготовить необходимые для этого растворы.

– Для выращивания монокристалла сначала нужно получить кристалл-затравку, – сказал Антон, медленно перечитывая строки школьной методички, – ...возьмите электроплитку, стакан на 100 мл и приготовьте в нем 50 мл насыщенного при 40 °C раствора $CuSO_4$.

– Ты не сказал, какая масса реактива для этого требуется? – остановила его Лиза.

– Это же очевидно, – усмехнулся Антон, выписывая из справочника по аналитической химии какие-то значения. Затем он взвесил $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, растворил навеску в стакане с водой при нагревании и принялся охлаждать полученный раствор до комнатной температуры.

– Кристаллы выпадают! – обрадовалась Лиза, – Я возьму для затравки самый крупный.

– Тебе это не поможет, – улыбнулся Антон, извлекая из раствора кристалл.

После этого школьники взвесили по 17 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, растворили навески в стаканах объемом на 100 мл, добавив в них по 50 мл воды, затем опустили в

растворы по заправке. Лиза оставила полученный раствор в стакане открытым, а Антон решил схитрить и отдал свой стакан с раствором знакомому студенту Максиму, который пообещал поставить его в старенький лабораторный бокс. Школьник подумал, что выращивание монокристалла в сухом боксе позволит ему легко опередить Лизу.

Через три дня Максим вернул Антону раствор. Однако кристалл в стакане оказался совсем маленьким, что очень удивило школьника. Не желая уступить в споре Лизе, Антон решил быстро найти в интернете новый способ ускоренного роста монокристаллов. В первые же 5 минут поиска он открыл сайт, на котором автор предлагал при выращивании кристаллов добавлять в раствор немного серной кислоты. «Отлично, этот метод подойдет», – торопливо решил Антон. Однако серной кислоты в лаборатории не оказалось, поэтому он добавил в свой стакан несколько капель раствора соляной кислоты и ушел.

На следующий день, вернувшись в кабинет химии, Антон обнаружил, что за ночь его кристалл полностью растворился! «Ужас! Нужно срочно все исправить, пока не поздно...» – подумал школьник и принялся за вычисления. Потратив немного времени на размышления, Антон взял стакан и приготовил такой же исходный раствор, как и четыре дня назад. После чего он поместил стакан с приготовленным раствором в пустой стакан объемом на 250 мл, и приготовил во внешнем стакане насыщенный раствор RbCl в 10 мл воды. Внешний стакан Антон герметично закрыл крышкой.

1. Рассчитайте, какая масса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ потребовалась ребятам при получении затравок.

2. Оцените массу кристаллов Лизы и Антона через три дня после начала эксперимента. Здесь и далее считайте, что комнатная температура и влажность воздуха не изменяются и составляют $25\text{ }^\circ\text{C}$ и 80 % соответственно. До эксперимента сухой бокс был полностью заполнен аргоном, после опыта в нем установилось равновесие. Объем бокса 400 л, внутренний диаметр стакана объемом на 100 мл равен 47 мм. Вкладом массы заправки в массу кристалла необходимо пренебречь.

3. Предложите, как минимум одну обоснованную причину, почему Антон надеялся на более быстрый рост своего монокристалла в боксе, чем в открытом стакане. Что он не учел?

4. Предложите, как минимум один фактор, почему кристалл Антона растворился после добавления в раствор соляной кислоты, и объясните его влияние на систему с точки зрения термодинамики. Аргументированно поясните, мог ли школьник «спасти» свой кристалл, если бы полностью последовал инструкции с сайта и взял серную кислоту?

5. Оцените, кристалл какой массы получит Антон после достижения в своей системе термодинамического равновесия, то есть установления во внешнем стакане давления паров воды, равного насыщенному.

6. За какое время должно установиться равновесие в системе Антона, чтобы он смог на этот момент выиграть в споре у Лизы?

Справочные данные

CuSO_4 : растворимость **22.3 г на 100 г воды (25 °C)**, **28.5 г на 100 г воды (40 °C)**, плотность насыщенных растворов примите равной **1.2 г/см³**.

RbCl : растворимость **94 г на 100 г воды (25 °C)**.

Давление насыщенного пара воды $p^0(25\text{ °C}) = 0.0313$ атм.

Для оценок высоты слоя воды, испарившейся с поверхности в открытую атмосферу, считайте как $h_{\text{исп}}(\text{мм}) = 391.8 \cdot (1 - a) \cdot p^0 \cdot t$, где a – влажность воздуха, p^0 (атм) – давление насыщенных паров воды над чистой водой, t (дни) – время испарения.

Давление насыщенных паров воды над раствором в рассматриваемых растворах можно принять как $p = p^0 \cdot \chi$, где χ – мольная доля воды среди всех частиц в растворе.

