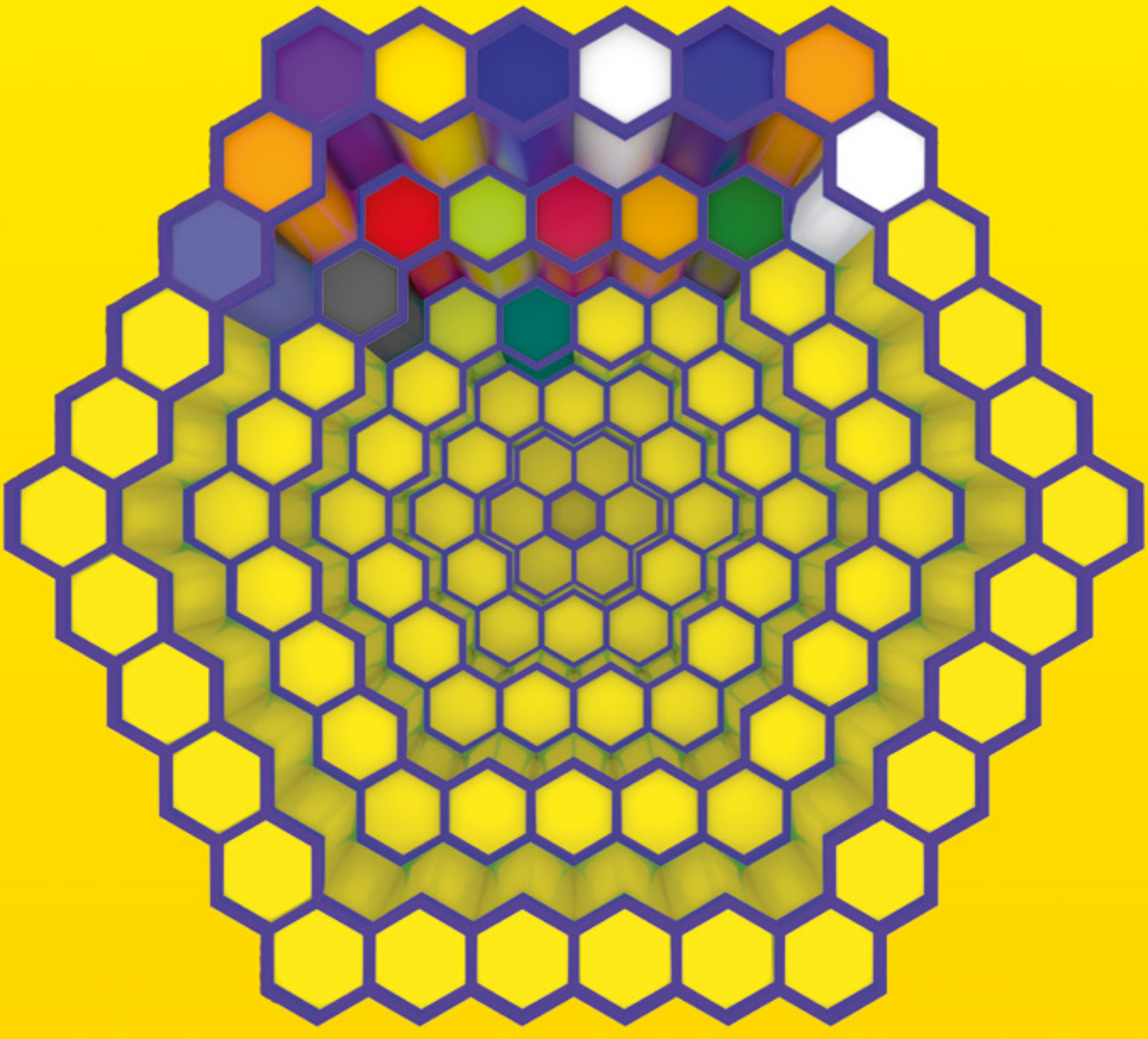


Образовательный центр «Сириус»

XVII Химическая образовательная программа

Тема номера:

Рений

Образовательный центр «Сириус»

XVII Химическая образовательная программа

1 — 22 августа 2025

Издание подготовлено
при поддержке Образовательного
центра «**Сириус**»

Научные редакторы:

Андрей Дроздов
Вадим Ерёмин

Редактор:

Максим Андреев

Дизайн-макет и вёрстка:

Денис Ратников

Иллюстрации:

Вероника Ратникова
Денис Ратников

Фотографии:

Вадим Ерёмин
Денис Ратников
Медиадом Сириус

Авторы статей:

Александр Евсюков
Андрей Дроздов
Булат Курамшин
Вадим Ерёмин
Максим Лиханов
Расул Эфендиев

ISSN: 2713-1084

A0 Содержание

6 Химики в Сириусе

7 A1 Вступительное слово

9 A1 Наш почётный гость

11 A2 Фотографии

16 Олимпиады

17 B1 Международная химическая олимпиада 2025 года — снова четыре золота

27 B2 Задачи олимпиады апрельской программы

44 Теория

45 C1 Химия рения

56 Практикум

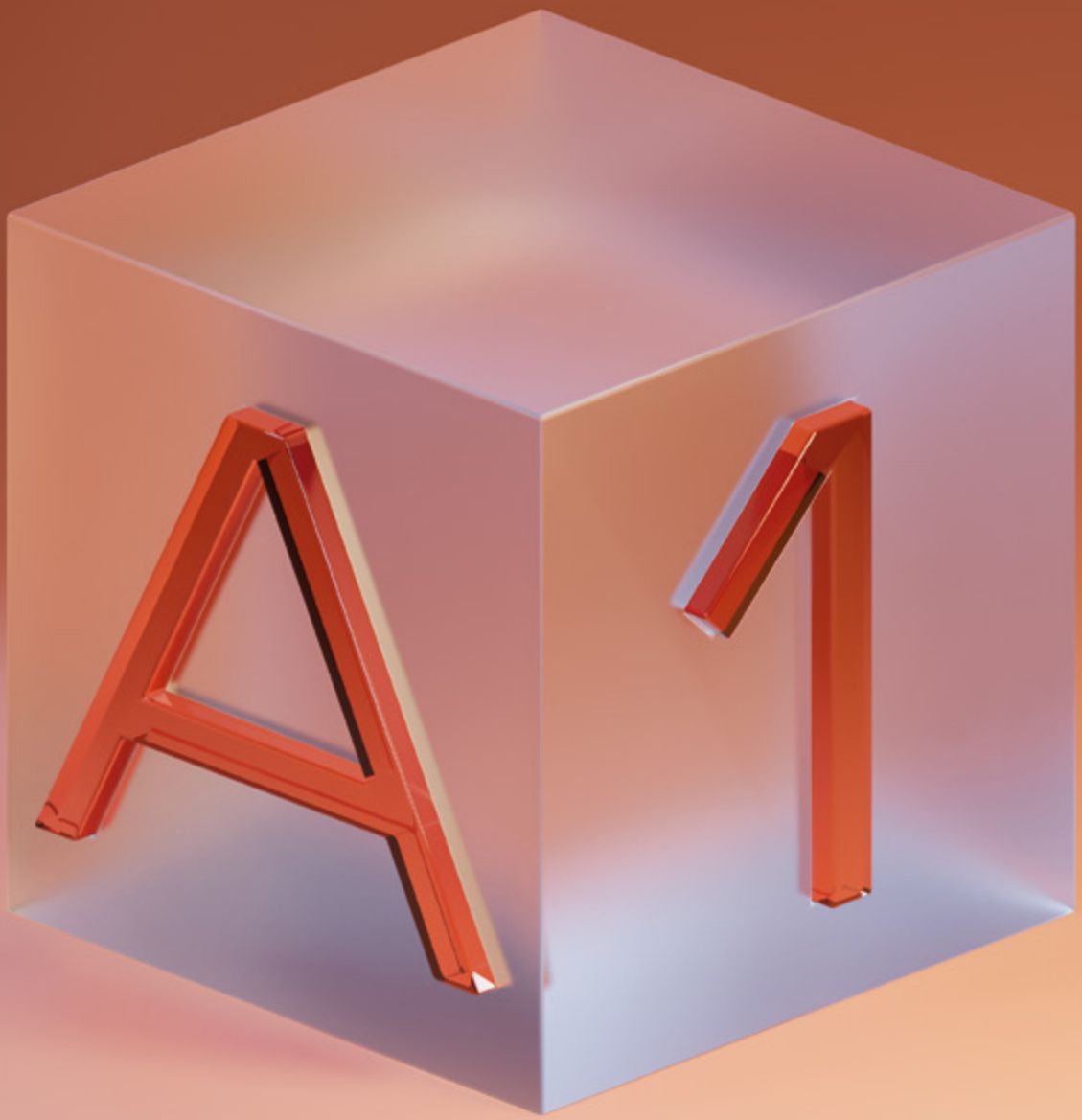
57 D1 Опыты по химии рения

65 D2 Нешкольные особенности школьных реакций

74 Не только о химии

75 E1 Рений и Сириус, в филателии и не только

79 Ответы и решения


A1

Вступительное слово

Дорогие друзья и коллеги!

Вот и подошла к концу XVII Химическая образовательная программа, объединившая 200 одарённых школьников более чем из 40 регионов Российской Федерации и команду преподавателей, собранную химическим факультетом Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова. Три недели, проведённые вами в Сириусе, были наполнены впечатлениями — лекциями и семинарами, тренингами по решению задач, экспериментальной работой в химических лабораториях, включающей выполнение сложных синтезов и практико-ориентированных задач в области неорганического материаловедения и химии природных соединений. С вами работала команда преподавателей из Московского университета и Казанского (Приволжского) федерального университета, а также школьные учителя, занимающиеся олимпиадной подготовкой в различных регионах России. Именно олимпиадная подготовка и лежит в основе проведения наших химических программ. И она приносит результаты. На 57-й Международной химической олимпиаде, которая проходила в Дубае, столице ОАЭ, в июле 2025 года все четыре участника, представлявшие Россию, завоевали золотые медали! Поздравляем победителей! Отметим, что все они были участниками августовской программы 2024 года. Это означает, что с очень большой вероятностью среди вас есть победители будущих международных олимпиад.

В этом августе мы продолжили традицию посвящать наши программы химическим элементам. На этот раз мы выбрали рений — один из самых загадочных химических элементов, обладающий многими необычными свойствами. Он был открыт только в XX веке, последним из тех химических элементов, которые имеют стабильные нуклиды. Ему же посвящён и августовский номер журнала.

Структура номера традиционна. В нём вы найдете статью Б. К. Курамшина о химии рения, а также посвящённый ему виртуальный практикум. Статья В. В. Ерёмина расскажет вам о Международной олимпиаде школьников по химии, в ней приведено и несколько заданий этой олимпиады. В разделе «Практикум» вы прочитаете о некоторых проведённых школьниками простых химических экспериментах, интерпретация которых идёт вразрез с теми традиционными представлениями, которые попали в некоторые учебники и даже в задания ЕГЭ.

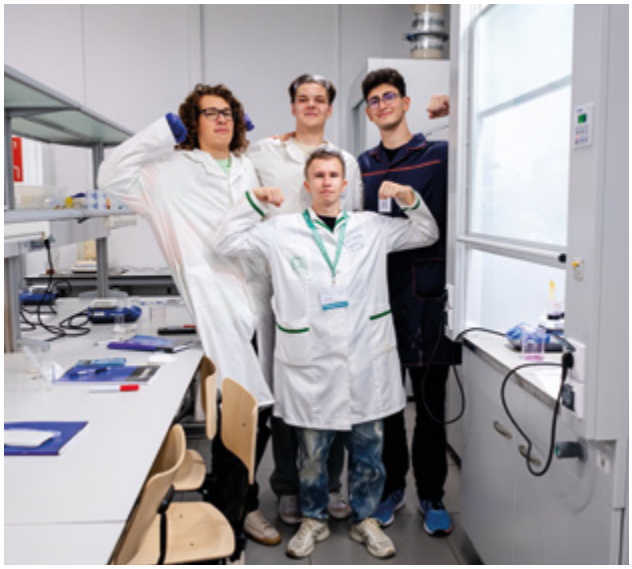
Начиная с этого номера, мы решили публиковать в журнале все задания олимпиады, завершающей химическую образовательную программу. Разумеется, мы не можем опубликовать в этом журнале олимпиаду нашей августовской смены, поэтому представляем вам олимпиаду XVI Химической образовательной программы, состоявшейся в апреле 2025 года. А вот задания олимпиад первых 15 химических образовательных программ ОЦ «Сириус» издал в виде отдельной книги. Мы рекомендуем вам использовать её в олимпиадной подготовке.

В этом году мы, как обычно, проводим конкурс задач, составленных участниками нашей программы. Обычно мы публиковали в журнале три самые интересные задачи, но, начиная с этого времени, все отобранные задачи будут представлены в отдельном сборнике, который выйдет в начале 2026 года.

Традиционная филателистическая заметка, написанная В. В. Ерёминым и М. С. Лихановым, познакомит вас с историей предсказания химического элемента рения, происхождением его названия, природными источниками и некоторыми современными открытиями в химии рения. Вы также познакомитесь с новой, красивой почтовой маркой, которая увековечила «Сириус» в почтовой истории России.

Желаем вам успехов в познании химии и побед в олимпиадах!

А. А. Дроздов, В. В. Ерёмин



Наш почётный гость

Академик Степан Николаевич Калмыков

Академик Степан Николаевич Калмыков — выдающийся российский радиохимик, чья научная карьера тесно связана с химическим факультетом МГУ. Он впервые показал ключевую роль коллоидных частиц в миграции плутония с подземными водами, что стало важным вкладом в экологическую безопасность и ядерную химию. Его исследования охватывают методы разделения радионуклидов, использование углеродных наноматериалов и получение медицинских радионуклидов.

С 2022 года С. Н. Калмыков — академик РАН и научный руководитель химфака МГУ, а также вице-президент Российской академии наук. Он автор более 300 научных публикаций, 9 монографий и 13 патентов, лауреат множества престижных премий, включая награды Росатома и РАН. Благодаря его усилиям активно развивается сотрудничество с МАГАТЭ и международными научными организациями.

Степан Николаевич Калмыков активно сотрудничает с Научно-технологическим университетом «Сириус», где входит в состав Научно-технологического совета — ключевого органа, определяющего стратегические направления развития университета. Его участие помогает формировать научную повестку в области радиохимии, экологии и ядерной безопасности, а также способствует интеграции фундаментальной науки с прикладными исследованиями в рамках проектов «Сириуса».

Такое взаимодействие отражает стремление Калмыкова к развитию научной среды, ориентированной на междисциплинарность и подготовку нового поколения исследователей. Университет «Сириус» стал площадкой, где его опыт и авторитет играют важную роль в создании передовых образовательных и исследовательских программ.

С. Н. Калмыков регулярно выступает с лекциями и перед талантливыми школьниками, приезжающими в Сириус со всех концов России для участия в Образовательных программах, организуемых Фондом «Талант и успех».

A2

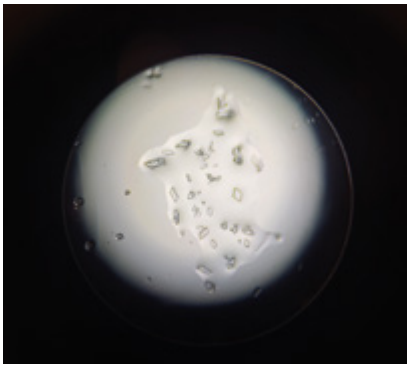
Леонид Валеев, Н8, Пенза

Искандер Кималов, Н1, Уфа

Леонид Валеев, Н8, Пенза

Разанкова Надежда, Н8, Москва

Леонид Валеев, Н8, Пенза



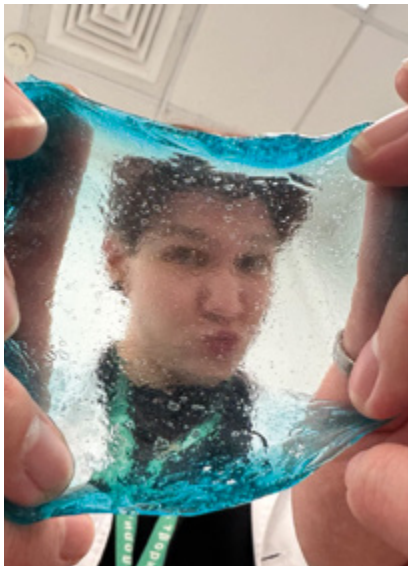
Искандер Кималов, Н1, Уфа

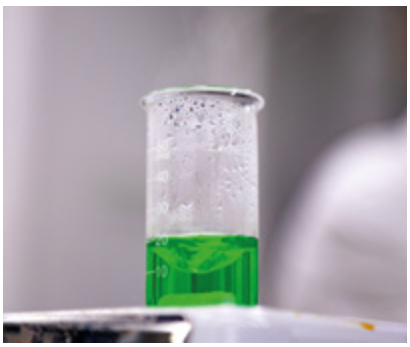
Александр Калинин,
Н4, Калининград

Леонид Валеев, Н8, Пенза

Искандер Кималов, Н1, Уфа

Александр Калинин,
Н4, Калининград



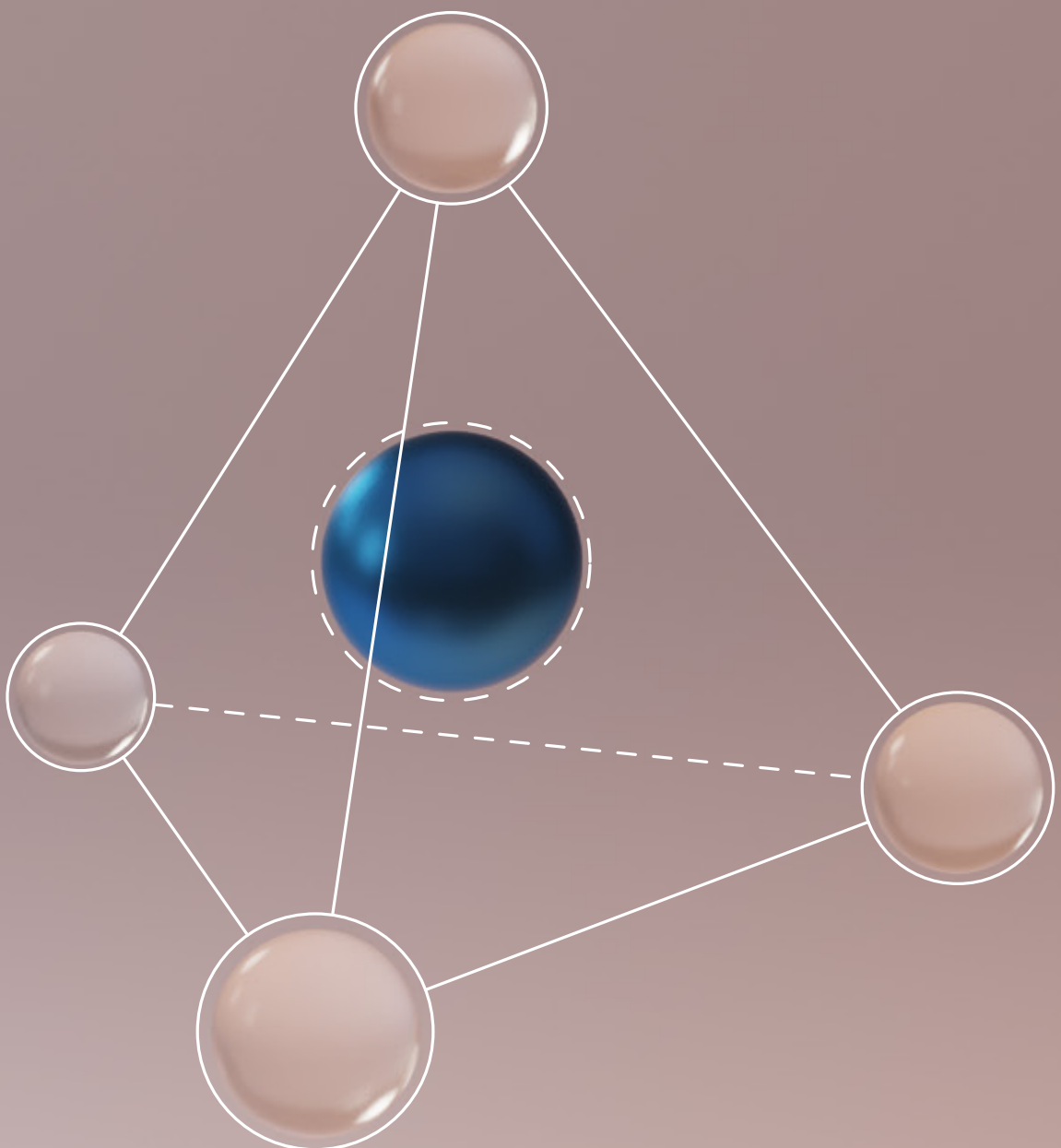


Сириус для меня — это рай на земле

Григорий Белов, Магнитогорск

Сириус — это возможность убежать от реальности и с головой погрузиться в свои увлечения

Александр Калинин, Калининград



B1

Международная химическая олимпиада 2025 года — снова 4 золота

Вадим Владимирович Ерёмин

руководитель XVII Химической образовательной программы,
профессор МГУ им. М. В. Ломоносова, доктор физико-математических наук

В первой половине июля 2025 состоялась 57-я Международная химическая олимпиада (МХО). Она проходила с 5 по 14 июля в Дубае, финансовом центре Объединённых Арабских Эмиратов, одном из самых дорогих и высокотехнологичных городов мира. Организатор — Министерство образования ОАЭ — создал очень дружелюбную атмосферу и сделал всё возможное, чтобы участники чувствовали себя комфортно даже в довольно тяжёлых погодных условиях.