Задача 4 (для 9, 10 и 11 классов)

Ферментативный катализ и уравнение Эйринга

Хорошо известно, что чаще всего скорость катализируемых ферментами реакций описывается уравнением Михаэлиса–Ментен:

$$v = \frac{k_{\text{cat}}[E]_0[S]}{K_M + [S]},$$

где v – скорость реакции, $[S]$ – концентрация субстрата (вещества, подвергающегося химическому превращению под действием фермента), $[E]_0$ – общая концентрация фермента в растворе (как в свободном, так и связанном с субстратом виде), k_{cat} – константа скорости превращения субстрата, связанного с ферментом, в продукт реакции, K_M – константа Михаэлиса, характеризующая сродство субстрата к ферменту.

Изучение кинетики гидролиза пирофосфат-аниона в слабнокислом буферном растворе в присутствии 0.66 нМ фермента пирофосфатазы при различных температурах в зависимости от концентрации пирофосфата привело к следующим результатам:

[S], М	$2.00 \cdot 10^{-6}$	$8.00 \cdot 10^{-6}$	$1.80 \cdot 10^{-5}$	$3.20 \cdot 10^{-5}$	$5.00 \cdot 10^{-5}$
v , М·с ⁻¹ (25 °С)	$4.96 \cdot 10^{-8}$	$1.19 \cdot 10^{-7}$	$1.72 \cdot 10^{-7}$	$2.33 \cdot 10^{-7}$	$2.90 \cdot 10^{-7}$
v , М·с ⁻¹ (45 °С)	$2.72 \cdot 10^{-7}$	$8.59 \cdot 10^{-7}$	$1.55 \cdot 10^{-6}$	$2.21 \cdot 10^{-6}$	$2.77 \cdot 10^{-6}$

[S], М	$7.20 \cdot 10^{-5}$	$9.80 \cdot 10^{-5}$	$1.28 \cdot 10^{-4}$	$1.62 \cdot 10^{-4}$	$2.00 \cdot 10^{-4}$
v , М·с ⁻¹ (25 °С)	$3.51 \cdot 10^{-7}$	$4.34 \cdot 10^{-7}$	$5.28 \cdot 10^{-7}$	$6.37 \cdot 10^{-7}$	$7.50 \cdot 10^{-7}$
v , М·с ⁻¹ (45 °С)	$3.51 \cdot 10^{-6}$	$4.08 \cdot 10^{-6}$	$4.88 \cdot 10^{-6}$	$5.48 \cdot 10^{-6}$	$6.40 \cdot 10^{-6}$

1. Что является продуктом гидролиза?

2. Определите значения констант скорости гидролиза пирофосфат-аниона в виде комплекса с пирофосфатазой (k_{cat}) и в отсутствии фермента при 25 и 45 °С.

Для описания зависимости скорости реакции от температуры вместо эмпирического уравнения Аррениуса $k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$ часто используют уравнение Эйринга $k = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}}$, которое имеет теоретическое обоснование. В этом уравнении $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж·К⁻¹ – постоянная Больцмана, $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка, а ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger – энтальпия и энтропия активации, которые

часто принимаются не зависящими от температуры (при не слишком большом ее изменении).

3. Приведите выражения, позволяющие вычислить энергию активации процесса при использовании уравнения Аррениуса и энтальпию активации при использовании уравнения Эйринга, если известны два значения констант скорости реакции k_1 и k_2 при температурах T_1 и T_2 .

4. Если известны значений констант скорости при нескольких температурах, то для определения параметров активации можно построить график зависимости в определенных координатах. Чтобы минимизировать погрешность полученных данных, необходимо, чтобы эта зависимость была линейной, поэтому при анализе кинетики с помощью уравнения Аррениуса используют координаты $\ln k$ против $1/T$. Какие координаты следует использовать в случае уравнения Эйринга?

5. Используя уравнение Эйринга, оцените значения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса (при 25 °С) активации гидролиза пирофосфат-аниона в виде комплекса с ферментом и в отсутствие фермента. Можно ли заключить, что ферментативный катализ в данном случае имеет энтальпийную либо энтропийную природу?

6. Выберите верное утверждение:

- а) фермент снижает энтальпию гидролиза
- б) фермент повышает энтропию гидролиза
- в) оба утверждения а) и б) верны
- г) оба утверждения а) и б) неверны

Задания практического тура

Девятый класс

Определение общей жесткости, содержания ионов кальция и магния в природных водах

Одной из важных характеристик природных вод, во многом определяющих возможности их использования человеком, является жесткость воды. Она определяется концентрациями эквивалентов ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} и измеряется в моль/л. Под эквивалентом понимают условную или реальную частицу, замещающую при протекании реакции (кислотно-основное взаимодействие, ионный обмен, образование комплекса) 1 атом водорода. Например, $1/2\text{Ca}^{2+}$, $1/2\text{Mg}^{2+}$ - это эквиваленты кальция и магния, их молярные массы равны 20.04 и 12.15 г/моль соответственно.

По величине общей жесткости природные воды принято классифицировать на группы (Таблица 1).

Таблица 1. Классификация природных вод по величине общей жесткости

Общая жесткость, моль/м ³	Группа воды
< 1.5	Очень мягкая
1.5-3.0	Мягкая
3.0-5.4	Средней жесткости
5.4-10.7	Жесткая
>10.7	Очень жесткая

Сущность метода определения общей жесткости, содержания ионов кальция и магния в природных водах. В основе определения общей жесткости и содержания ионов кальция лежит комплексометрическое титрование анализируемой воды раствором трилона Б (динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, условно обозначаемая как $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$). Точку эквивалентности определяют с помощью металлоиндикаторов, которые представляют собой органические вещества, образующие с ионами металла соединения, окраска которых отличается от окраски самого индикатора. В случае определения общей жесткости в качестве металлоиндикатора используется эриохром черный Т, в случае определения содержания ионов

кальция – мурексид. Соединение металлоиндикатора с ионом металла менее прочное, чем соединение металла с трилоном Б, в процессе титрования металлоиндикатор высвобождается из соединения и окрашивает раствор в другой цвет. Содержание ионов магния определяется по разности общей жесткости и содержания ионов кальция.

Задание. Ознакомьтесь с методиками определения. Используя имеющееся оборудование и реактивы, определите общую жесткость и содержание ионов кальция и магния (ммоль/л) в анализируемой воде. По величине общей жесткости отнесите анализируемую природную воду к одной из групп (табл.1).

Ответьте на теоретические вопросы:

1. Что такое общая, карбонатная, некарбонатная жесткости?
2. Определите значения общей, карбонатной, некарбонатной жесткостей в воде реки Северная Двина в осеннюю межень (табл.2). К какой группе вод по величине общей жесткости следует отнести воды Северной Двины?

Таблица 2.

Ионы	Содержание, ммоль/л
Катионы:	
Na ⁺	0.56
Mg ²⁺	0.92
Ca ²⁺	2.10
Анионы	
Cl ⁻	1.42
SO ₄ ²⁻	1.54
HCO ₃ ⁻	2.10

3. Почему при определении содержания кальция в присутствии магния в колбу для титрования добавляют 2М NaOH (см. методику)?
4. Объясните присутствие коэффициента «2» в формуле для вычисления общей жесткости и коэффициента «1/2» в формуле для вычисления содержания ионов магния.
5. Какую массу соды Na₂CO₃, необходимо добавить к 10 л воды, чтобы устранить жесткость, обусловленную содержанием ионов кальция и

магния с концентрацией 60 мг/л и 30 мг/л соответственно?

Оборудование: бюретка на 25 мл, шпатель, мерные пипетки на 2, 5, 100 мл, груша, колба Эрленмейера на 250 мл, воронка для бюретки, промывалка с дистиллированной водой, стакан для слива.

Реактивы: 0.05 М (точной концентрации) раствор трилона Б; аммиачный буферный раствор (рН = 10); 2 М раствор гидроксида натрия, металлоиндикаторы: эриохром черный Т (растертый с хлоридом натрия), мурексид (растертый с хлоридом натрия).

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Определение общей жесткости. В коническую колбу объемом 250 мл отбирают мерной пипеткой 100 мл анализируемой воды. Затем с помощью мерной пипетки к анализируемой воде добавляют 5 мл аммиачного буферного раствора и на кончике шпателя эриохром черный Т до получения вишнево-красного окрашивания. После чего титруют 0.05 М раствором трилона Б до появления синего окрашивания. Титрование повторяют до достижения трех результатов, отличающихся не более чем на 0.1 мл. Эти результаты усредняют.

Общую жесткость воды (X, ммоль/л) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{2 \cdot V_{\text{трБ}} \cdot C_{\text{трБ}} \cdot 1000}{V_{\text{пр}}}$$

где $V_{\text{трБ}}$ – объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование, мл;

$C_{\text{трБ}}$ – концентрация трилона Б, моль/л;

$V_{\text{пр}}$ – объем воды, взятый на определение, мл.

Определение содержания ионов кальция.

В коническую колбу объемом 250 мл отбирают мерной пипеткой 100 мл анализируемой воды. Затем с помощью мерной пипетки к анализируемой воде добавляют 2 мл 2 М раствора NaOH и на кончике шпателя мурексид до получения красного окрашивания. После чего титруют 0.05 М раствором трилона Б до появления фиолетового окрашивания. Титрование повторяют до достижения трех результатов, отличающихся не более чем на 0.1 мл. Эти

результаты усредняют.