Рис. 1. Места проживания участников МХО-2025

В олимпиаде было несколько необычных решений. Во-первых, организаторы — сторонники «зелёного мира», они решили сэкономить бумагу (около 100 тысяч листов) и заменить её электроникой. Впервые участники получили задания в электронном виде, на планшетах. Это удобно для современных школьников, потому что позволяет открыть одновременно несколько задач в разных окнах. В результате оказалось сэкономлено 10 деревьев, что немало для условий ОАЭ. Но листы ответов по-прежнему были бумажными.

Во-вторых, организаторы создали международный научный комитет, в котором, помимо местных преподавателей, работали профессора и научные сотрудники из России, Франции, Англии, Швейцарии, Израиля, Индии, США, Уругвая. Полтора года интенсивного общения в дистанционном и очном формате привели к созданию интересных и разнообразных заданий различного уровня сложности.

Школьники жили в очень хорошем отеле в самом Дубае (рис. 1), а экспериментальный и теоретический туры проходили в соседнем эмирате, Шардже, в здании Экспоцентра. (рис. 2).

Рис. 2. Руководители команд проверяют рабочие места школьников (lab inspection) перед практическим туром

В олимпиаде участвовало рекордное число школьников — 354 из 92 стран (в 2024-м, соответственно, 327 и 90). Российские и белорусские школьники, как и в последние три года, выступали в ранге «независимых участников». В команду России вошли 11-классники, которые были отобраны на летних сборах. Они стали лучшими на финальной олимпиаде, которая прошла в последние дни сборов и состояла из двух туров — экспериментального и теоретического.

Девиз МХО-2025 — «Brilliance meets opportunity».

Победителям и призёрам было вручено 40 золотых, 73 серебряных и 107 бронзовых медалей. Граница золотых медалей оказалась очень низкой, 71,15 балла из 100 — ещё меньше, чем в прошлом, очень трудном для участников году.

Результат команды России оказался традиционно высоким — 4 золотые медали (рис. 3) и отличные места, двое — в первой десятке (табл. 1). Также по 4 золотые медали завоевали команды Китая, США и Вьетнама. По сумме мест наша команда оказалась на втором месте после команды Китая (табл. 2). Полные результаты, индивидуальные и командные, приведены на сайте химфака МГУ.

https://www.chem.msu.ru/rus/olimpiad/olimp57/welcome.html

Интересно, что все четыре золотых медалиста участвовали в Августовской образовательной программе Сириуса в 2024 году. Ещё один любопытный факт: в этом году Володе Елистратову удалось преодолеть «проклятие Менделя», которое состояло в том, что лучший россиянин на Менделеевской олимпиаде в последние несколько лет не попадал в команду на МХО. Володя же завоевал и приз академика Лунина за 3-е место на ММО, и золотую медаль на МХО.

Рис. 3. Команда России после церемонии закрытия.
Слева направо: Витя Демидов, Костя Гунько, Федя Кузнецов, Вова Елистратов

По содержанию МХО-2025 была очень разнообразной и интересной. Задачи с удовольствием решали все — и любители физхимии, и 100 %-е органики.

Полный комплект заданий на английском (с решениями) и русском языке доступен на сайте химфака https://www.chem.msu.ru/rus/olimpiad/olimp57/welcome.html

Здесь мы дадим краткий обзор экспериментального и теоретического тура и приведём (в сокращённом виде) тексты двух теоретических задач.

В экспериментальном туре было три задачи. Первая задача — неорганический синтез. Используя заранее приготовленный лиганд salen (N,N'-бис(салицилиден)-1,2-фенилендиамин), нужно было синтезировать саленовый комплес железа и установить его состав, используя спектрофотометрические данные. Синтез включал фильтрование под вакуумом. Оценивались чистота продукта и его выход. Для определения состава комплекса нужно было с помощью микропипетки заполнить 96 лунок на планшете с различным соотношением объёмов растворов $FeCl_3$ и salen. Спектрофотометрические данные получали

Таблица 1. Результаты команды России на МХО-2025

Участник	Регтон	Эксп. тур (макс. 40)	Теор. тур (макс. 60)	Результат (макс. 100)	Медаль	Место
Кузнецов Фёдор	Москва	33.56	53.18	86.74	Золото	4
Демидов Виктор	Москва	32.68	52.68	85.36	Золото	6
Елистратов Владимир	Москва	28.22	53.51	81.73	Золото	13
Гунько Константин	Москва	29.42	47.35	76.77	Золото	24

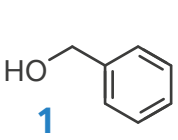
Таблица 2. Неофициальный командный зачёт на МХО-2025

Страна	Медали		Лучшее место	Сумма мест
	золото	серебро		
Китай	4	–	1	21
Россия	4	–	4	47
Вьетнам	4	–	7	68
США	4	–	16	89
Тайвань	3	1	8	113
Узбекистан	2	2	33	161
Индия	2	2	22	185
Израиль	2	2	23	238
Казахстан	2	2	31	252
Украина	2	2	27	272

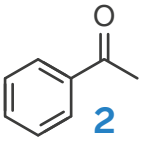
организаторы, и по их результатам надо было определить состав комплекса и изобразить его структуру. Дополнительно было дано значение магнитного момента комплекса.

Вторая задача была посвящена качественному и количественному анализу аминокислот. В первой части было выдано 5 растворов, содержащих по две из 10 известных аминокислот. Каждая из 10 аминокислот была только в одном растворе. Необходимо было установить состав каждого раствора, используя ТСХ, измерение pH и качественные реакции на аминокислоты – реакции Эрлиха, Паули, Сакагучи, Гернгросса и реакцию с нитропруссидом. Во второй части задачи, используя титрование неизвестной природной аминокислоты стандартизированным раствором ацетата меди(II), надо было определить молярную массу аминокислоты и идентифицировать её.

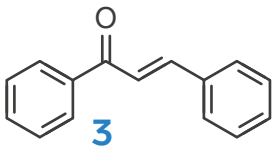
Третья задача – ещё один качественный анализ органических соединений методом ТСХ. Она также состояла из двух частей. В первой части, используя различные проявители, надо было определить 4 органических вещества из набора:



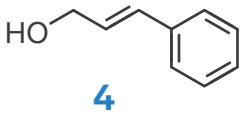
1



2

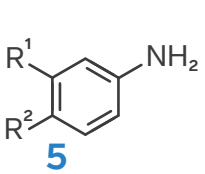


3

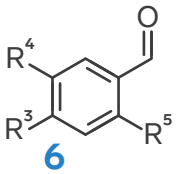


4

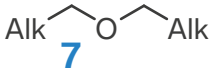
Во второй части надо было определить 4 неизвестных вещества из набора 7 веществ:



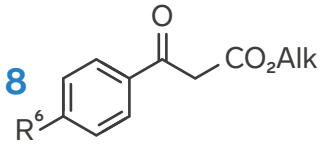
5



6

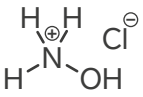


7



8

9 NaCl



10

11 $LiBH_4$

Таблица 3. Задачи теоретического тура

№	Название	Раздел химии / тема	Баллы
1	Изокариофиллен, кловен и хумулен	Органический синтез, переходные состояния	6
2	Рапамицин — молекулярный клей	Органический синтез, стереохимия, биосинтез, изотопные метки	6.5
3	Фонарики и Бурдж-Халифа	Координационные соединения, геометрия, стереохимия, изомерия	7.5
4	Жизнь теннисных мячей	Неорганическая химия, кинетика реакций 1-го порядка	6
5	Многоступенчатое флэш-опреснение с использованием солнечной энергии	Химическая термодинамика, термохимия, растворы	6.5
6	Солнечная конверсия и снижение выброса CO_2	Химическое равновесие, полупроводники, фотохимия	6
7	Дубайская сырая нефть	Аналитическая химия, хроматография, масс-спектрометрия	7
8	Угарный газ: смертельный яд или перспективное терапевтическое средство?	Неорганическая химия, комплексные соединения, МО, ИК-спектроскопия	7.5
9	Ферменты и кофакторы	Биохимия, ферменты, каталитические циклы	7
		Всего	**60**

Для этого надо было использовать растворимость в этилацетате, ТСХ чистых веществ и попарные реакции микроколичеств веществ с ТСХ анализом реакционной смеси.

В целом, практический тур был очень трудоёмким. Лучшим экспериментатором оказался чешский школьник, набравший 38.03 баллов из 40. Лучший в нашей команде — Федор Кузнецов (33.56 балла).

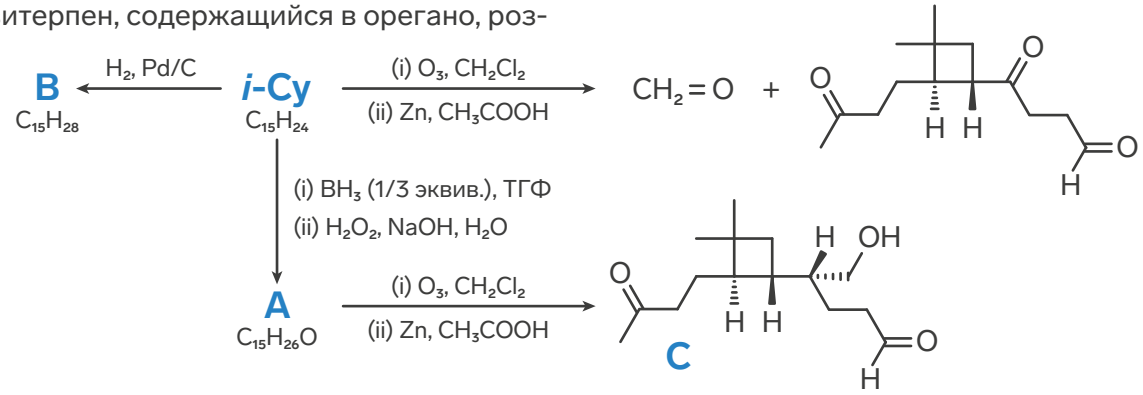
В теоретическом туре было 9 задач на 5 часов (табл. 3).

Все задачи были с «изюминкой» и сочетали простые, сложные и творческие вопросы. В целом, тур был очень плотным по времени. Лучшим теоретиком стал китайский школьник (57.09 баллов из 60), лучший теоретик в российской команде — Владимир Елистратов (53.51 балла).

Приведём тексты двух самых простых задач — по органической и физической химии.

Задача 1. Изокариофиллен, кловен и хумулен

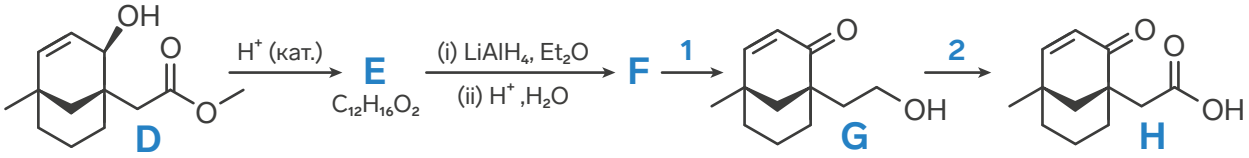
Сесквитерпены имеют формулу $C_{15}H_{24}$. Они являются вторичными метаболитами растений и отпугивают насекомых, поедающих растения. Изокариофиллен (**i-Cy**) — это сесквитерпен, содержащийся в орегано, розмарине, перце и гвоздике. Структуру **i-Cy** можно определить, проведя различные реакции и проанализировав их продукты, как показано на рисунке.



1.1. Нарисуйте структурные формулы **i-Cy**, **A** и **B**. Стереохимия не требуется.

1.2. Обведите кружками стереоцентры в соединении **C** и укажите рядом их конфигурацию R/S.

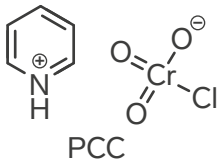
Кловен (**Cv**) может быть получен из **i-Cy** в условиях кислотного катализа. Синтез **Cv** начинается с соединения **D**.



1.3. Нарисуйте структурные формулы соединений **E** и **F**. Стереохимия не требуется.

Для стадий **1** и **2** предложены следующие реагенты:

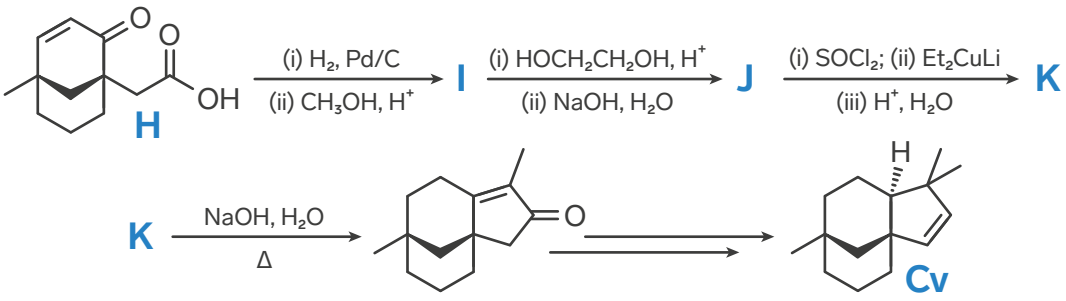
- PCC
- $K_2Cr_2O_7$, H_2SO_4, H_2O
- MnO_2
- (i) OsO_4, (ii) $KHSO_3$



1.4. Отметьте галочкой(ами), какой(ие) из приведённых выше реагентов лучше всего подходит(ят) для стадии **1**.

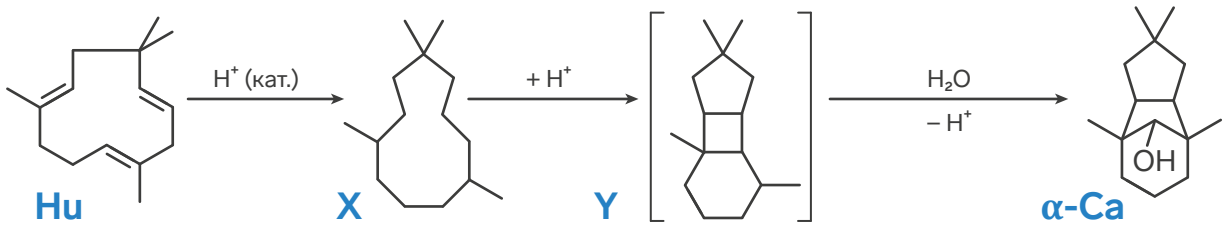
1.5. Отметьте галочкой(ами), какой(ие) из приведённых выше реагентов лучше всего подходит(ят) для стадии **2**.

Ниже приведена заключительная часть синтеза.



1.6. Нарисуйте структурные формулы соединений **I**, **J** и **K**. Стереохимия не требуется.

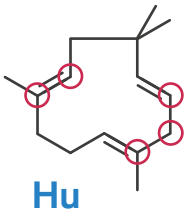
Хумулен (**Hu**) – ещё один сесквитерпен. Он может быть превращён в α-кариофилленовый спирт (**α-Ca**), который по структуре похож на **Cv**. Это превращение представляет собой кислотно-катализируемую гидратацию, которая протекает через множество промежуточных структур. Ниже показаны незавершённые структурные формулы интермедиатов **X** и **Y**.



Превращение **Hu** в **X** представляет собой кислотно-катализируемую реакцию изомеризации. Интермедиат **Y** заряжен.

1.7. Завершите структуру промежуточного соединения **X**, дорисовав двойные связи в нужных местах.

1.8. Завершите структуру интермедиата **Y**, поставив положительный заряд в правильном месте.



Пять атомов углерода в **Hu** обведены кружками. Зная механизм, можно определить, где эти пять атомов углерода окажутся в **α-Ca**.

1.9. Обведите кружками пять атомов углерода в **α-Ca**, которые соответствуют атомам, обведённым в **Hu**.

Задача 6. Солнечная конверсия и снижение выброса CO_2

Фотохимическое восстановление углекислого газа является перспективным подходом как для конверсии солнечной энергии, так и для снижения содержания CO_2 в атмосфере.Существует несколько способов преобразования CO_2 в CO и другие полезные вещества.

Прямое разложение

Прямое разложение CO_2 на CO и O_2 — сильно эндотермический процесс, требующий большого количества энергии — тепла или света.

6.1. Оцените температуру, при которой в равновесии при постоянном общем давлении 1 бар половина CO_2 разлагается.

Каталитическое разложение

Использование каталитических систем металл/оксид металла позволяет значительно снизить температуру разложения CO_2 и облегчает разделение газообразных продуктов за счёт использования термохимических циклов. Рассмотрим каталитический цикл на основе системы Zn/ZnO, состоящий из двух реакций. Итоговый результат этих реакций состоит в разложении CO_2 на CO и O_2. Реакция 1 экзотермична, а реакция 2 сильно эндотермична: реагенты необходимо нагреть до нужной температуры.

6.2. Напишите уравнения реакций 1 и 2.

6.3. Рабочая температура для реакции 1 составляет 1073 K. Рассчитайте константу равновесия для реакции 1 и найдите степень превращения CO_2 при этой температуре.

6.4. Реакция 2 осуществляется при гораздо более высокой температуре, 2000 K. Рассчитайте равновесное давление кислорода, $p(O_2)$ (бар) при этой температуре.

Фотокаталитическое восстановление

Фотокаталитическое восстановление CO_2 водой напоминает фотосинтез в природе. Растения превращают CO_2 в углеводы, которые служат источником энергии, но человеческой цивилизации для производства энергии необходимы углеводороды. На пути от CO_2 до C_xH_y существует множество возможных промежуточных продуктов восстановления CO_2.

6.5. Заполните таблицу формулами одноуглеродных частиц, образующихся при восстановлении CO_2 и содержащих, кроме одного атома C, либо атомы H, либо атомы O, либо и те, и другие одновременно. Для степени окисления +2 приведите формулы как аниона, так и нейтральной молекулы. В каждом поле приведите только одну частицу.

+3	+2 (анион)	+2 (молекула)

0	–2	–4

Видимый свет (400 нм < λ < 700 нм) составляет более 40 % от общего количества солнечного излучения, достигающего Земли. Свет может поглощаться полупроводниками или красителями, что приводит к электронному возбуждению, которое может способствовать окислительно-восстановительным реак-

Полупроводник	CdS	Ge	Si	SiC	WO_3	ZrO_2
Ширина запрещённой зоны, эВ	2.4	0.67	1.1	3.2	2.8	5.0

циям. В таблице приведены значения ширины запрещённой зоны некоторых распространённых полупроводников.

6.6. Отметьте галочкой, какой(ие) полупроводник(и) может(гут) возбуждаться видимым светом, становясь потенциальным(и) фотокатализатором(ами). Подтвердите ответ расчётами.

В одном из первых экспериментов по фотокатализу через суспензию полупроводника SiC в порции воды объёмом 100 мл пропускали CO_2 со скоростью 3.0 л/мин (25 °C, 1 атм). Суспензию облучали лампой мощностью 500 Вт (λ = 365 нм) в течение 7 ч. После облучения раствор содержал $1.0 \cdot 10^{-3}$ М HCHO и $5.4 \cdot 10^{-3}$ М CH_3OH.

Кажущийся квантовый выход определяется следующим образом:

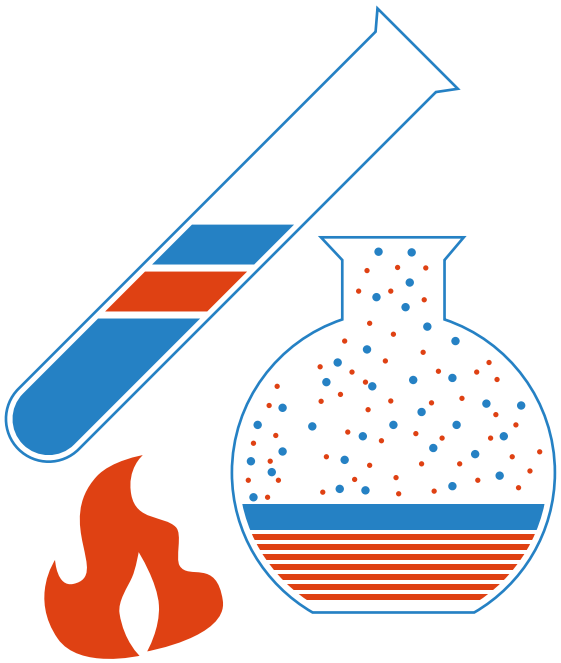
$$\phi = \frac{N(\text{e})}{N(\text{h}\nu)},$$

где N(e) – число переданных электронов, а N(hν) – число падающих фотонов.

6.7. Рассчитайте общую степень конверсии CO_2 и кажущийся квантовый выход фотокаталитического восстановления.

Считайте, что изменения энтальпии и энтропии в реакциях не зависят от температуры.

Следующая, 58-я МХО состоится в июле 2026 г. в Ташкенте – столице Узбекистана. Наша августовская программа – первый шаг в подготовке к этой олимпиаде. Через год мы узнаем, кто из участников программы готовился лучше всего и стал победителем Межнара. А пока – всем удачи!



Справочные данные:

	CO_2 (г)	CO (г)	O_2 (г)	Zn (тв)	Zn (ж)	Zn (г)	ZnO (тв)
$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж·моль$^{-1}$	–393.5	–110.5			6.5	130.4	–350.5
S°_{298}, Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$	213.8	197.7	205.1	41.7	50.8	161.0	43.7
Температура плавления, К				692.7			2247
Температура кипения, К					1180		

B2

Задачи олимпиады апрельской программы

8 класс

Задача 1. Acacacacacacac*

Бинарное соединение **A** представляет собой бесцветную легкокипящую жидкость, широко используемую в качестве неполярного растворителя, но **A** можно использовать и в качестве реагента для получения разнообразных веществ.

При кипячении **A** с концентрированным раствором гидроксида калия образуется жёлтый раствор двух солей **B** и **C** в мольном соотношении 1:2 (*реакция 1*), причём молярная масса **C** больше молярной массы **B** в 1,35 раза. Соли **B** и **C** реагируют с кислотами, при реакции **B** с 10 %-ой соляной кислотой наблюдается выделение бесцветного газа без запаха с плотностью по воздуху равной 1.517 (*реакция 2*), а при реакции **C** с соляной кислотой на дно сосуда оседают капли красной маслянистой жидкости **D** (*реакция 3*), которая стабильна при низкой температуре, а при небольшом нагревании медленно разлагается с выделением газа **E** (*реакция 4*).

Для получения чистой соли кислоты **D** (вещества **G**) растворяют 6 г гидрата гидроксида щелочного металла **Me** в этиловом спирте, который выступает только в качестве растворителя, в полученный раствор пропускают избыток газа **E** (*реакция 5*), нагревают до 50 °C и добавляют по каплям раствор необходимого для реакции количества **A** в этиловом спирте. Мгновенно выпадает розовый осадок соли **F** (*реакция 6*). **F** при нагревании в вакууме теряет 4,6 % массы и превращается в оранжевое вещество **G** (*реакция 7*). По этой методике было получено 6,21 г **G**, выход составил 93 %.

1. Определите вещества **A** – **G**, металл **Me**.

2. Запишите уравнения протекающих реакций (*7 уравнений*).

3. Назовите вещества **D** и **F**.

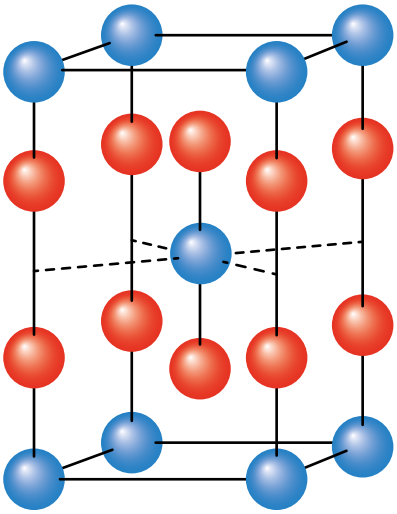
4. Запишите уравнение реакции окисления вещества **C** раствором перманганата калия (с добавлением серной кислоты), если среди четырёх продуктов реакции два являются сульфатами.

5. Что думаете по этому поводу?

*$Ac(acac)_3$ – ацетилацетонат актиния

Задача 1962.

Твёрдое при комнатной температуре бесцветное соединение **X** образуется при освещении солнечным светом эквимолярной смеси двух простых газообразных веществ с плотностью по воздуху 2.914, при этом **X** является единственным продуктом этой реакции. **X** образует структуру с элементарной ячейкой, приведённой на рисунке.



a = b = 4.25 Å
c = 7.09 Å
α = β = γ = 90°

1. Определите вещество **X**, напишите уравнение реакции **X** с водой.

2. Рассчитайте плотность **X**. Определите координационные числа всех атомов, входящих в **X**.

При описанном способе получения **X** побочным продуктом является вещество **Y**. Молярная масса **X** меньше молярной массы **Y** в 1.225 раза. **Y** бурно реагирует с 10 % раствором гидроксида натрия. В этой реакции образуются, в частности, кислая соль **Z** с массовой долей натрия 10.5 % и газовая смесь, имеющая молярную массу в 1.106 раза меньше, чем смесь, получающаяся при реакции **X** с водой и состоящая из тех же газов.

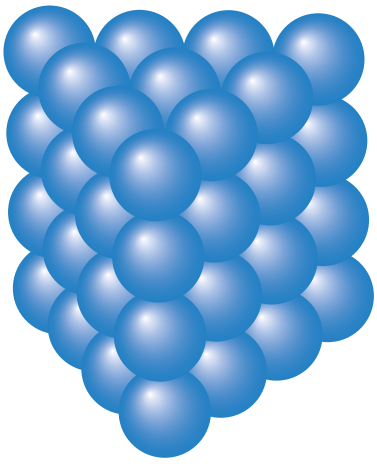
3. Определите вещества **Y** и **Z**. Напишите уравнение реакции **Y** с раствором NaOH.

4. Изобразите пространственное строение аниона соли **Z**.

5. Вычислите плотность газовой смеси, получающейся в реакции из п.3 при нормальных условиях.

Задача 3. Металлические нанокластеры из треугольников

Из атомов металла можно сложить симметричный нанокластер, представляющий собой равностороннюю треугольную призму, боковые грани которой являются квадратами, а верхняя и нижняя грань (основания) — равносторонние треугольники. (см. рисунок).



1. Для этого нанокластера выведите зависимость общего числа атомов металла *N*, от числа атомов *n*, приходящихся на его ребро.

2. Для этого нанокластера выведите зависимость общего числа атомов металла в поверхностном слое *S* от числа атомов *n* на его ребре.

3. Для этого нанокластера выведите зависимость общего числа атомов металла на всех рёбрах R от числа атомов n на его ребре.

4. Рассчитайте долю атомов, находящихся в поверхностном слое Ω от общего числа атомов металла n.

5. При какой длине ребра n величина S вдвое больше R?

Справочная информация: сумма последовательных натуральных чисел от 1 до n равна:

$$\frac{n(n+1)}{2}$$

Задача 4. Детские комплексы

Работая в практикуме, многие из вас сталкивались с веществом **A**. Вещество **B** – нитрат металла **X**, которое выделяется из водного раствора в виде зелёных кристаллов $\mathbf{B_1}$ и содержит 11 % азота. Синтез **A** из $\mathbf{B_1}$ можно осуществить по следующей схеме: к раствору 5.1 г $\mathbf{B_1}$ в небольшом количестве воды, постепенно добавляют избыток концентрированного раствора аммиака, а затем 25 мл 1,6М раствора иодида калия. Выпавший осадок **A** отделяют фильтрованием и аккуратно высушивают на воздухе. Установлено, что в структуре **A** содержится 6 одинаковых лигандов.

1. Установите формулу вещества **A** и назовите его. Ответ подтвердите расчётом.

2. Запишите суммарное уравнение реакции получения вещества **A**.

3. Определите геометрическое строение комплексной частицы, входящей в состав **A**. При нагревании в открытом сосуде **A** разлагается с образованием различных продуктов, в которых металл **X** проявляет КЧ = 6. Первая стадия разложения **A** приводит к веществу **C**, которое существует в виде двух геометрических изомеров ($\mathbf{C_1}$ и $\mathbf{C_2}$)

4. Изобразите геометрическое строение комплексных частиц, входящих в $\mathbf{C_1}$ и $\mathbf{C_2}$. Назовите эти вещества.

Дальнейшее повышение температуры приводит к образованию соединения **D**, содержащему в структуре разные лиганды; некоторое время веществу **D** приписывали формулу с координационным числом 4.

5. Приведите формулу вещества **D**, которую ему приписывали изначально, выделив комплексную частицу. Позже выяснилось, что координационное число металла в веществе **D** всё же равно шести, хотя химическая формула, применявшаяся изначально, вполне корректно описывает состав.

6. Предложите структуру **D**, объясняющую этот факт.

Задача 5.

Вещество **Y** при обычных условиях является жёлто-оранжевой жидкостью молекулярного строения. Это соединение весьма реакционноспособно и активно взаимодействует с водой. Молекулы вещества **Y** могут быть описаны с точки зрения метода отталкивания электронных пар валентной оболочки (метода Гиллеспи) как XAB_2E, где X – центральный атом, A и B – атомы, связанные с центральным атомом, E – неподеленные электронные пары. У атома X есть 6 валентных электронов.

Растворение в воде 10.4 г вещества **Y** приводит к выделению 1.12 л (н.у.) газа и образованию 100 мл раствора, в котором pH равен 0.

После поглощения выделившегося газа водой образуется 500 мл раствора вещества **M** с pH = 1.48. В данном случае считайте, что процесс диссоциации протекает только по 1 ступени.

1. Определите, о каком веществе **Y** идёт речь.

2. Напишите уравнения двух описанных реакций и диссоциации **M** по первой ступени.

3. Рассчитайте значения константы диссоциации K_{a1} для **M**.

4. Оцените концентрацию двухзарядных анионов в образовавшемся растворе **M**, если $K_{a2} = 6.3 \cdot 10^{-8}$.

5. Запишите уравнение реакции взаимодействия вещества **Y** с $CoBr_2 \cdot 6H_2O$, если продуктами реакции являются три бинарных соединения.

Задача 6. Молекулярный конструктор

Частица	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Заряд	0	2–	0	0	1–	0	0	0	1+
ω(**X**), %	80.3	42.8	31.0	86.4	78.6	83.8	51.2	42.8	37.4

Элемент **X** образует простое вещество – бледно-жёлтый газ с крайне высокой реакционной способностью. Частицы, имеющие **X** в своём составе, обладают разнообразным геометрическим строением. Выше приведена информация о некоторых бинарных частицах или нейтральных молекулах, содержащих **X**.

- Частицы содержат только неметаллы;
- В расчётах используйте молярные массы с точностью до десятых г/моль.

1. Определите формулы **A-I**

2. Изобразите геометрическое (пространственное) строение **A-I**. Ответ обоснуйте.

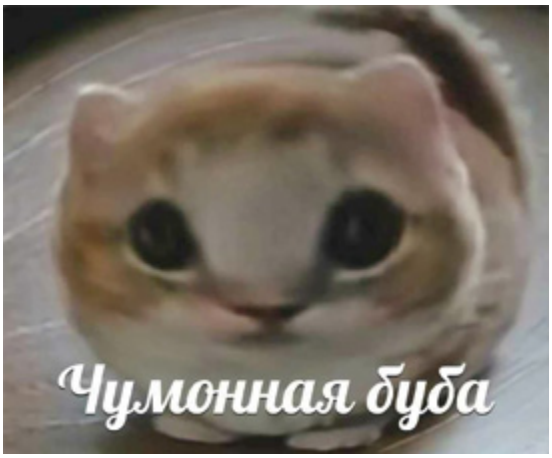
3. При замене одного атома **X** в соединении **A** и трёх атомов **X** в **D** на более тяжёлый элемент из той же группы их геометрическое строение претерпевает изменения. Оцените качественно (возрастают, убывают, не изменяются) изменение углов между связями и в этих молекулах.

4. Напишите столько разных уравнений реакций, сколько составляет произведение порядковых номеров всех элементов в соединениях **A** – **I**, и расставьте в них коэффициенты с помощью электронного баланса, назовите все участвующие в них вещества по номенклатуре ИЮПАК. This task isn't rated, but you can solve it if you really want to.

9 класс

Задача 1. Честная аналитика

Трёхосновная кислота **H_3X** является довольно известной и находит применение в разных областях нашей жизни: от стоматологии до пищевой промышленности. В стандартных условиях кислота представляет из себя белые гигроскопичные кристаллы. На титрование 100 мл раствора, содержащего 108.8 мг кислоты, идёт 22.2 мл раствора 0.1 М NaOH, при этом оттитровывается только два протона из трёх.



1. Определите кислоту **H_3X**.

2. Чему равен pH раствора кислоты **H_3X** с концентрацией 1.088 г/л?

Указание: в п.2 учитывайте только первую ступень диссоциации.

3. Определите концентрации форм **H_3X** и **HX^{2-}** кислоты в 0.03 М растворе с pH = 4.5.

При добавлении к кислоте **H_3X** или растворам её солей нитрата серебра выпадает осадок **A** характерного цвета, с произведением растворимости равным $1.8 \cdot 10^{-18}$.

4. Какой цвет у выпадающего осадка **A**?

5. Какова растворимость осадка **A** в г/л (сделайте расчёт без учёта побочных процессов гидролиза)?

Родственная **H_3X** кислота **H_3Y** почти не нашла применение в нашей жизни, так как она обладает канцерогенными свойствами, как и большинство соединений образующего её элемента. Однако это не изменяет того факта, что она почти полностью копирует свойства своего брата-близнеца **H_3X**. Так, если к раствору **H_3X** при небольшом нагревании добавить концентрированный раствор гидроксида кальция, то произойдёт выпадение осадка **B** с массовой долей кальция равной 30.20 % и произведением растворимости $6.8 \cdot 10^{-19}$ соответственно.

6. Определите кислоту **H_3Y** и осадок **B**.

7. Определите концентрации $[Ca^{2+}]$, $[Y^{3-}]$, если над осадком **B** будет pH = 5.

8. Какую максимальную массу осадка можно растворить в 150 мл подобного раствора. Чисто теоретически производные солей кислоты **H_3Y** могут использоваться в качестве буферов подобно солям раствора **H_3X**.

9. В каком объёмном соотношении нужно смешать 0.26 М раствор Na_2HY и 0.15 М раствор NaH_2Y, чтобы получить буфер с pH = 6.35, если объём при разбавлении не меняется.

10. Как изменится pH раствора, если добавить к 100 мл буфера добавить 20 мл 0.1 М NaOH.

Справочная информация:

H_3X: $pK_{a1} = 2.12$, $pK_{a2} = 7.20$, $pK_{a3} = 12.32$.
H_3Y: $pK_{a1} = 2.19$, $pK_{a2} = 6.94$, $pK_{a3} = 11.5$.

Задача 2. Заботливая

Золотая чаша, золотая

Подгруппа меди интересна тем, что элементы, расположенные в ней (Cu, Ag, Au), несмотря на схожие электронные конфигурации, имеют разные свойства. Так, например, в водном растворе их наиболее устойчивые степени окисления различны.

1. Запишите электронную конфигурацию нейтрального атома меди (используйте квадратные скобки для сокращения электронной конфигурации благородного газа).

2. При взаимодействии этих металлов с царской водкой (смесь концентрированных HNO_3 и HCl) образуются соединения в трёх разных степенях окисления. Запишите уравнения реакций растворения Cu, Ag, Au. Укажите, какую электронную конфигурацию (в виде nd^m) имеют металлы в продуктах.

Продукт реакции золота с царской водкой способен реагировать в растворе с бромид- и иодид-ионами, обменивая галогенид ионы и образуя анионы сходного строения, но различного состава. В разбавленных растворах в обмене может участвовать вода.

3. Сколько изомерных анионов образуется при обмене одного хлорид-иона на один бромид-ион? Двух хлорид-ионов на два бромид-иона? Трёх хлорид-ионов на воду, бромид- и иодид-ион? В каждом случае изобразите структуры.

Каждый из трёх металлов этой подгруппы образует соединения и в других степенях окисления. Так, при фторировании трёхэлементного соединения **А**, содержащего 35.12 % хлора и 20.99 % металла $\mathbf{M_1}$ из подгруппы меди, образуется вещество **Б**, содержащее 14.33 % $\mathbf{M_1}$. Подобные соединения неустойчивы: например, в воде **Б** выделяет газ **В** чуть тяжелее воздуха (и содержащийся в воздухе!).

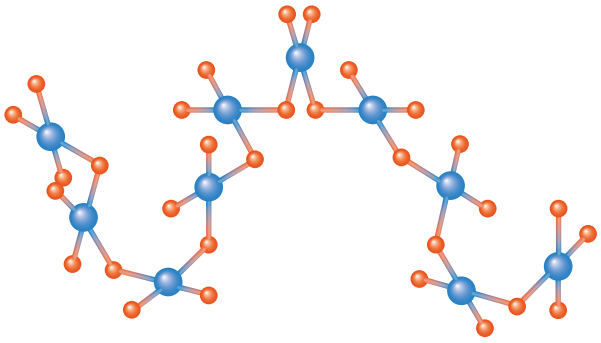
При взаимодействии смеси **В** и фтора (плотность при 300 °C и 10 атм равна 7.76 г/л) под давлением при небольшом нагревании с металлом $\mathbf{M_2}$ из подгруппы меди образуется вещество **Г**, содержащее октаэдрический однозарядный анион и двухатомный однозарядный катион. **Г** — сильный окислитель, при его помещении в воду также выделяется **В** и образуется осадок гидроксида **Д**. При слабом нагревании **Д** последовательно даёт сначала твёрдое бинарное вещество **Е**, затем — бинарное вещество **Ж**, причём в ходе превращения **Е** → **Ж** из 1.000 г **Е** можно получить 927.6 мг **Ж**.

4. Определите формулы веществ **А**, **Б**, **В**, **Г**, **Д**, **Е**, **Ж**, $\mathbf{M_1}$, $\mathbf{M_2}$. Приведите расчёт состава **А**, $\mathbf{M_1}$, **Б**, **Е** и **Ж**, а также расчёт мольного соотношения **В** и F_2 в газовой смеси, описанной в тексте.

5. Запишите уравнения реакций синтеза **Б** и **Г**, взаимодействия **Б** и **Г** с водой.

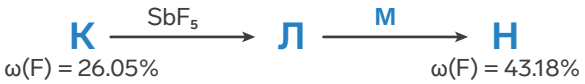
6. Изобразите диаграмму расщепления *d*-орбиталей и заполните её электронами для комплексных анионов в составе **Б** и **Г**.

При нагревании самого **Г** при небольшой температуре образуется **З**, которое также термически неустойчиво и даёт **И** при дальнейшем нагревании. **З** и **И** — бинарные вещества. **И** — спиралеобразный полимер, фрагмент структуры которого показан на рисунке ниже.



7. Определите соотношение элементов в составе **И**. Определите формулы **З** и **И** и запишите реакции их образования.

Оставшийся третий металл $\mathbf{M_3}$ из подгруппы меди образует не только фторид в своей «обычной» степени окисления, но и фторид **К**, из которого в две стадии можно получить соединение **Н** небесно-синего цвета.