Содержание кальция (Y , ммоль/л) рассчитывают по формуле:

$$Y = \frac{V_{\text{трБ}} \cdot C_{\text{трБ}} \cdot 1000}{V_{\text{пр}}}$$

где $V_{\text{трБ}}$ – объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование, мл;

$C_{\text{трБ}}$ – концентрация трилона Б, моль/л;

$V_{\text{пр}}$ – объем воды, взятый на определение, мл.

Определение содержания ионов магния.

Содержание ионов магния (Z , ммоль/л) вычисляют по разности между общей жесткостью и содержанием ионов кальция по следующей формуле:

$$Z = 1/2 \cdot X - Y$$

Десятый класс

Определение показателей технологического раствора, применяемого для отбелики сульфатной целлюлозы

Получаемая при сульфатцеллюлозном способе целлюлоза обладает невысокой белизной и повышенным содержанием лигнинных веществ. Для придания ей необходимых товарных свойств, проводится отбелка. Основным раствором, используемым в отбелке, является щелочной раствор гипохлорита натрия.

Раствор гипохлорита натрия контролируется по показателям общей щёлочности и содержанию активного хлора. Важнейшей характеристикой гипохлорита является содержание в нем активного хлора. По этому показателю дозируют реагенты на отбелку, а также контролируют процесс отбелки.

Как правило, раствор гипохлорита, используемый в отбелке, содержит 25 – 40 г/л активного хлора при общей щёлочности 2 – 5 г Na_2O /л.

Сущность метода определения показателей гипохлорита натрия. К измеренному объему раствора гипохлорита натрия добавляют избыток иодида калия и соляной кислоты, после чего титрованием тиосульфатом натрия с использованием крахмала в роли индикатора определяют содержание активного хлора. Результат анализа выражают в г Cl_2 /л.

Для определения общей щёлочности к пробе гипохлорита натрия добавляют избыток тиосульфата натрия, после чего оттитровывают пробу соляной кислотой в присутствии фенолфталеина. Результат определения общей щёлочности выражают в г Na_2O /л.

Задание. Используя имеющиеся на столе реактивы и оборудование, определите показатели содержания активного хлора и общей щёлочности (в единицах г Na_2O /л) в выданном растворе гипохлорита натрия.

По полученным результатам определите среднее значение концентрации.

Ответьте на теоретические вопросы:

1. К какому типу титрования относится титрование при определении активного хлора? Напишите уравнения химических реакций протекающих при данном определении.
2. Напишите уравнения полной электролитической диссоциации компонентов щелочного раствора гипохлорита натрия.
3. Каков рН раствора гипохлорита натрия при содержании Na_2O 3.1 г/л? Ответ пояснить расчётом.
4. Чем обусловлено изменение цвета индикаторов при определении активного хлора и общей щёлочности?
5. Напишите уравнения химических реакций протекающих при определении общей щёлочности в щелочном растворе гипохлорита натрия.
6. К какому виду титрования относится титрование при определении щелочности раствора гипохлорита?

Реактивы: 0.1 н HCl (точной концентрации), 0.1 н $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (точной концентрации), фенолфталеин 0.1 % спиртовой раствор, 10 %-ный раствор KI, 5 %-ный раствор HCl, 1 %-ный раствор крахмала.

Оборудование: бюретка на 25 мл с воронкой, пипетки на 2, 5 и 10 мл, мерный цилиндр на 50 мл, колба Эрленмейера на 250 мл, капельницы Шустера для индикаторов.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Определение активного хлора. В коническую колбу на 250 мл наливают 50 мл дистиллированной воды и в нее с помощью пипетки на 2 мл приливают 1 мл анализируемого раствора гипохлорита. Добавляют пипеткой 10 мл 10 %-ного раствора иодида калия и пипеткой на 5 мл – 2 мл 5 %-ного раствора соляной кислоты. Выделившийся иод титруют без интенсивного перемешивания из бюретки 0.1 н раствором тиосульфата натрия до слабо-желтой окраски раствора. Затем приливают 2 – 3 капли 1 %-ного раствора крахмала и продолжают титрование при перемешивании 0.1 н раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, прибавляя его по каплям до обесцвечивания раствора.

Анализ повторяют до достижения 3-х результатов, отличающихся не более чем на 0.1 мл. Эти результаты усредняют.

Определение общей щёлочности. В коническую колбу ёмкостью 250 мл отбирают пипеткой (чистой! сполоснуть после предыдущего анализа) 5 мл анализируемого раствора гипохлорита натрия и добавляют к нему 0.1 н раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в количестве, соответствующем пятикратному объёму (в мл), идущему на определение содержания активного хлора в 1 мл гипохлорита по методике, описанной ранее. Добавляют 4 капли фенолфталеина и оттитровывают 0.1 н соляной кислотой до обесцвечивания.