Дополнительно известно, что трёхэлементное соединение **М** содержит однозарядные катионы и изоэлектронные им однозарядные анионы. Икатионы, и анионы —октаэдрической формы.

8. Определите формулы **К**, **Л**, **Н**. Какова степень окисления металла в **Н**?

Задача 3. Полисульфидно-воздушный топливный элемент

Новый перспективный, ёмкий и недорогой топливный элемент называется PSA. Он состоит из двух электродов — полисульфидного и воздушного (рис. 1). Полисульфидный электрод представляет собой пластинку из пористого никеля, покрытого сульфидом NiS_x, которая погружена в щелочной раствор дисульфида натрия. Воздушный электрод — тоже никелевый, он покрыт слоем графита с MnO_2 и погружён в раствор щёлочи. Оба электрода — инертные, в полуреакциях не расходуются. Катодное и анодное пространство разделены анионпроводящей мембраной.

Условия работы элемента: давление 1 бар, температура 25 °C, содержание кислорода — 21 об. %.

Стандартные электродные потенциалы в этом элементе: $E^\circ_а = -0.476$ В, $E^\circ_к = +0.401$ В.

1. Объясните название элемента и предложите русскую аббревиатуру.

2. Запишите в ионном виде уравнения полуреакций, которые протекают на катоде и аноде в процессе разрядки элемента (разрядка — самопроизвольный процесс), а также суммарное уравнение процесса. Учтите, что в процессе работы элемента осадков не образуется.

3. Какой несамопроизвольный процесс будет происходить на аноде в процессе зарядки элемента? Напишите уравнение полуреакции.

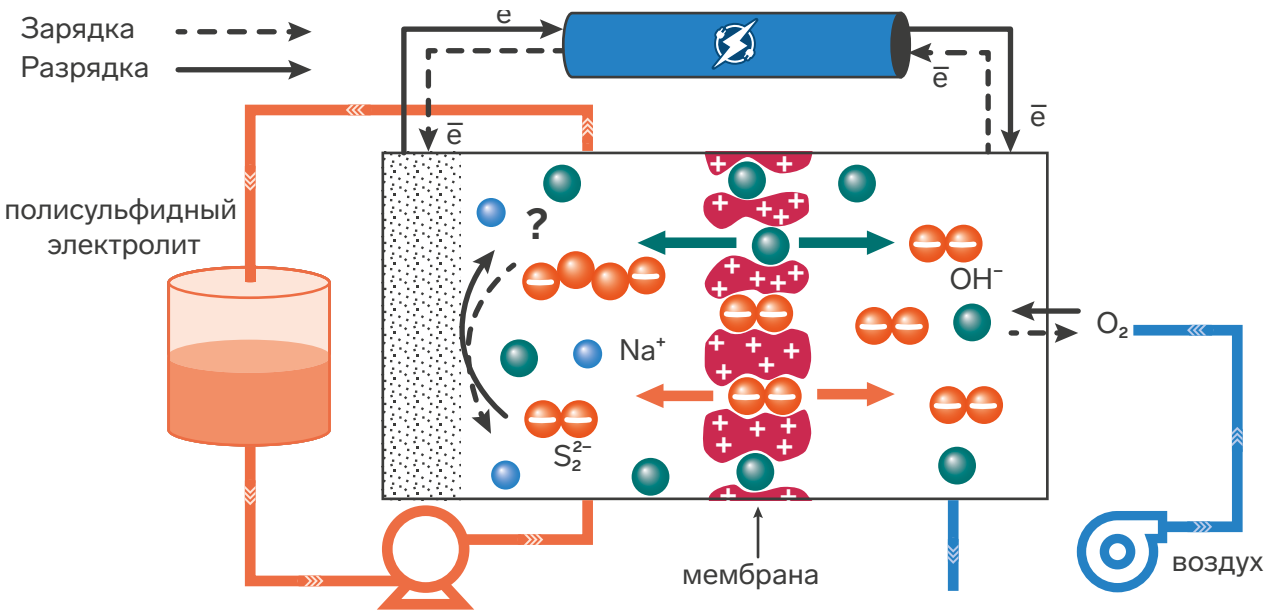


Рис. 1. Устройство PSA

4. Чему равна эдс элемента при pH = 13, давлении воздуха 1 бар и единичных концентрациях дисульфида и продукта его окисления?

5. С какой минимальной скоростью (л/ч) надо подавать воздух в элемент, чтобы достичь силы тока 1 А?

Подсказка.

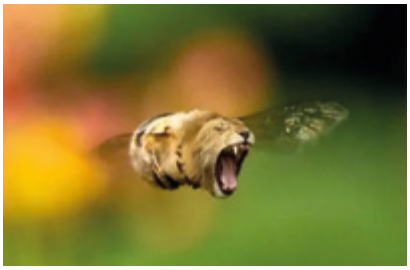
Уравнение Нернста: $E = E^\circ + \frac{0.0591}{n} \lg \frac{[Ox]}{[R]}$

$F = 96500$ Кл/моль

Задача 4. Сижу за решёткой...

В большом семействе клювом не щёлкают,
а считают атомы в решётках.
Древнерусская мудрость

История повторяется дважды: первый раз в виде трагедии, второй — в виде фарса.
Г.Ф. Гегель



На рисунках ниже представлены 7 элементарных ячеек соединений, содержащих один общий элемент, и их проекции (виды сбоку/сверху и иногда сзади).

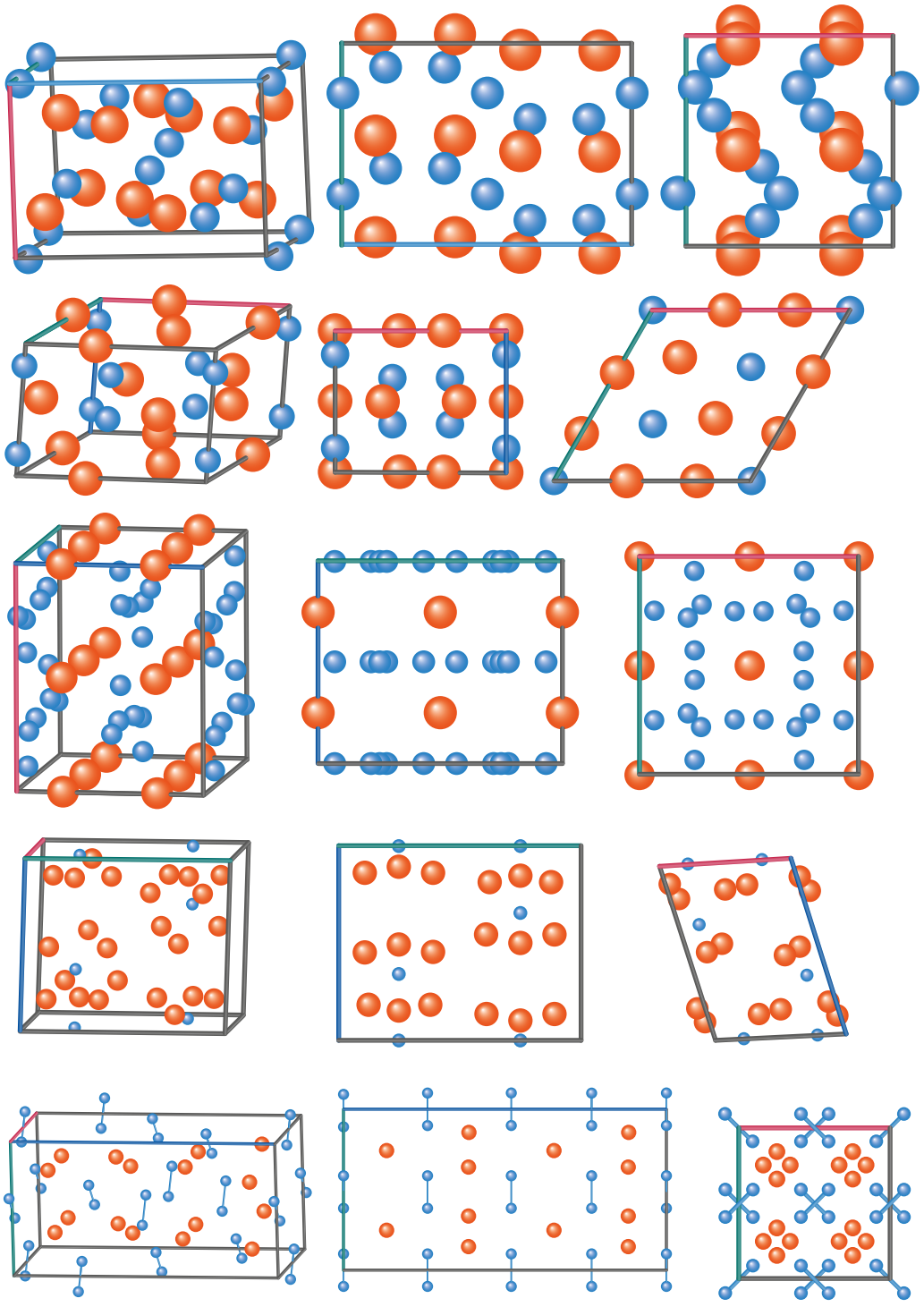
Известны также структурные данные и плотность 1–7 смотри таблицу.

1. Обозначив чёрные атомы буквой Ч, белые – буквой Б, определите число формульных единиц (Z) и простейшую формулу каждого из 1–7 (в виде $Ч_xБ_y$).

2. Рассчитайте молярную массу каждого вещества.

3. Определите формулы веществ.

4. Какие процессы могут протекать при сплавлении 6 с 7?
При сплавлении 1 с 5?



a ● b ● c ●

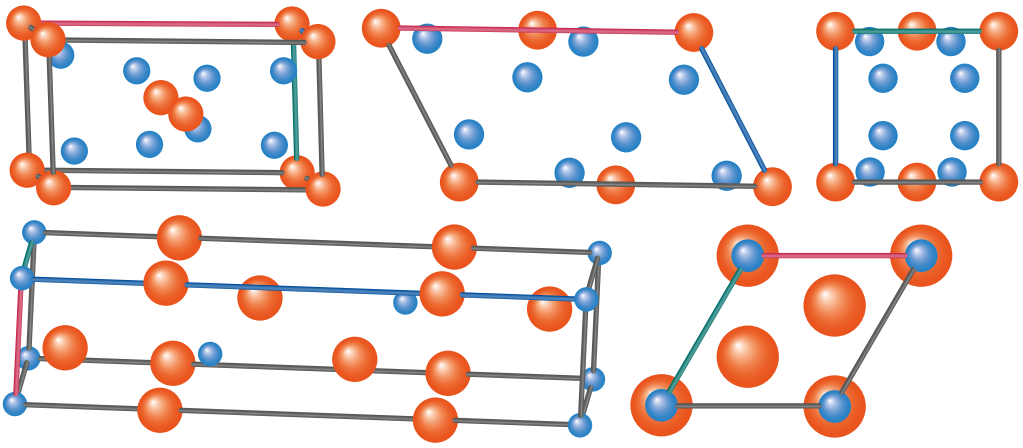
1 вещество
a = 4.732 Å
b = 6.855 Å
c = 6.942 Å
γ = 90°
ρ = 7.81 г/см^3

2 вещество
a = 6.208 Å
b = 6.208 Å
c = 4.469 Å
γ = 120°
ρ = 2.61 г/см^3

3 вещество
a = 6.094 Å
b = 6.094 Å
c = 7.056 Å
γ = 90°
ρ = 4.41 г/см^3

4 вещество
a = 8.39 Å
b = 14.00 Å
c = 11.80 Å
γ = 105.2°
ρ = 1.99 г/см^3

5 вещество
a = 6.093 Å
b = 6.093 Å
c = 12.089 Å
γ = 90°
ρ = 2.31 г/см^3



6 вещество
a = 8.66 Å
b = 4.52 Å
c = 4.75 Å
γ = 117.9°
ρ ≈ 5 г/см^3

7 вещество
a = 4.256 Å
b = 4.256 Å
c = 18.99 Å
γ = 120°
ρ ≈ 5 г/см^3

Задача 5. Безумству храбрых поем мы песню

В образовательном центре «Ригель» отличница Арина и двоечница Ирина вместе выполняли практикум по изучению термодинамических параметров восстановления оксидов металлов. В рамках своей работы они определили зависимость энергии Гиббса реакции восстановления некоторого оксида, записанной на один атом металла, от соотношения давлений водорода и паров воды при 700 K:

Упал - вставай
встал - упай
упай - чокопай
не суди, не гуди,
не будай вада буди
дабуди, дабудай!

p_{H_2}/p_{H_2O}	0.03125	0.1250	0.5000	2.000	8.000	32.00
ΔG, кДж/моль	−6.35	−7.70	−9.04	−10.39	−11.73	−13.08

Смена подходила к концу, и практикумы необходимо было сдавать. Безответственная Ира решила сесть за оформление работы только в последний день и поэтому никак не успеет закончить за одну ночь самостоятельно. Вы, как её верный друг, обязаны помочь ей! По счастью, Вам известны требования к сдаче практикума:

1. Необходимо записать уравнение описанной реакции и уравнять её так, как указано, используя запись оксида M_2O_n.

2. Необходимо указать координаты, в которых становится линейной зависимость $\Delta G(p_{H_2}/p_{H_2O})$.

3. Необходимо вычислить коэффициент наклона и свободный член соответствующей прямой, а также указать формулы величин, которым они соответствуют.

4. Необходимо определить, при каких мольных долях водорода в смеси водорода и воды возможно провести восстановление.

Вы хотели ответить и на остальные вопросы, но обнаружили, что для этого недостаточно информации. Ведь Ира даже не записала, какой металл изучала в работе, а спустя такое количество времени ей вряд ли удастся это вспомнить. Вы хотели было спросить у Арины, но Ира попросила Вас этого не делать, ведь иначе Арина снова отругала бы Иру за её небрежность.

Благо, Ире удалось вспомнить, что потеря массы в ходе восстановления составляет 3.340 %, а на 1 г восстанавливаемого оксида выделяется 15.80 Дж. Вы решили вернуться к вопросам практикума:

4. Требуется записать уравнение реакции.

5. Требуется вычислить стандартные энтальпию и энтропию реакции.

6. Требуется определить, повышение или понижение температуры упростит процесс восстановления

7. Требуется оценить ответ на пункт 3 при изменении температуры на 100 К в соответствии с пунктом 6.

Полезная информация:

- изотерма Вант-Гоффа:
$\Delta G = \Delta G° + RT\ln\theta$, где θ записывается аналогично константе равновесия.

10 класс

Задача 1. Неорганическая глобализация

Ядовитый газ **A**, плотность которого при температуре 25 °C и давлении 1 бар равна 1.13 г/см^3, образует ряд соединений с металлами **M$_1$**-**M$_3$**, соответственно. Производные веществ **N$_1$**-**N$_3$** имеют свойства, очень похожие на известные всем неорганические соли. Для получения **N$_1$**-**N$_3$** провели следующие превращения (*реакции 1-3*). Металл **M$_1$** реагирует с **A** при 150 °C и давлении 91.2 бар, образуя оранжевую жидкость **N$_1$**. **M$_2$** реагирует с **A** при температуре 250 °C и давлении 253.3 бар, образуя красно-оранжевые кристаллы **N$_2$**. Иодид **M$_3$**(II) образует золотисто-жёлтые кристаллы **N$_3$**, реагируя с **A** при давлении 202.6 бар в присутствии магния. Массовые доли **M$_1$**-**M$_3$** в соединениях **N$_1$**-**N$_3$** равны, соответственно, 28.5 %, 34.5 %, 28.2 %

Далее была проведена реакция **N$_1$** с гидроксидом цезия в метаноле в качестве растворителя без доступа воздуха в соотношении 1 : 3, в ходе которой было получено соединение **O$_1$** (*реакция 4*), вода и неорганическая соль, содержащая 81.6 % цезия. При этом реакция **N$_2$** с металлическим барием приводит к получению соединения **O$_2$**, массовая доля **M$_2$** в котором равна 24.6 % (*реакция 5*). Смешивание **O$_1$** и **O$_2$** в соотношении 1 : 1 приводит к выпадению двух осадков **P$_1$** и **P$_2$**, похожих на соответствующие неорганические соли, и выделению неустойчивого при комнатной температуре соединения **P$_2'$**, содержащего **M$_2$** (*реакция 6*). **N$_3$** при реакции с натрием превращается в вещество **O$_3$**, анион которого обладает нуклеофильными свойствами. Это можно продемонстрировать при помощи реакции **O$_3$** с метилиодидом (*реакция 7*), в ходе которой образуется вещество **P$_3$** и неорганическая соль. **P$_3$** может дальше вступить в реакцию с **A** при повышенной температуре и давлении, что приводит к получению вещества **Q$_3$** (*реакция 8*) без выделения сторонних продуктов реакции. Гидролиз **Q$_3$** в кислой среде приводит к образованию ацетальдегида.

Тем не менее, подобные аналогии могут работать не всегда. Например, металл **M$_4$** можно превратить в комплексное соединение **O$_4$**, используя безводный трихлорид **M$_4$**, **A** под высоким давлением, Na и диглим (*реак-*

ция 9). В соединении O_4 массовые доли M_4 и кислорода равны 9,98 % и 37,65 %, соответственно. Из O_4 можно получить сине-зелёное вещество N_4 (массовая доля металла равна 23.3 %), принадлежащее к тому же классу веществ, что и N_1–N_3. Для этого необходимо провести реакцию O_4 со 100 % фосфорной кислотой, приводящей к окислению иона, содержащего M_4 (реакция 10).

Дополнительная информация:

- M_1–M_4 находятся в одном периоде периодической системы
- Все соединения, содержащие M_1–M_4, кроме N_4 подчиняются, правилу Сиджвика.

1. Определите элементы M_1–M_4 и соединения N_1 – N_4, O_1 – O_4, P_1 – P_3, P_2' Q_3. Подтвердите ваш ответ расчётом там, где это возможно.

2. Напишите уравнения *реакций 1-10*

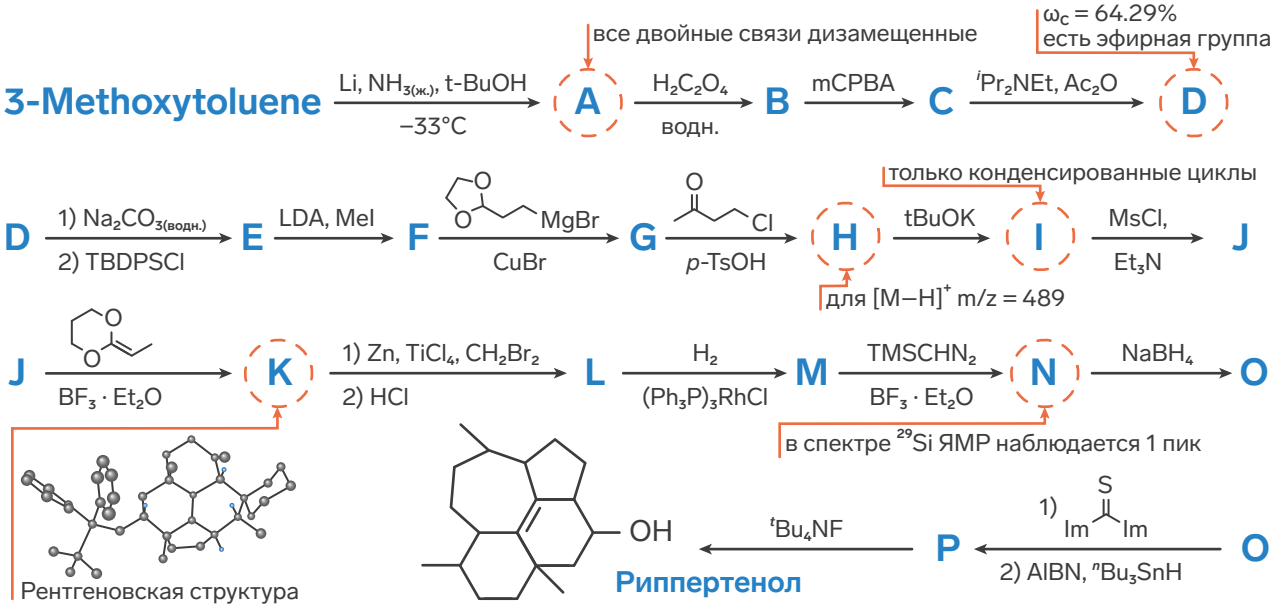
3. Изобразите пространственные структуры соединений N_1 – N_4, O_1 – O_4, P_1 – P_3, Q_3.

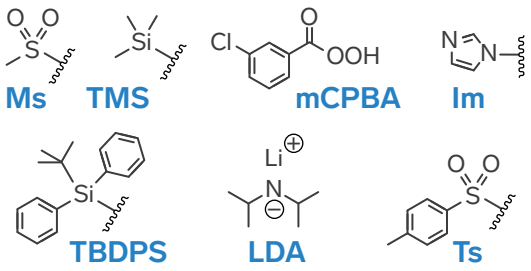
Задача 2. Термиты – общественные тараканы

«Есть только два способа прожить жизнь.
Первый – будто чудес не существует.
Второй – будто кругом одни чудеса».

Альберт Эйнштейн

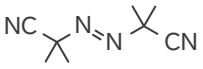
В 2011 году группа американского химика Скотта Снайдера опубликовала в высокорейтинговом журнале **JACS** первый полный стереоселективный синтез редкого терпена рипертенола. В данной задаче Вам предлагается расшифровать схему его получения. Учтите, что все подсказки приведены сразу в цепочке превращений ниже!





Me – метил
Et – этил
^{i}Pr – изо-пропил
^{n}Bu – *н*-бутил
^{t}Bu – *трет*-бутил
Ac – CH_3CO-

AIBN



1. Расшифруйте аббревиатуру американского журнала **JACS**.

2. Какую роль выполняет щавелевая кислота в реакции **A** → **B**?

- восстановитель
- основание
- кислота
- окислитель

3. Приведите структурные формулы соединений **A**–**P** (без учёта стереохимии).

4. Укажите количество различных асимметрических центров в целевой молекуле.

5. Нарисуйте механизмы стадий:
а) **C** → **D**; б) **G** → **H**.

6. Рассчитайте количество *d*-электронов в катализаторе Уилкинсона (комплексе переходного металла на стадии **L** → **M**) и сделайте вывод о его строении. Изобразите расщепление *d*-орбиталей центрального атома, используя теорию кристаллического поля (не забудьте подписать все орбитали!).

7. Кратко опишите, чем определяется селективность гомогенного гидрирования (превращение **L** → **M**).

Задача 3. Игра в ящик

Даже корявый набросок лучше его отсутствия...

Д. Грэгори

Ароматичность – одно из центральных и самых необычных явлений в органической химии. Существует достаточно много способов экспериментального подтверждения того, что ароматическая система является более устойчивой, чем сопряжённый ациклический аналог. Данный факт можно попытаться теоретически обосновать, исходя из простейших квантовомеханических моделей – частицы в одномерном ящике с бесконечными потенциальными стенками и частицы на окружности. Сначала применим модель одномерного ящика к 1,3,5-гексатриену:

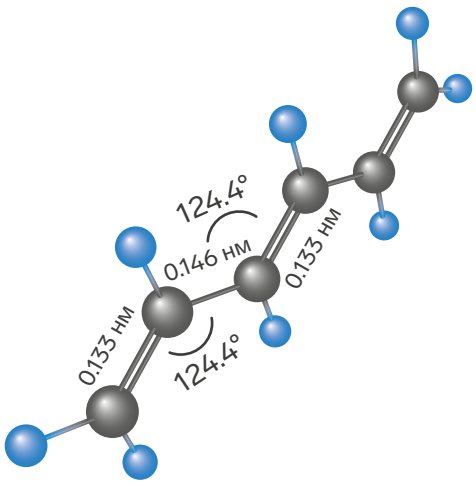


Рис.1 Геометрические параметры 1,3,5-гексатриена

1. Изобразите энергетическую диаграмму уровней π -системы 1,3,5-гексатриена

2. Оцените суммарную энергию π-системы гексатриена, рассчитав линейные размеры ящика, используя данные из Рис. 1. (Пренебрегите концевыми связями C-H).

Тот же самый параметр можно рассчитать, опираясь уже на экспериментальный спектр поглощения.

3. Оцените суммарную энергию π-системы гексатриена, исходя из того, что молекула имеет максимум в спектре поглощения при 255 нм.

Далее применим модель частицы на окружности к бензольному кольцу:

4. Изобразите энергетическую диаграмму уровней π-системы бензола.

5. Оцените суммарную энергию π-системы бензола исходя из того, что длина связи углерод-углерод в кольце равна 0.140 нм. Для расчёта используйте радиус описанной вокруг бензола окружности.

6. Определите, насколько по энергии π-система бензола стабильнее π-системы своего ациклического аналога – гексатриена.

7. Оцените минимальный размер ароматического цикла, который начнёт поглощать в ИК-области спектра (свыше 800 нм), примите что длина C-C связи составляет в среднем 0,140 нм.

8. Рассчитайте долю молекул бензола, находящихся в первом возбуждённом состоянии при комнатной температуре.

Справочные данные:

Формулы:

Энергия уровней одномерного ящика

$$E_n = \frac{n^2h^2}{8mL^2}, \quad n = 1, 2, \ldots$$

Энергия уровней частицы на окружности (не забудьте про $\hbar$)

$$E_{ml} = \frac{m_l^2\hbar^2}{2mR^2}, \quad m_l = 0, \pm1, \pm2, \ldots$$

Распределение Больцмана – вероятность найти частицу в состоянии i

$$P_i = \frac{e^{-\frac{E_i}{RT}}}{\Sigma_j e^{-\frac{E_j}{RT}}}$$

Константы

Масса электрона (m_e) = $9.1 \cdot 10^{-31}$ кг,
постоянная Планка (h) = $6.63 \cdot 10^{-34}$ Дж · с,
постоянная Дирака ($\hbar$) = $1.05 \cdot 10^{-34}$ Дж · с,
скорость света (c) = $3.00 \cdot 10^{8}$ м/с

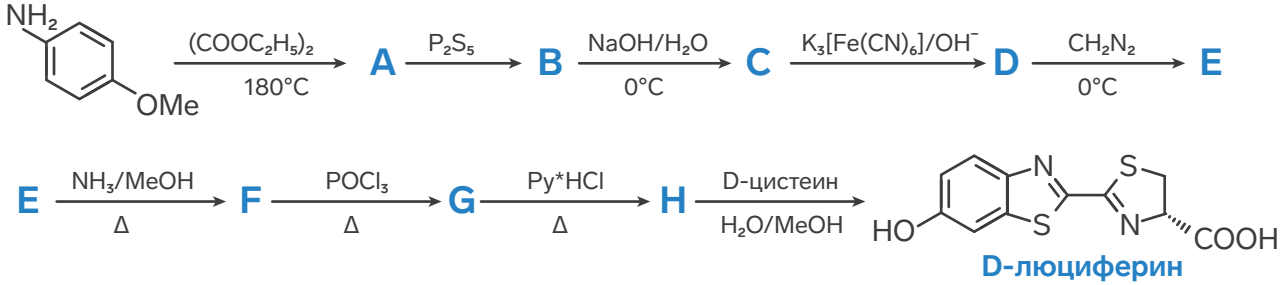
Задача 4. Photinus pyralis

Вот тут светлячки, точно придавленные его мрачными мыслями, мигнули в последний раз и погасли...

Биолюминесценция – это явление излучения света живыми организмами. Основную роль в процессе биолюминесценции играют фермент – люцифераза, и субстрат, называемый люциферином, при окислении которого происходит образование оксилюциферина в возбуждённом состоянии с последующим испусканием видимого света.

Самый известный и подробно описанный случай биолюминесценции – жёлтое свечение Photinus pyralis, светляка обыкновенного. Различные виды светлячков обладают различными ферментами-люциферазами, однако субстратом для них выступает одно соединение – D-люциферин.

Впервые синтез D-люциферина был проведён Уайтом и коллегами в 1963 году из пара-анизидина

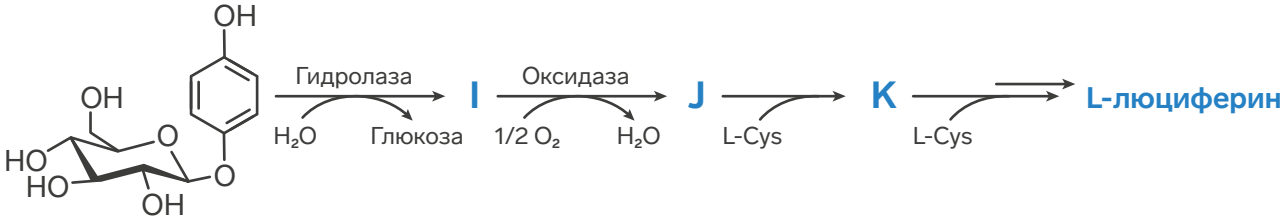


D-люциферин

1. Определите вещества **A**-**H**, если известно, что соединение **C** имеет массовую долю углерода 51,17 %, **D** – бициклическое, а соединение **G** содержит в ИК узкий пик в районе 2240 $см^{-1}$.

2. Изобразите структурную формулу **D**-цистеина. Определите конфигурацию всех стереоцентров с точки зрения **(R/S) – номенклатуры.**

Биологический синтез D-люциферина осуществляется через промежуточное образование **L-люциферина** по следующей схеме

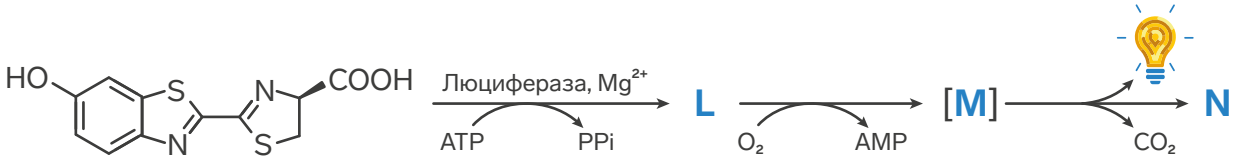


3. Определите вещества **I**-**K**. Изобразите формулу L-люциферина. Какой фермент катализирует превращение L-люциферина в D-люциферин?

Окисление люциферина в реакции, катализируемой люциферазой, проходит в два этапа:

сначала **аденилирование** люциферина, а затем окисление **аденилата** люциферина кислородом с промежуточным образованием высокоэнергетического производного *диоксетанона*, содержащего напряжённый цикл, разлагающегося с образованием *оксилюциферина*.

4. Определите вещества **L**-**N**.

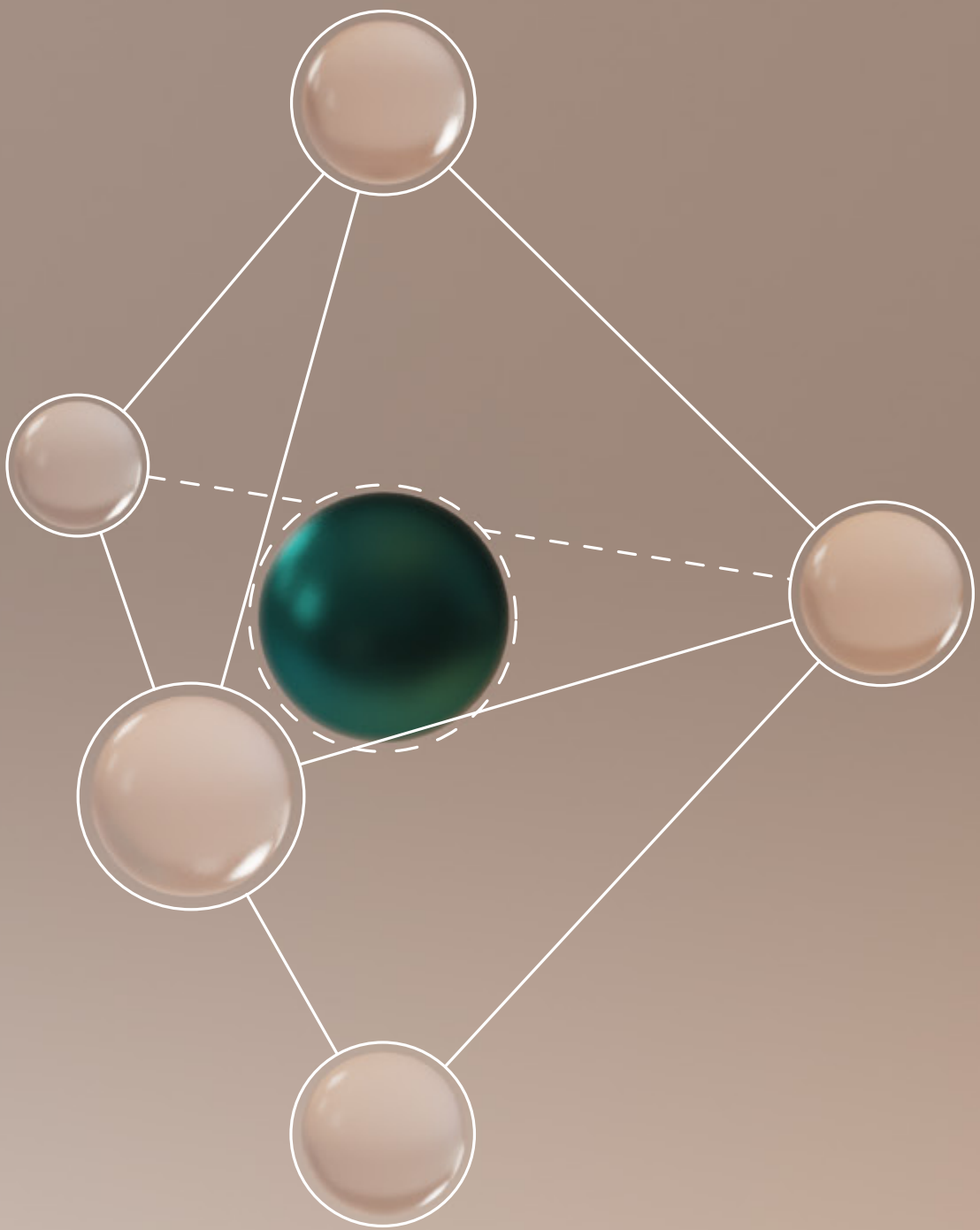


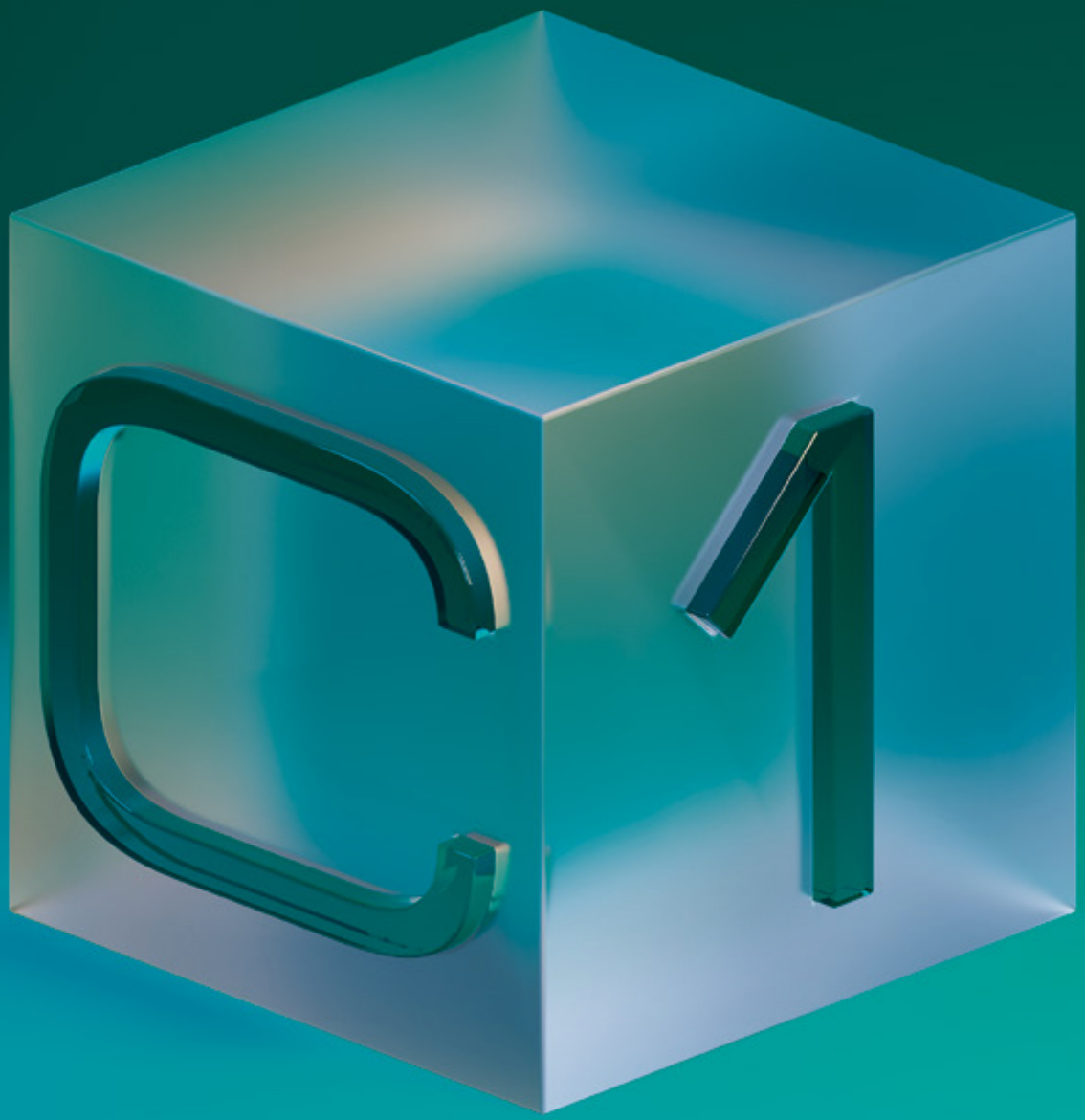
Интереснее химии может быть только ещё одна химия

Леонид Валеев, Пенза

Расширяется фундаментальное понимание предмета

Марк Краморенко, Свердловская область





Химия рения

Булат Камилевич Курамшин

Аспирант КФУ, член жюри и ЦПМК ВсОШ по химии

Когда химики-олимпиадники «влюбляются» в химию отдельных элементов, одним из критериев, которые часто ими озвучиваются в качестве мотивации, является разнообразие степеней окисления элемента. Типичными рекордсменами среди неметаллов по этому критерию обычно называют азот, а среди металлов – марганец. Пожалуй, не меньше, чем марганец, этого звания заслуживают более экзотические элементы, такие как рутений, осмий и, конечно, электронный аналог марганца – рений.