Анализ повторяют до достижения 3-х результатов, отличающихся не более чем на 0.1 мл. Эти результаты усредняют.

Одиннадцатый класс

Окраска веществ и их растворов обусловлена поглощением части проходящего через них светового излучения в определенном диапазоне длин волн. Чем больше концентрация поглощающего вещества, тем меньше интенсивность проходящего через раствор излучения с данной длиной волны. Значит, измеряя интенсивность прошедшего излучения, можно сделать вывод о содержании вещества. На этом принципе основан метод химического анализа, называемый спектрофотометрия. Математически связь интенсивности излучения с концентрацией поглощающего вещества в растворе описывается законом Бугера–Ламберта–Бера: $-\lg(I/I_0) = klc$; где I – интенсивность прошедшего через раствор излучения с данной длиной волны, I_0 – интенсивность падающего излучения, k – коэффициент поглощения вещества, зависящий от природы вещества, растворителя и некоторых других факторов, l – длина пути излучения в растворе, c – концентрация вещества. Аналитические приборы, используемые в этом методе (фотометры) вычисляют и выдают в виде результата величину $-\lg(I/I_0) = A$, которую называют оптической плотностью. Таким образом, оптическая плотность линейно связана с концентрацией поглощающего вещества в растворе.

Определение содержания примеси салициловой кислоты в аспирине

Дан раствор препарата аспирина с примесью салициловой кислоты, общее содержание (мг/л) этих соединений в растворе известно. Используя имеющиеся на столе реактивы и оборудование, с помощью фотометрического метода определите концентрацию в растворе и рассчитайте массовую долю салициловой кислоты в препарате.

Ответьте на следующие вопросы:

1. Приведите структурные формулы салициловой (2-гидроксибензойной) кислоты и аспирина (ацетилсалициловой кислоты). К каким классам соединений можно отнести салициловую кислоту и аспирин?

2. В результате какого превращения происходит изменение окраски реакционной смеси при добавлении раствора соли Fe(III)? Приведите уравнение

реакции. Почему эту реакцию можно использовать для определения салициловой кислоты в присутствии аспирина?

3. Приведите реакции получения салициловой кислоты из фенолята натрия, *o*-аминобензойной кислоты, салицилового альдегида.

Оборудование:

1. Фотометр (1 шт.), кювета с толщиной рабочего слоя 2 см (1 шт.).
2. Пробирка стеклянная мерная со шлифом П-2-25-14/23 (объем 25 мл) с пробкой (11 шт.).
3. Градуированная пипетка на 2 мл (2 шт.).
4. Штатив для 11 пробирок (1 шт.).
5. Груша (1 шт.).
6. Песочные часы на 2 мин (1 шт.).
7. Нарезанная фильтровальная бумага.
8. Промывалка с дистиллированной водой (1 шт.).
9. Бумага миллиметровая.
10. Линейка.

Реактивы:

1. Раствор соли железа(III) известной концентрации ($C_{\text{Fe(III)}}$, моль/л) стандартный спиртовый раствор салициловой кислоты известной концентрации ($C_{\text{ст}}$, мг/л) для построения калибровочного (градуировочного) графика.

2. Анализируемый раствор – спиртовый раствор аспирина и салициловой кислоты неизвестной концентрации салициловой кислоты, которую необходимо определить. Общая массовая концентрация смеси салициловой кислоты и аспирина задана.

Построение калибровочного (градуировочного) графика.

В 8 мерных пробирок пипетками вносят по 2 мл раствора соли железа(III) и с интервалом в 2 мин – известные объемы ($V_i = 0.25; 0.5; 0.75; 1.0; 1.25; 1.5; 1.75; 2.0$ мл) стандартного раствора салициловой кислоты, доводя объем раствора в каждой пробирке дистиллированной водой до метки 25 мл и перемешивая. Через 20 мин в кювету наливают раствор из 1-й пробирки и

измеряют оптическую плотность на фотометре при длине волны 525 нм. С интервалом в 2 мин фотометрируют растворы из остальных пробирок и записывают оптическую плотность каждого раствора. (Инструкция по работе на фотометре прилагается).