Введение

Рений – редкий и очень рассеянный элемент. Основной его источник – молибденитовые руды, в которых рений легко частично замещает молибден (поскольку радиусы элементов близки, и оба образуют изоструктурные слоистые дисульфиды MS_2), при обжиге которых рений улетучивается в виде летучего оксида Re_2O_7. Индивидуальный ReS_2 (рениит) в природе встречается крайне редко и промышленного значения не имеет. В дальнейшем Re_2O_7 переводят в перренаты калия или аммония.

$$2MoS_2 + 7O_2 \xrightarrow{t} 2MoO_3 + 4SO_2$$
$$T_{пл} \approx 800°C,\ T_{кип} \approx 1160°C$$

$$4ReS_2 + 15O_2 \xrightarrow{t} 2Re_2O_7 + 8SO_2$$
$$T_{пл} \approx 300°C,\ T_{кип} \approx 360°C$$

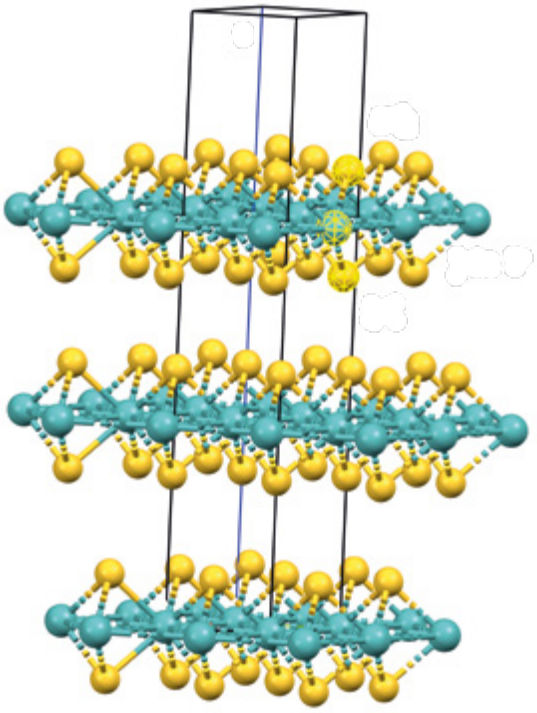


Рис. 1: Молибденит и его слоистая структура, характерная для многих дихалькогенидов M^{4+}

Табл. 1. Физические свойства и металлические радиусы *d*-элементов

	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
$T_{пл}$ [K]	1814	1941	2183	2180	1519	1811	1768	1728	1358	693
$r_{мет}$, пм	164	147	135	129	137	126	125	125	128	137
ρ, г/см³	3.0	4.5	6.1	7.2	7.2	7.9	8.9	8.9	9.0	7.1
	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
$T_{пл}$ [K]	1799	2128	2750	2896	2430	2607	2237	1828	1235	594
$r_{мет}$, пм	182	160	147	140	135	134	134	137	144	152
ρ, г/см³	4.5	6.51	8.6	10.2	11.5	12.4	12.4	12.0	10.5	8.7
	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
$T_{пл}$ [K]	1193	2506	3290	3695	3459	3306	2719	2041	1337	234
$r_{мет}$, пм	188	159	147	141	137	135	136	139	144	155
ρ, г/см³	6.2	13.3	16.6	19.3	21.0	22.6	22.6	21.5	19.3	13.6

Рений в таблице Менделеева находится среди рекордсменов по плотности, твёрдости, износостойкости, что обуславливает его применение в жаропрочных сплавах (в соплах реактивных двигателей, испытывающих наибольшие температурные нагрузки). Кроме того, это второй по тугоплавкости металл. Вольфрам-рениевые термопары, например, позволяют измерять напрямую температуры выше 2000 °C. Подобные свойства рения и его соседей неслучайны: в отличие от 3*d*-элементов, большие по размеру 4*d*- и 5*d*-орбитали гораздо более эффективно принимают участие в металлической связи в простых веществах и сплавах этих элементов. При этом зонная теория предсказывает наиболее прочное связывание в кристаллических решётках металлов, имеющих 5-7 валентных электронов на *ns* и (*n* – 1)*d* оболочках. Приблизительно на те же элементы (наряду с платиновыми металлами 8-10 группы) приходится и минимум металлических радиусов, что находится в тесной связи как с прочностью металлической связи, так и с максимальной плотностью данных элементов (рений — четвёртый по плотности элемент таблицы Менделеева после осмия, иридия и платины).

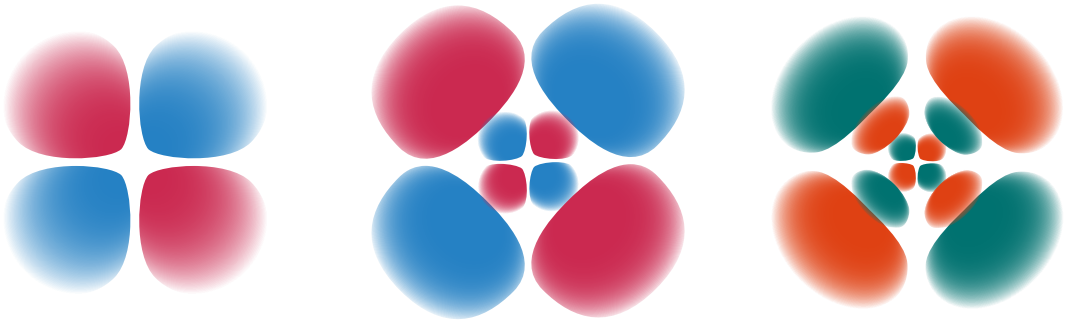


Рис. 2. Структура 3d, 4d, 5d-орбиталей: в 3d-орбиталях нет внутренних максимумов, и значительная часть электронной плотности скрыта под другими оболочками; в 4d, 5d-орбиталях основная часть электронной плотности — во внешних долях, не экранированных другими оболочками от взаимодействий с другими атомами

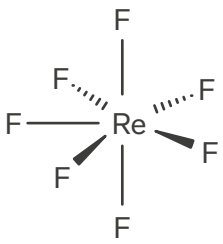
Химически рений более активен, чем платиновые металлы и более ранние 5*d*-элементы: в виде порошка (но не массивного образца) он окисляется перекисью водорода, концентрированной азотной кислотой с образованием рениевой кислоты $HReO_4$, кислородом и серой при нагревании (образуются Re_2O_7 и ReS_2). Напрямую рений реагирует также с фтором (образуя ReF_7 и ReF_6), хлором (образуя $ReCl_6$ и $ReCl_5$), бромом (образуя $ReBr_5$). Прямым анодным окислением в метаноле рений превращается в оксо-метокид состава $Re_2O_3(OCH_3)_6$.

Галогениды рения

Рений — единственный металл, образующий гептафторид ReF_7. Он представляет собой легкоплавкое летучее соединение жёлтого цвета ($T_{пл}$ = 48°C, $T_{кип}$ = 74°C), что характерно для соединений молекулярного строения. Действительно, оказалось, что ReF_7 состоит из пентагонально-бипирамидальных молекул. Аналогично построен и второй гептафторид, уникальный среди неметаллов — IF_7. Водой ReF_7 гидролизуется до рениевой кислоты, что говорит о большем сродстве рения(+7) к кислороду, чем к фтору (в отличие от ранних 5*d*-элементов — циркония, тантала).

$$ReF_7 + 4H_2O \rightarrow HReO_4 + 7HF$$

По той же причине оксофториды $ReOF_5$, ReO_2F_3, ReO_3F получают не из водной среды, а либо из чистого HF, либо без растворителей, либо не по реакции обмена (например, взаимодействием ReO_2 или ReO_3 с F_2).



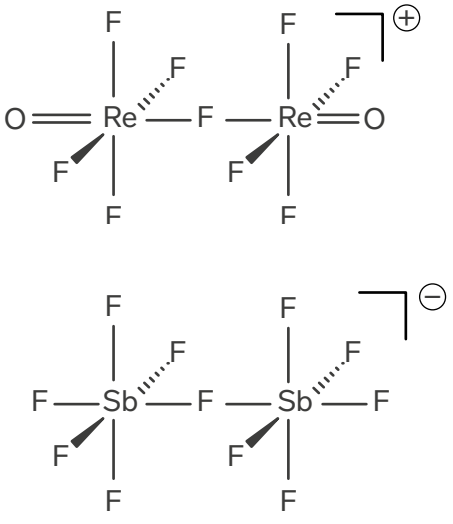
$ReOF_5$ и ReF_7 реагируют с SbF_5 и AsF_5 с образованием аддуктов как типичные доноры фторид-ионов. Полученные ионные соединения не очень устойчивы и разлагаются близко к комнатной температуре.

$$ReF_7 + SbF_5 \rightarrow [ReF_6]^+[Sb_2F_{11}]^-,[ReF_6]^+[Sb_3F_{15}]^-$$

$$ReOF_5 + AsF_5 \rightarrow [ReOF_4]^+[AsF_6]^-$$

$$ReOF_5 + SbF_5 \rightarrow [Re_2O_2F_9]^+[Sb_2F_{11}]^-$$

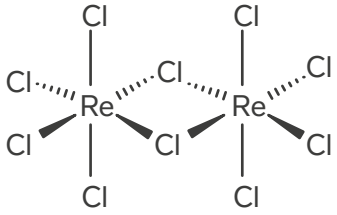
Интересно, что $ReOF_5$ с различными кислотами Льюиса даёт 2 типа катионов: с более крупным анионом $Sb_2F_{11}^-$ — больший по размеру димерный катион $Re_2O_2F_9^+$, с более мелким анионом AsF_6^- — меньший по размеру $ReOF_4^+$. Выбор катиона, таким образом, обусловлен эффектами упаковки: $[Re_2O_2F_9][Sb_2F_{11}]$, например, содержит изоструктурные катион и анион, которые упакуются в структурный тип CsCl. Образование же $ReOF_4^+$ из $ReOF_5$ — характерный пример ослабления связи металл-галоген, расположенной в *транс*-положении к образующему кратную связь мощному π-донору — атому кислорода.



ReF_7 и оксофториды рения способны выступать и акцепторами фторид-ионов. Так, получена цезиевая соль $Cs[ReF_8]$. Анион этой соли имеет форму квадратной антипризмы, характерную для КЧ 8. Из ReO_2F_3 получена и охарактеризована соль $[Ag(CH_3CN)_4][ReO_2F_4] \cdot CH_3CN$, содержащая октаэдрические анионы *цис*-$ReO_2F_4^-$.

Жёлтый ReF_6 и красно-зелёный $ReCl_6$ – легкоплавкие твёрдые вещества, состоящие из октаэдрических молекул. ReF_6 также способен выступать акцептором фторид ионов в реакциях с NOF и NO_2F с образованием октафторренатов(VI) $(NO)_2ReF_8$ и $(NO_2)_2ReF_8$, содержащих квадратно-антипризматический анион. Кроме того, шестивалентный рений образует метилпроизводные: нейтральный гексаметилрений $Re(CH_3)_6$, представляющий собой чрезвычайно чувствительное к свету и воздуху зелёное вещество, разлагающееся при 10 °C, и красно-коричневый анионный комплекс $[Li(OEt_2)]_2[Re(CH_3)_8]$. Гекаметилрений, как и аналогичные соединения молибдена и вольфрама, имеет необычную для КЧ 6 геометрию треугольной призмы, тогда как октаметилренат(VI)-ион не демонстрирует аномалий в геометрии и имеет форму квадратной анипризмы.

Среди пентагалогенидов известны жёлто-зелёный ReF_5, коричнево-чёрный $ReCl_5$, тёмно-коричневый $ReBr_5$. Пентахлорид имеет димерную структуру, аналогичную $MoCl_5$.



Существуют и некоторые галогенидные комплексы в этой степени окисления:

$$ReCl_5 \xrightarrow{PCl_5} [PCl_4]_3[ReCl_6]^{2-}[ReCl_6]^-$$

$$ReF_6 \xrightarrow{KI} K[ReF_6]$$

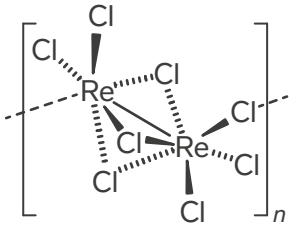
$$ReCl_5 \xrightarrow[\text{безв. HF}]{Re_2(CO)_{10}} [Re(CO)_6][Re_2F_{11}]$$

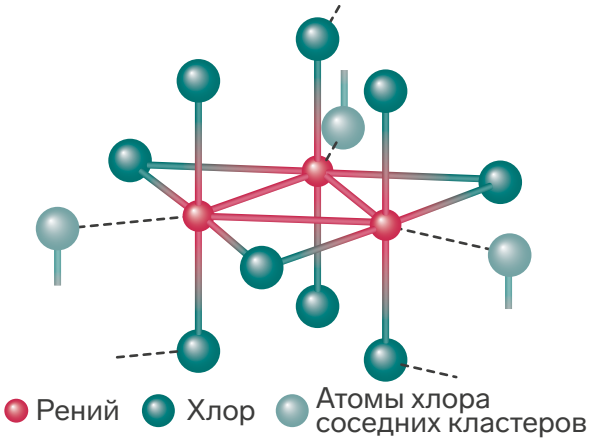
Галогениды рения (+6) и (+5) гидролизуются водой с диспропорционированием на гидратированный оксид рения(+4) и рениевую кислоту:

$$3ReCl_6 + (10+x)H_2O \rightarrow 2HReO_4 + ReO_2 \cdot xH_2O + 18HCl$$

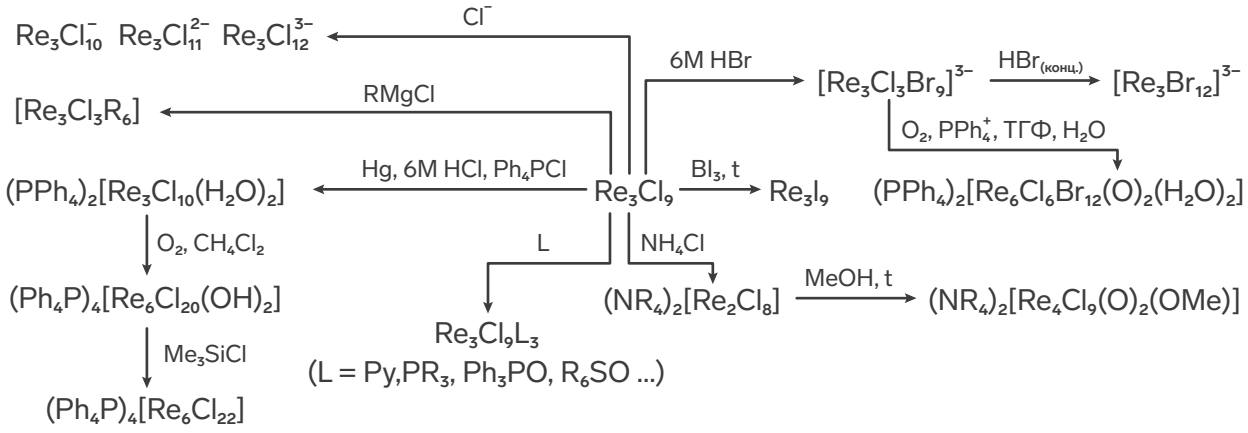
$$3ReBr_5 + (9+x)H_2O \rightarrow HReO_4 + 2ReO_2 \cdot xH_2O + 15HBr$$

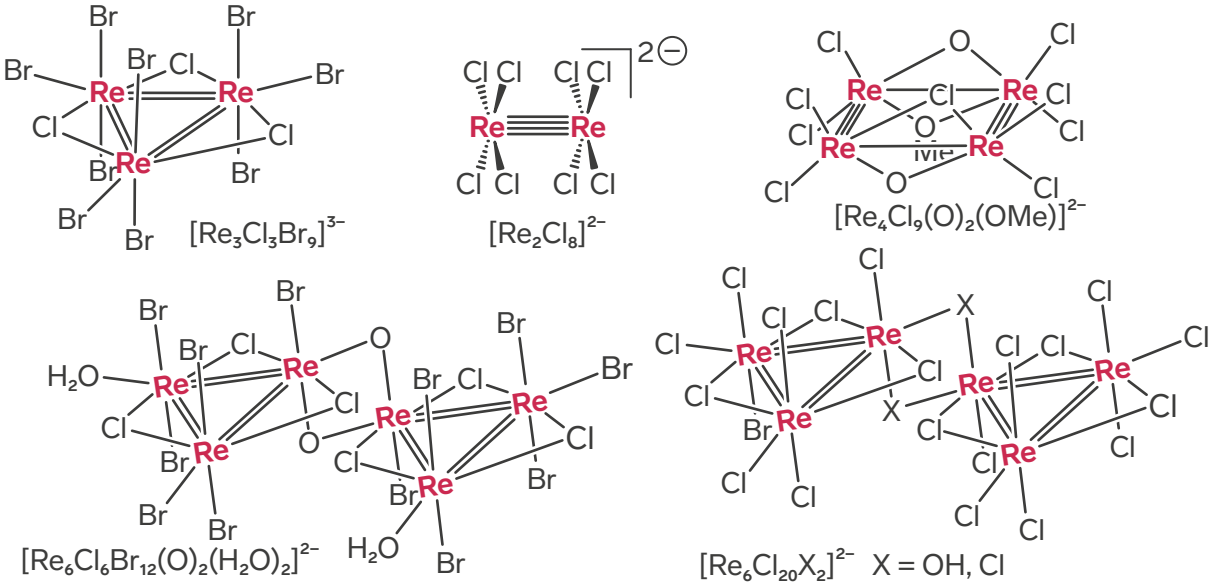
Тетрахлорид и трихлорид рения имеют кластерную структуру. Структуру $ReCl_4$ можно описать как цепочку из фрагментов Re_2Cl_9, представляющих собой два октаэдра с общей гранью и одинарной связью Re–Re, с общими вершинами. $ReCl_4$ способен присоединять дополнительные хлорид-ионы с образованием анионов $Re_2Cl_9^-$ и $Re_2Cl_{10}^{2-}$. Их структура демонстрирует важность способа мостикования для образования связи металл-металл: в $Re_2Cl_9^-$ общая грань и 3 мостиковых атома хлора допускают более короткое расстояние Re - - - Re, тогда как в $Re_2Cl_{10}^{2-}$ – общее ребро и только 2 мостиковых атома, что не даёт возможности образовать связь из-за большего расстояния.



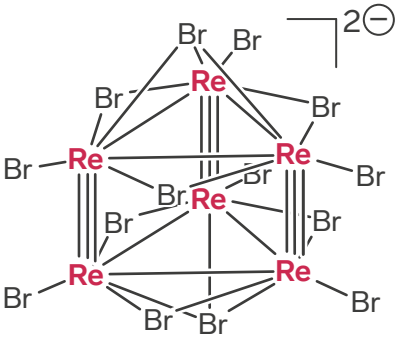


Структура $ReCl_3$ тримерная: в ней молекулы Re_3Cl_9 образованы треугольным кластером Re_3 с двойными связями Re=Re. Вакантные позиции в этом кластере могут занимать дополнительные галогенид-ионы и другие лиганды. При растворении в воде эти позиции занимает вода, при растворении в растворах хлоридов или соляной кислоты – хлорид-ионы; аналогично присоединяются некоторые амины и фосфины, причём действие традиционно хелатирующих лигандов ($Ph_2P(CH_2)_2PPh_2$) приводит к образованию таких же аддуктов $Re_3Cl_9(Ph_2P(CH_2)_2PPh_2)_3$ с монодентатной координацией каждого лиганда. Некоторые свойства $ReCl_3$ представлены на схеме ниже.





Фрагмент Re_3X_9 легче замещает концевые атомы хлора, мостиковые же атомы хлора замещаются обычно лишь в более жёстких условиях. Это позволяет синтезировать как продукты полного замещения, так и продукты типа $Re_3Cl_3X_6$. Кроме того, ионы $Re_3X_{12}^{3-}$, как видим, можно окислять или восстанавливать, что обычно легко сопровождается конденсацией фрагментов Re_3 через мостиковые OH^- или другие группы.



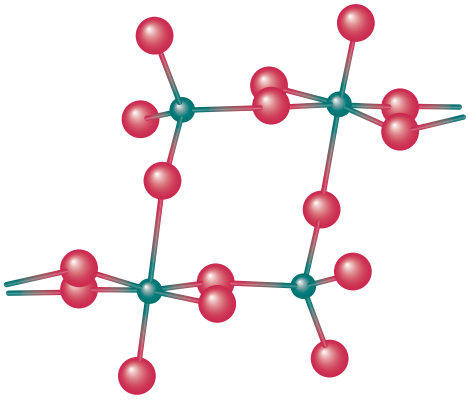
На основе рения(+3) синтезированы и другие кластерные фрагменты: биядерный $Re_2Cl_8^{2-}$, содержащий четверную связь рений-рений, четырёхъядерный $[Re_4Cl_8(\mu\text{–}O)_2(\mu\text{–}OCH_3)(\mu\text{–}Cl)]^{2-}$, содержащий металлобутадииновый фрагмент, аналогичный схожим соединениям молибдена(+2). Соли анионов $Re_2Hal_8^{2-}$ препаративно получают восстановлением перрената калия фосфорноватистой кислотой в среде HHal.

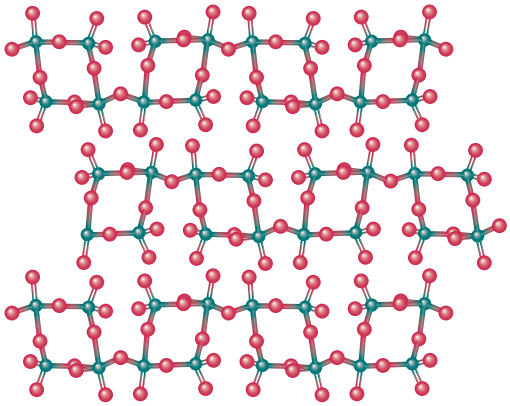
Наконец, получены соли анионов $Re_6Br_{14}^{-/2-}$. Например, восстановлением $KReO_4$ в концентрированном растворе HBr под давлением водорода при нагревании получен гидрат $K_2Re_6Br_{14}{\cdot}2.5H_2O$. Фрагмент Re_6^{12+} содержит 30 валентных электронов, что соответствует образованию 15 связывающих пар, которые в этом кластере реализуются в 3 тройных и 6 одинарных связях в тригонально-призматическом кластере.