С учетом разбавления концентрацию салициловой кислоты (C_i , мг/л) в фотометрируемых растворах вычисляют по формуле:

$$C_i = C_{ст} V_i / 25$$

где V_i – объем стандартного раствора салициловой кислоты, мл;

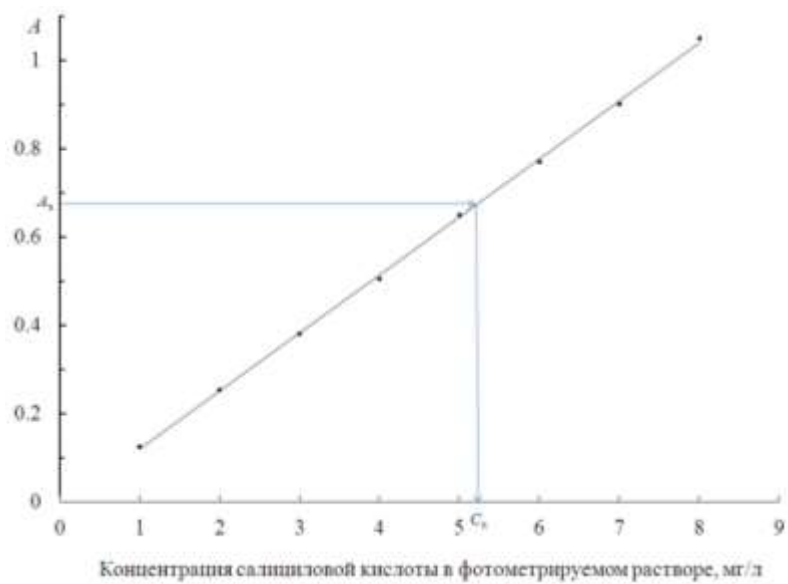
$C_{ст}$ – концентрация стандартного раствора салициловой кислоты, мг/л;

25 – объем раствора, мл.

По измеренным значениям оптической плотности при 525 нм строят график зависимости оптической плотности при 525 нм от концентрации салициловой кислоты (C_i , мг/л) в фотометрируемом растворе. Экспериментальные точки аппроксимируют прямой.

Определение салициловой кислоты в анализируемом растворе с неизвестной концентрацией. В мерную пробирку пипетками вносят 2 мл раствора соли железа(III) и аликвоту (V_x , мл) анализируемого раствора аспирина и салициловой кислоты, объем раствора доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Через 20 мин раствор фотометрируют при 525 нм. В том случае, если измеренное значение оптической плотности анализируемого раствора выходит за рекомендуемые пределы, указанные в Инструкции по работе на фотометре, анализ проводят с другим объемом аликвоты (V_x , мл) анализируемого раствора. Анализ проводят дважды.

Содержание салициловой кислоты (C_x , мг/л) в фотометрируемом растворе определяют по калибровочному (градуировочному) графику и пересчитывают на содержание салициловой кислоты в анализируемом растворе ($C_{ск}$, мг/л) с учетом объема аликвоты V_x :



По полученным результатам двух параллельных определений вычисляют среднее значение концентрации салициловой кислоты (мг/л).

Таблица ионных радиусов, Å

Ион	КЧ*	Радиус	Ион	КЧ*	Радиус	Ион	КЧ*	Радиус
Ag ⁺¹	2	0.67	Cd ⁺²	12	1.31	Cu ⁺²	4	0.57
Ag ⁺¹	4	1.02	Ce ⁺³	6	1.01	Cu ⁺²	6	0.73
Ag ⁺¹	6	1.15	Ce ⁺³	8	1.143	Cu ⁺³	6(НС)	0.54
Ag ⁺²	4	0.79	Ce ⁺³	10	1.25	Dy ⁺²	6	1.07
Ag ⁺²	6	0.94	Ce ⁺³	12	1.34	Dy ⁺²	8	1.19
Ag ⁺³	4	0.67	Ce ⁺⁴	6	0.87	Dy ⁺³	6	0.912
Ag ⁺³	6	0.75	Ce ⁺⁴	8	0.97	Dy ⁺³	8	1.027
Al ⁺³	4	0.39	Ce ⁺⁴	10	1.07	Er ⁺³	6	0.89
Al ⁺³	6	0.535	Ce ⁺⁴	12	1.14	Er ⁺³	8	1.004
As ⁺³	6	0.58	Cl ⁻¹	6	1.81	Eu ⁺²	6	1.17
Au ⁺¹	6	1.37	Co ⁺²	4(BC)	0.58	Eu ⁺²	8	1.25
Au ⁺³	4	0.68	Co ⁺²	6(BC)	0.745	Eu ⁺²	10	1.35
Au ⁺³	6	0.85	Co ⁺²	6(НС)	0.65	Eu ⁺³	6	0.947
Au ⁺⁵	6	0.57	Co ⁺³	6(BC)	0.61	Eu ⁺³	8	1.066
Ba ⁺²	6	1.35	Co ⁺³	6(НС)	0.545	F ⁻¹	4	1.31
Ba ⁺²	8	1.42	Cr ⁺²	6(BC)	0.8	F ⁻¹	6	1.33
Ba ⁺²	10	1.52	Cr ⁺²	6(НС)	0.73	Fe ⁺²	4(BC)	0.63
Ba ⁺²	12	1.61	Cr ⁺³	6	0.615	Fe ⁺²	4(BC)	0.64
Be ⁺²	4	0.27	Cr ⁺⁴	4	0.41	Fe ⁺²	6(BC)	0.78
Be ⁺²	6	0.45	Cr ⁺⁴	6	0.55	Fe ⁺²	6(НС)	0.61
Bi ⁺³	6	1.03	Cr ⁺⁵	4	0.345	Fe ⁺²	8(BC)	0.92
Bi ⁺³	8	1.17	Cr ⁺⁵	6	0.49	Fe ⁺³	4(BC)	0.49
Bi ⁺⁵	6	0.76	Cr ⁺⁶	4	0.26	Fe ⁺³	6(BC)	0.645
Br ⁻¹	6	1.96	Cr ⁺⁶	6	0.44	Fe ⁺³	6(НС)	0.55
Ca ⁺²	6	1	Cs ⁺¹	6	1.67	Fe ⁺³	8(BC)	0.78
Ca ⁺²	8	1.12	Cs ⁺¹	8	1.74	Fe ⁺⁴	6	0.585
Ca ⁺²	10	1.23	Cs ⁺¹	10	1.81	Fe ⁺⁶	4	0.25
Ca ⁺²	12	1.34	Cs ⁺¹	12	1.88	Ga ⁺³	4	0.47
Cd ⁺²	4	0.78	Cu ⁺¹	2	0.46	Ga ⁺³	6	0.62
Cd ⁺²	6	0.95	Cu ⁺¹	4	0.6	Gd ⁺³	6	0.938
Cd ⁺²	8	1.1	Cu ⁺¹	6	0.77	Gd ⁺³	8	1.053

Ион	КЧ*	Радиус	Ион	КЧ*	Радиус	Ион	КЧ*	Радиус
Ge ⁺²	6	0.73	Lu ⁺³	6	0.861	Nb ⁺⁵	4	0.48
Ge ⁺⁴	4	0.39	Lu ⁺³	8	0.977	Nb ⁺⁵	6	0.64
Ge ⁺⁴	6	0.53	Mg ⁺²	4	0.57	Nb ⁺⁵	8	0.74
Hf ⁺⁴	4	0.58	Mg ⁺²	6	0.72	Nd ⁺²	8	1.29
Hf ⁺⁴	6	0.71	Mg ⁺²	8	0.89	Nd ⁺³	6	0.983
Hf ⁺⁴	8	0.83	Mn ⁺²	8	0.96	Nd ⁺³	8	1.109
Hg ⁺¹	6	1.19	Mn ⁺²	4(BC)	0.66	Nd ⁺³	12	1.27
Hg ⁺²	2	0.69	Mn ⁺²	5(BC)	0.75	Ni ⁺²	4	0.55
Hg ⁺²	4	0.96	Mn ⁺²	6(BC)	0.83	Ni ⁺²	6	0.69
Hg ⁺²	6	1.02	Mn ⁺²	6(HC)	0.67	Ni ⁺³	6(BC)	0.6
Hg ⁺²	8	1.14	Mn ⁺³	6(BC)	0.645	Ni ⁺³	6(HC)	0.56
Ho ⁺³	6	0.901	Mn ⁺³	6(HC)	0.58	Ni ⁺⁴	6(HC)	0.48
Ho ⁺³	8	1.015	Mn ⁺⁴	4	0.39	O ⁻²	4	1.38
Ho ⁺³	10	1.12	Mn ⁺⁴	6	0.53	O ⁻²	6	1.4
I ⁻¹	6	2.2	Mn ⁺⁵	4	0.33	O ⁻²	8	1.42
In ⁺³	4	0.62	Mn ⁺⁶	4	0.255	OH ⁻¹	2	1.32
In ⁺³	6	0.8	Mn ⁺⁷	4	0.25	OH ⁻¹	4	1.35
In ⁺³	8	0.92	Mn ⁺⁷	6	0.46	OH ⁻¹	6	1.37
Ir ⁺³	6	0.68	Mo ⁺³	6	0.69	Os ⁺⁴	6	0.63
Ir ⁺⁴	6	0.625	Mo ⁺⁴	6	0.65	Os ⁺⁵	6	0.575
Ir ⁺⁵	6	0.57	Mo ⁺⁵	4	0.46	Os ⁺⁶	6	0.545
K ⁺¹	6	1.38	Mo ⁺⁵	6	0.61	Os ⁺⁷	6	0.525
K ⁺¹	8	1.51	Mo ⁺⁶	4	0.41	Os ⁺⁸	4	0.39
K ⁺¹	10	1.59	Mo ⁺⁶	6	0.59	Pb ⁺²	4	0.98
K ⁺¹	12	1.64	N ⁻³	4	1.46	Pb ⁺²	6	1.19
La ⁺³	6	1.032	Na ⁺¹	4	0.99	Pb ⁺²	8	1.29
La ⁺³	8	1.16	Na ⁺¹	6	1.02	Pb ⁺²	10	1.4
La ⁺³	10	1.27	Na ⁺¹	8	1.18	Pb ⁺²	12	1.49
La ⁺³	12	1.36	Na ⁺¹	12	1.39	Pb ⁺⁴	4	0.65
Li ⁺¹	4	0.59	Nb ⁺³	6	0.72	Pb ⁺⁴	6	0.775
Li ⁺¹	6	0.76	Nb ⁺⁴	6	0.68	Pb ⁺⁴	8	0.94
Li ⁺¹	8	0.92	Nb ⁺⁴	8	0.79	Pd ⁺²	4	0.64