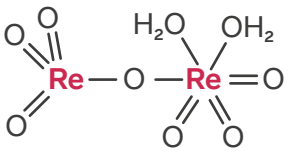
Кислородные соединения рения

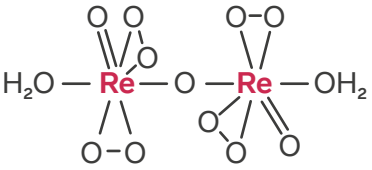
Рений образует устойчивый высший оксид Re_2O_7 жёлтого цвета. В газовой фазе он, как и Tc_2O_7, состоит из молекул, имеющих форму двух тетраэдров с общей вершиной и линейным мостиком металл-кислород-металл. В твёрдой же фазе Re_2O_7, в отличие от Tc_2O_7, представляет собой двумерный полимер, содержащий 2 типа атомов рения: с КЧ = 4 и с КЧ = 6.

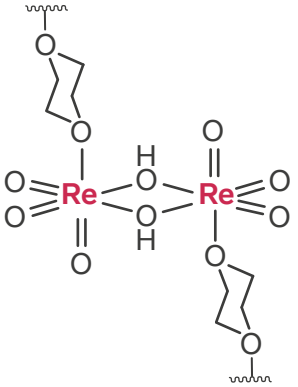
В воде Re_2O_7 превращается в рениевую кислоту, которая может быть выделена из раствора в виде твёрдого гидрата $HReO_4{\cdot}H_2O$, представляющего собой соль оксония $H_3O^+ReO_4^-$. Кроме того, осушением растворов рениевой кислоты можно выделить гидрат $Re_2O_7{\cdot}2H_2O$, в котором сохраняется 2 неэквивалентных атома рения с окружением, аналогичным структуре Re_2O_7. Аналогичное строение имеет и аддукт



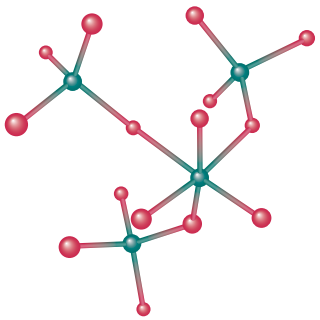






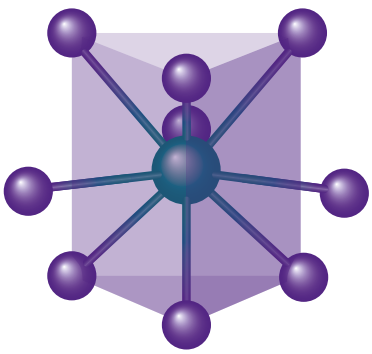


$Re_2O_7 \cdot 2THF$. Взаимодействие оксида рения с влажным диоксаном даёт аддукт эмпирического состава $HReO_4 \cdot 1.5C_4H_8O_2$, который в действительности содержит ещё один тип структуры рениевой кислоты – димерные фрагменты $Re_2O_6(OH)_2$ с двумямостиковыми OH-группами, соединённый в линейную цепь мостиковыми молекулами диоксана. Из системы $Re_2O_7 – H_2O_2$ удаётся выделить биядерное оранжево-красное пероксо-соединение рения, $H_4Re_2O_{13}$, или $(Re(O_2)_2O(H_2O))_2O$.



Спеканием с твёрдыми оксидами щелочных или щелочноземельных металлов из Re_2O_7 получаются мезо- и ортоперренаты, такие как Na_3ReO_5 и $Ba_5(ReO_6)_2$.

Недавно российскими химиками впервые был получен изополиренат пиразолия, $(C_3N_2H_4)_2Re_4O_{15}$. Эта бесцветная соль образуется в виде бесцветных кристалликов при медленном упаривании водного раствора, содержащего пиразол и рениевую кислоту в соотношении 2:1. Она содержит анион, строение которого можно описать как (ReO_3) $(ReO_4)_3$ – октаэдр с тремя тетраэдрами, соединённые общими вершинами. Анион демонстрирует распространённую тенденцию рения при образовании октаэдра $[ReO_6]$ образовывать три короткие (двойные) и три длинные (одинарные) связи, расположенные попарно напротив друг друга. На данный момент это единственный известный изополианион, содержащий только семивалентные центральные атомы.



Перренаты служат стартовым реагентом при получении большого количества соединений рения. Так, разложение перрената аммония даёт оксид рения(IV):

$$2NH_4ReO_4 \xrightarrow{t} 2ReO_2 + 4H_2O + N_2$$

Восстановлением калием в спирте получается соль аниона ReH_9^{2-}, содержащего рений с КЧ = 9 и имеющего форму трёхшапочной тригональной призмы.

$$18K + KReO_4 + 13C_2H_5OH \rightarrow K_2ReH_9 + 4KOH + 13C_2H_5OK$$

Пропусканием сероводорода в растворы перренатов получают коричнево-чёрный осадок Re_2S_7. Сульфиды в щелочной среде переводят перренаты с тиоперренаты, интенсивность окраски которых растёт со степенью замещения: раствор сначала желтеет, затем краснеет и темнеет.

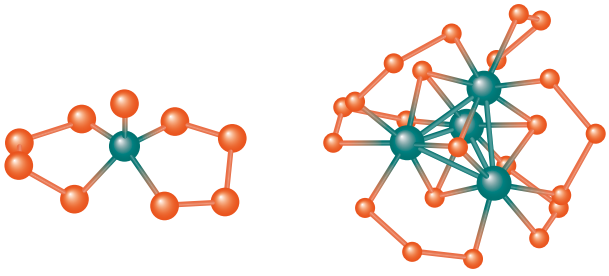
$$2ReO_4^- + 7H_2S + 2H^+ \rightarrow Re_2S_7 + 8H_2O$$

$$ReO_4^- + nS^{2-} + nH_2O \rightarrow ReO_{4-n}S_n^- + 2nOH^-.$$

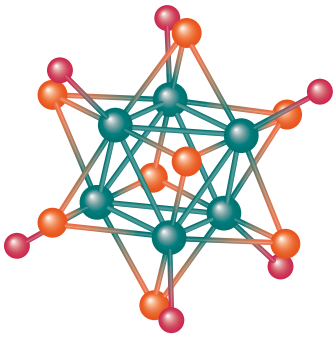
Электроокислением раствора ReS_4^- можно осадить сульфид рения с наибольшим содержанием серы – ReS_4. Интересно, что ReS_4 и Re_2S_7 не содержат рения (+7) – их состав можно описать формулами $(Re^{+5})_2(S^{2-})_2(S_2^{2-})_3$ и $(Re^{+5})_2(S^{2-})_3(S_2^{2-})_2$. Точная их кристаллическая структура неизвестна, поэтому для них предложена лишь примерная структура, включающая цепочки одинарных связей Re-Re и сульфидные либо дисульфидные фрагменты.

Взаимодействием перренатов с сульфидами в органических растворителях получены и другие сульфидные комплексы рения(+4): $[ReS(S_4)_2]^-$, $[Re_4S_4(S_3)_6]^{4-}$.

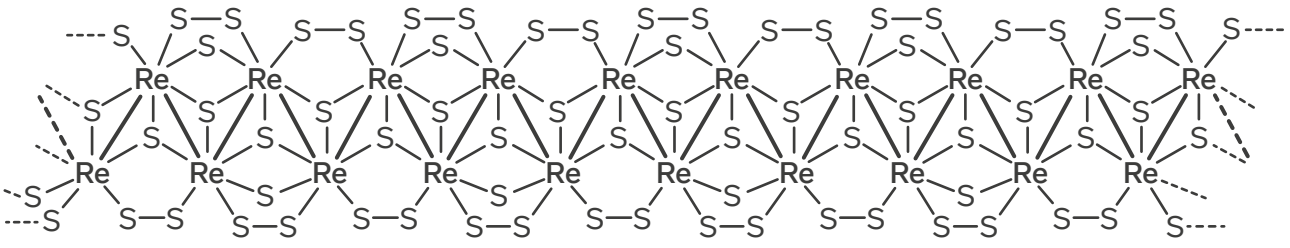
Важное семейство сульфидных кластеров рения было открыто в 70-е годы в России. Сплавлением смесей хлорида рения, хлорида щелочного металла, серы и металлического рения при высокой температуре можно получить соединения типа $M_4[Re_6S_8Hal_6]$, которые имеют структуру известных в химии молибдена фаз Шевреля и других октаэдрических кластеров, распространённых в химии вольфрама, ниобия, тантала, циркония. Анионы $[Re_6S_8Hal_6]^{4-}$ могут вступать в реакции замещения с фосфинами, карбоксилатами, цианидами. Получающийся в последнем случае анион $Re_6S_8(CN)_6^{4-}$ может быть превращён в катионную форму обработкой электрофильным метилирующим агентом – метилтрифлатом. Так образуется соль катиона, содержащего метилизонитрил в качестве C-донорного лиганда: $[Re_6S_8(CNCH_3)_6](OTf)_2$. Она проявляет люминесцентные свойства на границе видимой и ИК-областей, может одноэлектронно окисляться и восстанавливаться. Редокс-свойства, Оптические и электронные свойства этих



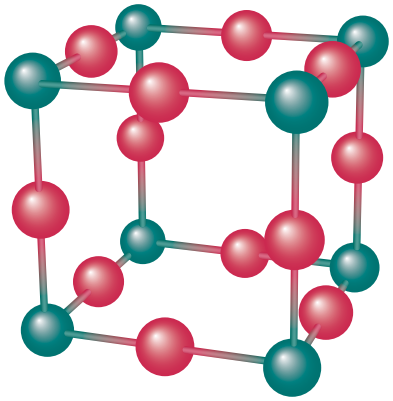
кластеров можно подбирать и довольно чувствительно варьировать заменой апикальных лигандов и атомов халькогенов (на Se, Te).



Синтезом из амида калия и перрената калия в жидком аммиаке или взаимодействием расплава CsOH с NH_4ReO_4 получают нитридоперренаты K_2ReO_3N, Cs_2ReO_3N, $Cs_3(ReO_4)(ReO_3N)$ – изоэлектронные аналоги осмиаматов (OsO_3N^-).



Помимо высшей степени окисления, рений, в отличие от марганца и технеция, образует устойчивый оксид в степени окисления +6. ReO_3 – красное твёрдое вещество, образующееся либо сопропорционированием металлического рения и Re_2O_7 при нагревании, либо аккуратным восстановлением Re_2O_7 угарным газом. Структура ReO_3 может быть рассмотрена как дефектная перовскитная структура, в которой отсутствуют крупные двухвалентные катионы в центре элементарной кубической ячейки. ReO_3 обладает металлической проводимостью, связанной с наличием свободного электрона у атома рения.



При нагревании выше 400 °C ReO_3 диспропорционирует:

$$3ReO_3 \rightarrow Re_2O_7 + ReO_2.$$

Вследствие наличия пустот в структуре ReO_3 он способен реагировать с щелочными металлами и с бутиллитием с образованием стехиометрических ренатов(V) или рениевых бронз – аналогичных вольфрамовым структурам внедрения.

$$ReO_3 + xK \rightarrow K_xReO_3$$

$$ReO_3 + C_4H_9Li \rightarrow LiReO_3 + 0.5C_8H_{18}.$$

Бронзы с ReO_3 образуют не только металлы, но и водород: выдерживанием ReO_3 в атмосфере водорода в присутствии платины получаются соединения H_xReO_3, содержащие статистически распределённые атомы водорода (в виде OH-групп вместо атомов кислорода).

Восстановлением перренатов и ортоперренатов в расплавах металлическим рением получаются ренаты(VI), такие как Li_6ReO_6, Ba_2ReO_5, $Ca_2Re_2O_9$, $Ba_5Re_2O_{11}$. Сплавлением La_2O_3 и ReO_3 с металлическим рением получена фаза состава $La_4Re_6O_{19}$, содержащая рений в октаэдрическом окружении атомов кислорода и связи Re-Re между соседними октаэдрами. ReO_3 практически не демонстрирует кислотных свойств и растворяется только в очень концентрированных водных растворах щелочей с образованием ренатов(VI), неустойчивых к диспропорционированию на ReO_2 и перренаты.

Известен синий оксид Re_2O_5, легко диспропорционирующий на Re_2O_7 и ReO_2. Гораздо более устойчив ReO_2 – твёрдое чёрное вещество, устойчивое к нагреванию и не проявляющее, в отличие от MnO_2, заметных окислительных свойств. Так, при растворении в концентрированных растворах галогеноводородных кислот не происходит редокс-процессов, а образуются комплексные анионы рения(+4):

$$ReO_2 + 6HHal \rightarrow H_2[ReHal_6] + 2H_2O.$$

При этом соединения рения в степенях окисления +4, +5, +6 сильными окислителями легко превращаются в соединения рения(+7):

$$2ReO_3 + Cl_2 \rightarrow 2ReO_3Cl$$

$$2ReO_3 + H_2O_2 \rightarrow 2HReO_4$$

$$2H_2[ReCl_6] + 3Br_2 + 8H_2O \rightarrow 2HReO_4 + 12HCl + 6HBr$$

$$Re_2O_5 + 4HNO_3(к.) \rightarrow 2HReO_4 + 4NO_2 + H_2O.$$

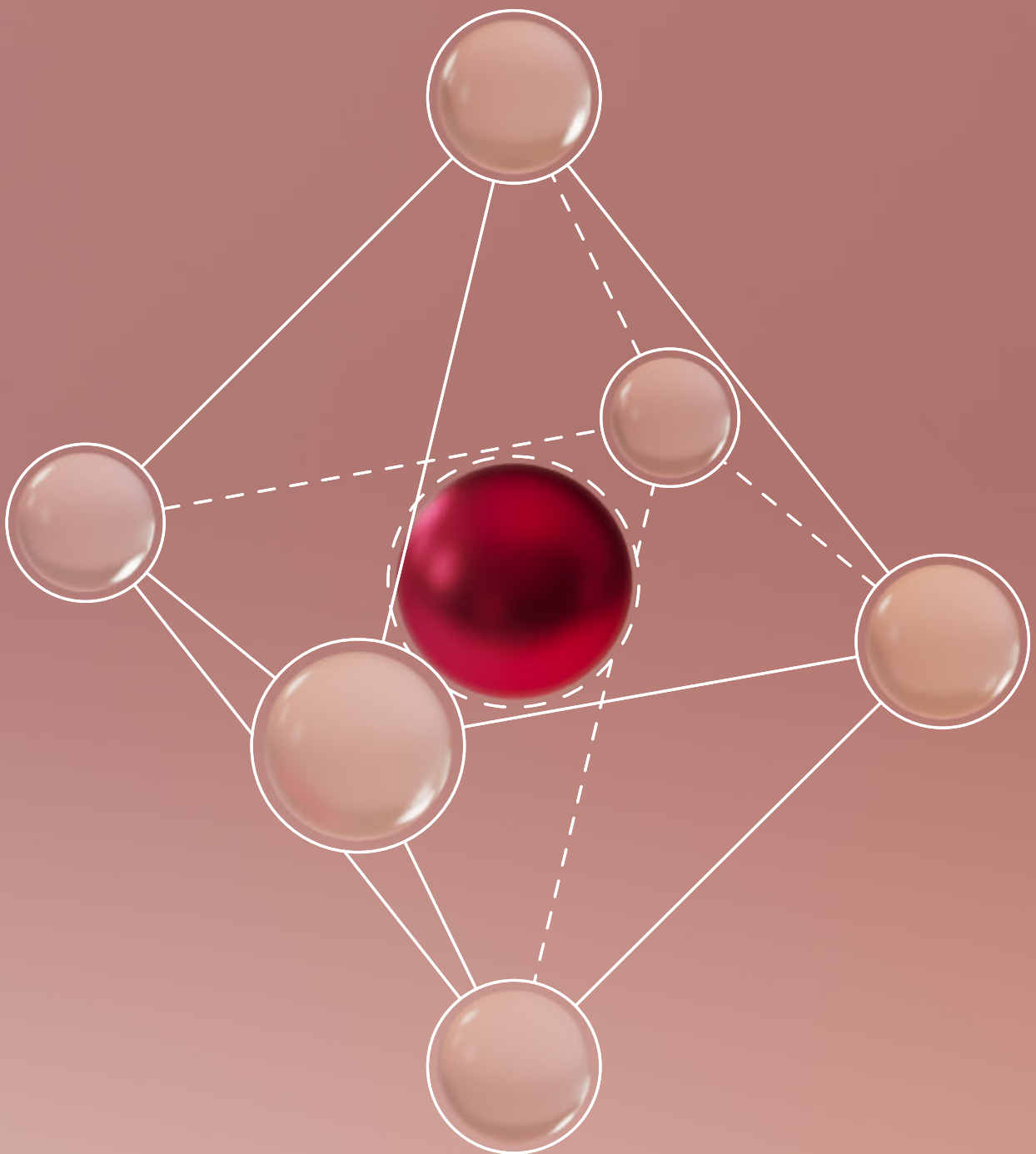
Таким образом, в кислородном окружении рений склонен к стабилизации в виде перренатов и, в меньшей степени, ReO_2.

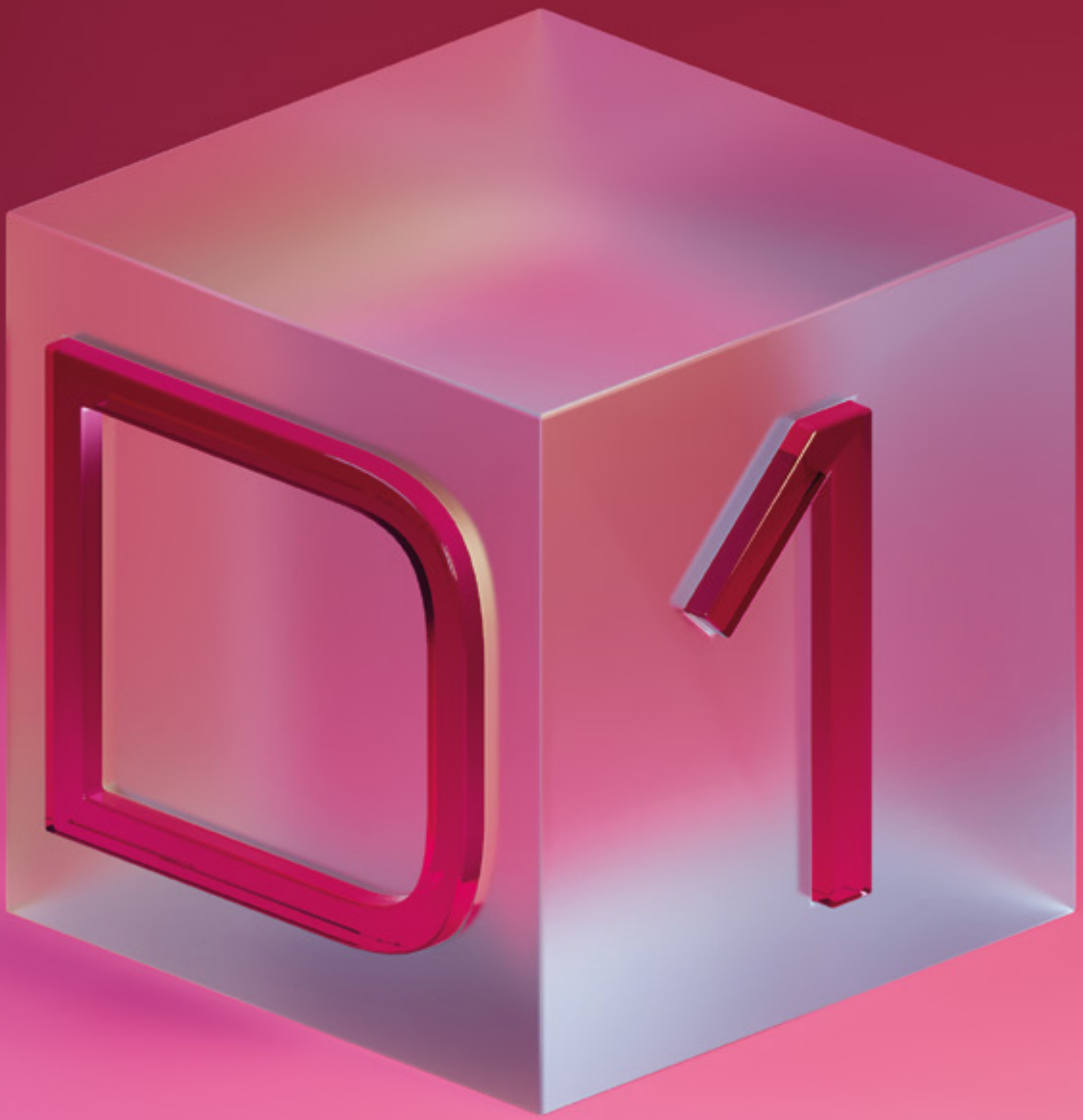
Сириус — это место для изучения химии и проведения интересных практических работ.