Ион	КЧ*	Радиус	Ион	КЧ*	Радиус	Ион	КЧ*	Радиус
Pd ⁺²	6	0.86	Sm ⁺²	8	1.27	Tl ⁺¹	8	1.59
Pd ⁺⁴	6	0.615	Sm ⁺³	6	0.958	Tl ⁺¹	12	1.7
Pr ⁺³	6	0.99	Sm ⁺³	8	1.079	Tl ⁺³	4	0.75
Pr ⁺³	8	1.126	Sm ⁺³	12	1.24	Tl ⁺³	6	0.885
Pr ⁺⁴	6	0.85	Sn ⁺⁴	4	0.55	Tl ⁺³	8	0.98
Pr ⁺⁴	8	0.96	Sn ⁺⁴	6	0.69	Tm ⁺²	6	1.03
Pt ⁺²	4	0.6	Sn ⁺⁴	8	0.81	Tm ⁺³	6	0.88
Pt ⁺²	6	0.8	Sr ⁺²	6	1.18	Tm ⁺³	8	0.994
Pt ⁺⁴	6	0.625	Sr ⁺²	8	1.26	V ⁺²	6	0.79
Ra ⁺²	8	1.48	Sr ⁺²	10	1.36	V ⁺³	6	0.64
Ra ⁺²	12	1.7	Sr ⁺²	12	1.44	V ⁺⁴	6	0.58
Rb ⁺¹	6	1.52	Ta ⁺³	6	0.72	V ⁺⁴	8	0.72
Rb ⁺¹	8	1.61	Ta ⁺⁴	6	0.68	V ⁺⁵	4	0.355
Rb ⁺¹	10	1.66	Ta ⁺⁵	6	0.64	V ⁺⁵	6	0.54
Rb ⁺¹	12	1.72	Ta ⁺⁵	8	0.74	W ⁺⁴	6	0.66
Re ⁺⁴	6	0.63	Tb ⁺³	6	0.923	W ⁺⁵	6	0.62
Re ⁺⁵	6	0.58	Tb ⁺³	8	1.04	W ⁺⁶	4	0.42
Re ⁺⁶	6	0.55	Tb ⁺⁴	6	0.76	W ⁺⁶	6	0.6
Re ⁺⁷	4	0.38	Tb ⁺⁴	8	0.88	Y ⁺³	6	0.9
Re ⁺⁷	6	0.53	Tc ⁺⁴	6	0.645	Y ⁺³	8	1.019
Rh ⁺³	6	0.665	Tc ⁺⁷	4	0.37	Yb ⁺²	6	1.02
Rh ⁺⁴	6	0.6	Tc ⁺⁷	6	0.56	Yb ⁺²	8	1.14
Ru ⁺³	6	0.68	Te ⁺⁴	4	0.66	Yb ⁺³	6	0.868
Ru ⁺⁴	6	0.62	Te ⁺⁴	6	0.97	Yb ⁺³	8	0.985
Ru ⁺⁵	6	0.565	Te ⁻²	6	2.21	Zn ⁺²	4	0.6
Ru ⁺⁸	4	0.36	Ti ⁺²	6	0.86	Zn ⁺²	6	0.74
S ⁻²	6	1.84	Ti ⁺³	6	0.67	Zn ⁺²	8	0.9
Sb ⁺³	6	0.76	Ti ⁺⁴	4	0.42	Zr ⁺⁴	4	0.59
Sc ⁺³	6	0.745	Ti ⁺⁴	6	0.605	Zr ⁺⁴	6	0.72
Sc ⁺³	8	0.87	Ti ⁺⁴	8	0.74	Zr ⁺⁴	8	0.84
Se ⁻²	6	1.98	Tl ⁺¹	6	1.5			

* - КЧ – координационное число, ВС- высокоспиновое, НС – низкоспиновое состояние, 1Å = 10⁻⁸см