Роман Мустафин, Башкортостан

Первый прак был самый лучший и лучше всего получился.

Мария Суворова, г. Томск





Опыты по химии рения

Расул Альбертович Эфендиев

Преподаватель XVII Химической программы, студент химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова

Александр Игоревич Евсюков

учитель химии Губернаторского физико-математического лицея № 30, учитель химии школы № 232,
педагог дополнительного образования Президентского физико-математического лицея № 239, Санкт-Петербург

Рений — последний открытый нерадиоактивный элемент. Его существование было предсказано еще в 1871 году Д. И. Менделеевым («двимарганец»). Элемент был открыт немецкими химиками Идой Такке-Ноддак и Вальтером Ноддак в 1925 году и назван в честь Рейнской провинции — родины Такке.

Рений представляет собой серебристо-белый парамагнитный металл, являющийся самым тугоплавким после вольфрама. Но, в отличие от вольфрама, рений — очень рассеянный и дорогой элемент. О чрезвычайной рассеянности рения говорит тот факт, что в мире известно только одно экономически выгодное месторождение рения. Оно находится в России: запасы в нём оценивают примерно в 10–15 тонн. Это месторождение было открыто в 1992 году на Курильских островах.

Наиболее коммерчески доступным соединением рения является NH_4ReO_4 — бесцветное вещество, хорошо растворимое в воде. Также доступными являются Re (Рис 2), ReO_3 (Рис 2), Re_2O_7, Re_3Cl_9 (Рис 4). Последнее вещество имеет очень интересную структуру — каждый атом Re в трёхчленном цикле $\{Re_3\}$ связан с тремя видами атомов Cl: терминальные — Cl_2, мостиковые между атомами Re одного цикла — Cl_3, мостиковые между атомами Re разных циклов — Cl_1 и Cl_4. Между атомами Re реализуется двойная связь.

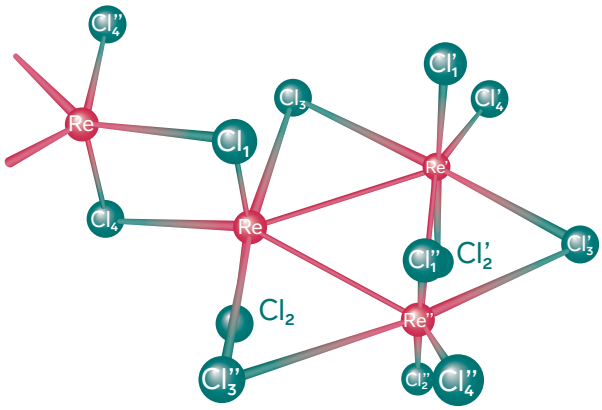


Рис. 1. Структура Re_3Cl_9

Рис. 2. металлический рений

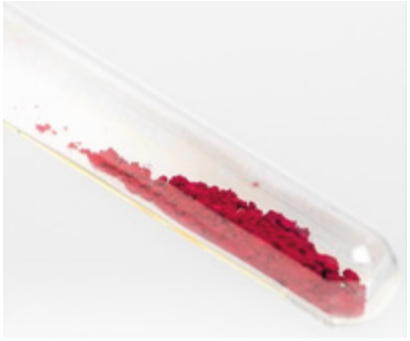


Рис. 3. ReO_3

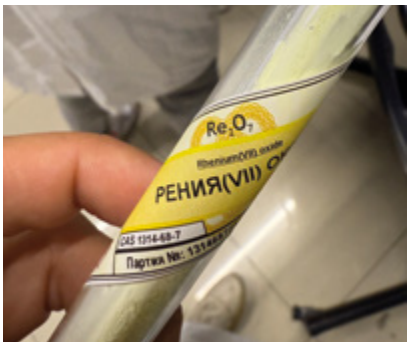


Рис. 4. Re_2O_7

Рис. 5. Re_3Cl_9

1. Свойства металлического рения.

Re реагирует при нагревании с концентрированной азотной кислотой (рис. 6), «царской водкой» (рис. 7) и смесью HNO_3 + HF, а также при комнатной температуре с 30 %-ным раствором пероксида водорода (рис. 8). Во всех случаях образуется растворимая в воде рениевая кислота $HReO_4$. Стоит отметить, что реакция с концентрированной H_2SO_4 протекает очень медленно даже при нагревании. Реакция рения с царской водкой — интересный пример, где соляная кислота не записана в уравнении реакции, однако её наличие оказывает существенное влияние на механизм — окисление металла идёт активнее, и образуется NO. По аналогичному механизму идёт также окисление смесью HNO_3 + HF.

Рис. 6. Re + HNO_3

Рис. 7. Re + HNO_3 + HCl

Рис. 8. Re + H_2O_2

$$Re + 7HNO_{3(конц)} \rightarrow HReO_4 + 7NO_2 + 3H_2O$$

$$3Re + 7HNO_{3(царская)} \rightarrow 3HReO_4 + 7NO + 2H_2O$$

$$Re + 3NaNO_3 + 2NaOH \rightarrow 3NaNO_2 + Na_2ReO_4 + H_2O$$

$$2Re + 7H_2O_2 \rightarrow 2HReO_4 + 7H_2O$$

2. Свойства Re_3Cl_9.

Нонахлорид трирения представляет собой гигроскопичный порошок чёрного цвета, образующий при растворении в воде вишнёво-красный раствор, окраска которого обусловлена наличием ионов $[Re_3Cl_9(OH)_3]^{3-}$.

При растворении Re_3Cl_9 в концентрированной соляной кислоте образуется раствор, содержащий соединение $H_3[Re_3Cl_{12}]$ (рис. 9). В анионе этого вещества сохраняется трёхчленный цикл из атомов рения с тремя двойными связями, однако в нём содержится только два типа атомов хлора: 3 мостиковых и 9 терминальных (см. рис. 1).

$$Re_3Cl_9 + 3HCl \rightarrow H_3[Re_3Cl_{12}]$$

Re_3Cl_9 реагирует с растворами щелочей, образуя коричневый осадок $Re_2O_3{\cdot}nH_2O$ (рис. 10). Со временем осадок чернеет ввиду окисления кислородом воздуха до ReO_2.

$$2Re_3Cl_9 + 18KOH + (3n-9)H_2O \rightarrow 3Re_2O_3{\cdot}nH_2O + 18KCl$$

Реакция с раствором KSCN приводит к появлению тёмно-жёлтой окраски, обусловленной образованием комплексного соединения состава $K_3[Re_3Cl_9(SCN)_3]$ (рис. 11).

$$Re_3Cl_9 + 3KSCN \rightarrow K_3[Re_3Cl_9(SCN)_3]$$

При добавлении к раствору $H_3[Re_3Cl_{12}]$ избытка иодида калия происходит практически моментальное почернение раствора из-за обмена терминальных атомов Cl рениевого кластера, и образуется смесь $H_3[Re_3Cl_{12-x}I_x]$ (рис. 12). Обмен мостиковых атомов хлора в данном случае не идёт ввиду кинетических затруднений. Кроме того, $[Re_3I_{12}]^{3-}$ неустойчив и не был получен. При добавлении же избытка бромида калия почернение раствора происходит не сразу, что говорит о медленном обмене терминальных атомов хлора на бром.

$$H_3[Re_3Cl_{12}] + xKI \rightarrow xKCl + H_3[Re_3Cl_{12-x}I_x]$$

3. Свойства ReO_3.

Оксид рения(VI) — твёрдое вещество красного цвета, нерастворимое в воде.

Он медленно диспропорционирует в растворе гидроксида натрия с образованием ReO_2 и перрената натрия $NaReO_4$ (рис. 13). ReO_3 легко окисляется царской водкой до рениевой кислоты (рис. 14), однако концентрированной серной кислотой не окисляется.

$$3ReO_3 + 2NaOH \rightarrow 2NaReO_4 + ReO_2 + H_2O$$

$$3ReO_3 + H_2O + HNO_{3(\text{царская})} \rightarrow NO + 3HReO_4$$

Рис. 9.
$H_3[Re_3Cl_{12}]$

Рис. 10.
Re_3Cl_9 + KOH

Рис. 11.
Re_3Cl_9 + KSCN

Рис. 12.
$H_3[Re_3Cl_{12}]$ + KI

Рис. 13.
ReO_3 + NaOH

Рис. 14.
ReO_3+HNO_3+HCl

4. Re_2O_7 – высший оксид рения.

Оксид рения(VII) представляет собой порошок светло-жёлтого цвета и хранится в запаянных ампулах (см. рис. 4). Вещество крайне гигроскопично; поглощая водяные пары из воздуха, образует гидрат состава $HReO_4$ – рениевую кислоту. При растворении оксида рения (VII) в воде образуется бесцветный раствор, из которого можно выделить жёлые кристаллы вещества $HReO_4 \cdot H_2O$, которое, как и все кристаллогидраты кислот, является солью оксония: $[H_3O]ReO_4$.

Вероятно, обусловлена продуктами частичного восстановления. Интересно, что при растворении продукта (или вещества) образуется синий раствор (рис. 16), который обесцвечивается при стоянии на воздухе – происходит окисление рения до высшей СО.

5. Галогенидные комплексы рения.

Комплексные соединения, содержащие атомы галогенов, за исключением фтора, в качестве лигандов весьма характерны для химии рения, поскольку центральный атом в данном случае является мягкой кислотой (с точки зрения теории ЖМКО).

При взаимодействии перрената аммония NH_4ReO_4 с растворимыми соединениями цезия в присутствии в качестве восстановителя солянокислого раствора $SnCl_2$ образуется лимонно-жёлтый $Cs_2[ReCl_6]$ (рис. 17) и оранжевый $Cs_2[ReBr_6]$ (рис. 18) соответственно. В случае использования иодида цезия реакция проходит без участия дополнительного восстановителя, так как иодид-ион сам проявляет восстановительные свойства. Продуктом реакции является чёрный $Cs_2[ReI_6]$ (рис. 19).

$$2NH_4ReO_4 + 4CsCl + 3SnCl_2 + 22HCl \rightarrow$$
$$\rightarrow 2Cs_2[ReCl_6] + 3H_2[SnCl_6] + 2NH_4Cl + 8H_2O$$

$$2NH_4ReO_4 + 18CsI + 6H_2O \rightarrow 2Cs_2[ReI_6] + 3I_2 + 2NH_3 + 14CsOH$$

Анион $[ReCl_6]^{2-}$ устойчив при разбавлении водой (рис. 20), однако реагирует с щелочью с образованием ReO_2 (рис. 21).

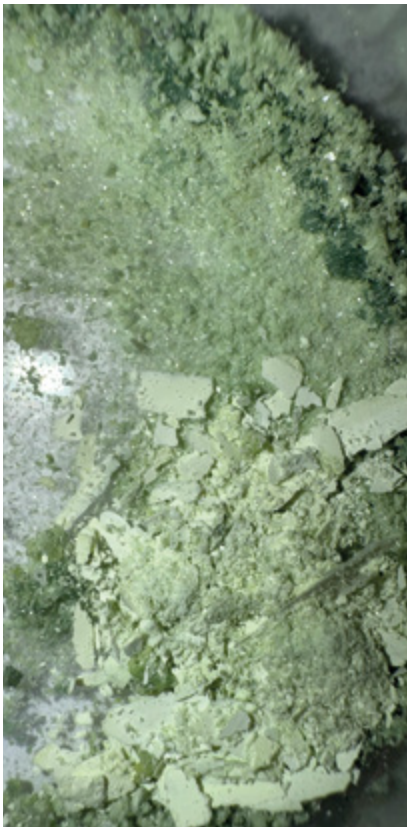


Рис. 15. Продукт частичного восстановления бледно-желтых кристаллов Re_2O_7 при возгонке

Рис. 16. продукт растворения частично восстановленного Re_2O_7 в воде

$Cs_2[ReCl_6] + 4NaOH \rightarrow ReO_2 + CsCl + 4NaCl + 2H_2O$

Если же проводить реакцию NH_4ReO_4 с CsCl в солянокислой среде в присутствии металлического цинка, то можно получить яблочно-зелёный раствор, содержащий $Cs[Re_2Cl_9]$ (рис. 22), который легко гидролизуется водой с образованием ReO_2 (Рис. 23).

$$2NH_4ReO_4 + CsCl + 3Zn + 16HCl \rightarrow \rightarrow Cs[Re_2Cl_9] + 3ZnCl_2 + 2NH_4Cl + 8H_2O$$

$$Cs[Re_2Cl_9] + 4H_2O \rightarrow 2ReO_2 + CsCl + 8HCl$$

6. Сульфид рения Re_2S_7.

Тёмно-коричневый осадок сульфида рения(VII), строение которого, по данным мессбауэровской спектроскопии, точнее описывается формулой $(Re^{+5})_2(S_2^{2-})_3(S^{2-})_3$, можно получить взаимодействием перрената аммония с тиосульфатом натрия в сернокислой среде или со щелочным раствором сульфида натрия. (рис. 24). Данное вещество устойчиво к действию кислот и щелочей.

$$2NH_4ReO_4 + 8H_2SO_4 + 7Na_2S_2O_3 \rightarrow \rightarrow (NH_4)_2SO_4 + 7Na_2SO_4 + Re_2S_7 + 7SO_2 + 8H_2O$$

Рис. 17. $Cs_2[ReCl_6]$

Рис. 18. $Cs_2[ReBr_6]$

Рис. 19. $Cs_2[ReI_6]$

Рис. 20. $Cs_2[ReCl_6]$ + + H_2O

Рис. 21. $Cs_2[ReCl_6]$ + + NaOH

Рис. 22. $Cs[Re_2Cl_9]$

Рис. 23. $Cs[Re_2Cl_9]$ + + H_2O

Рис. 24. Re_2S_7

$$2NH_4ReO_4 + 7Na_2S + 6H_2O \rightarrow Re_2S_7 + 2NH_3 + 14NaOH$$

7. Восстановление перреата аммония солянокислым раствором $SnCl_2$.

При восстановлении NH_4ReO_4 с помощью $SnCl_2$ в среде соляной кислоты образуется жёлтый раствор, преимущественно содержащий анионы $[ReCl_6]^{2-}$, и в меньших количествах – $[ReCl_{6-n}(OH)_n]^{2-}$ (рис. 25). Если восстановление проводить в присутствии оксалата калия, то также получается жёлтый раствор, который в данном случае представляет собой смесь из двух соединений: $K_4[Re_2O(OH)_6(C_2O_4)_2]$ и $K_4[Re_2O(OH)_2(C_2O_4)_4]$ (рис. 26).

$$2NH_4ReO_4 + 3SnCl_2 + 24HCl \rightarrow$$
$$\rightarrow 2H^+ + 2NH_4^+ + 2[ReCl_6]^{2-} + 3H_2[SnCl_6] + 8H_2O$$

Весьма интересно восстановление NH_4ReO_4 с помощью $SnCl_2$ в HCl в присутствии роданида калия: образуются желтый $K_2[ReO(SCN)_5]$ и оранжевый $K_3[Re_2O_2(SCN)_8]$, в последнём соединении Re находится в CO +4 и +5 (рис. 27). Эта реакция является качественной для соединений рения и применяется для его обнаружения. Любопытно, что ещё в 1877 году русский химик С. Ф. Керн объявил об открытии нового химического элемента, назвав его дэвием и поместив в клетку № 75, которую сейчас занимает рений. Для идентификации дэвия Керн использовал ровно такую же реакцию, которую сейчас применяют для обнаружения рения.

$$NH_4ReO_4 + SnCl_2 + 8HCl + 5KSCN \rightarrow$$
$$\rightarrow K_2[ReO(SCN)_5] + H_2[SnCl_6] + NH_4Cl + 3KCl + 3H_2O$$

$$4NH_4ReO_4 + 5SnCl_2 + 34HCl + 16KSCN \rightarrow$$
$$\rightarrow 2K_3[Re_2O_2(SCN)_8] + 5H_2[SnCl_6] + 4NH_4Cl + 10KCl + 12H_2O$$

Реакция восстановления перрената аммония солями олова(II) в присутствии красной или жёлтой кровяной соли приводит к выпадению коричнево-красного осадка, устойчивого к действию кислот и щелочей ($K_3[ReO_2Fe(CN)_6]$) (рис. 28). Эта реакция используется при спектрофотометрическом определении концентрации рения.

$$2NH_4ReO_4 + 3SnCl_2 + 14HCl + 2K_3[Fe(CN)_6] \rightarrow$$
$$\rightarrow 2K_3[ReO_2Fe(CN)_6] + 4H_2O + 3H_2[SnCl_6] + 2NH_4Cl$$

Рис. 25. $NH_4ReO_4 + SnCl_2$

Рис. 26. $NH_4ReO_4 + SnCl_2 + K_2C_2O_4$

Рис. 27. $NH_4ReO_4 + SnCl_2 + KSCN$

Рис. 28. $K_3[ReO_2Fe(CN)_6]$

8. Рениевые «сини».

Интересным и не до конца исследованным примером соединений рения являются так называемые рениевые сини, которые подобно молибденовым синям содержат атомы металла в степенях окисления +5 и +6.

В ходе реакции NH_4ReO_4 с различными восстановителями ((Zn, Sn, $SnCl_2$, $NaBH_4$) в среде концентрированной серной кислоты мгновенно образуется фиолетовая «рениевая синь», представляющая собой смесь голубого Re^{+5} и малинового Re^{+6} (рис. 29). Точный состав соединений в данной системе неизвестен. При разбавлении водой данный раствор моментально обесцвечивается, и происходит бурное выделение газа без цвета и запаха – H_2, что говорит об окислении Re до степени окисления +7. В щелочной среде восстановление различными агентами не идёт. Необычно, что растворы рениевых синей при нагревании обесцвечиваются, но при охлаждении до комнатной температуры окраска появляется вновь.

Рис. 29. Рениевая «синь»

Вопросы:

1. Приведите формулу чёрного осадка в пробирке на рис. 22.

2. Являются ли 18-электронными атомы Re в Re_3Cl_9?

3. В ходе восстановления NH_4ReO_4 цинком в $H_2SO_{4(конц)}$ в присутствии Me_4NCl раствор становится малиновым, а через некоторое время тёмно-фиолетовым. Объясните наблюдаемые явления.

4. Определите степени окисления Re^{+n} и Fe^{+m} в $K_3[ReO_2Fe(CN)_6]$. n/m = 2.5.

5. С точки зрения ТКП объясните повышенную устойчивость и инертность ReO_2 (имеет структуру рутила).

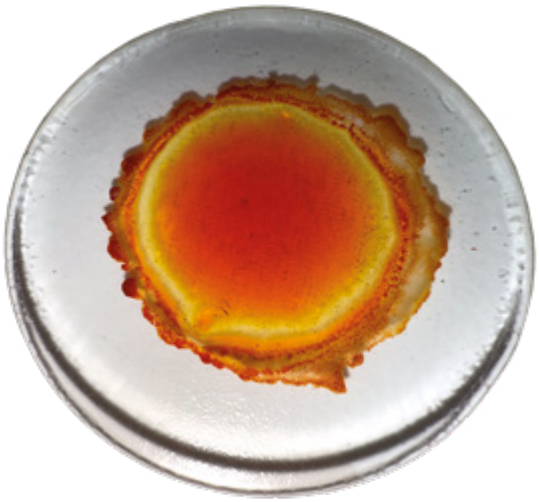
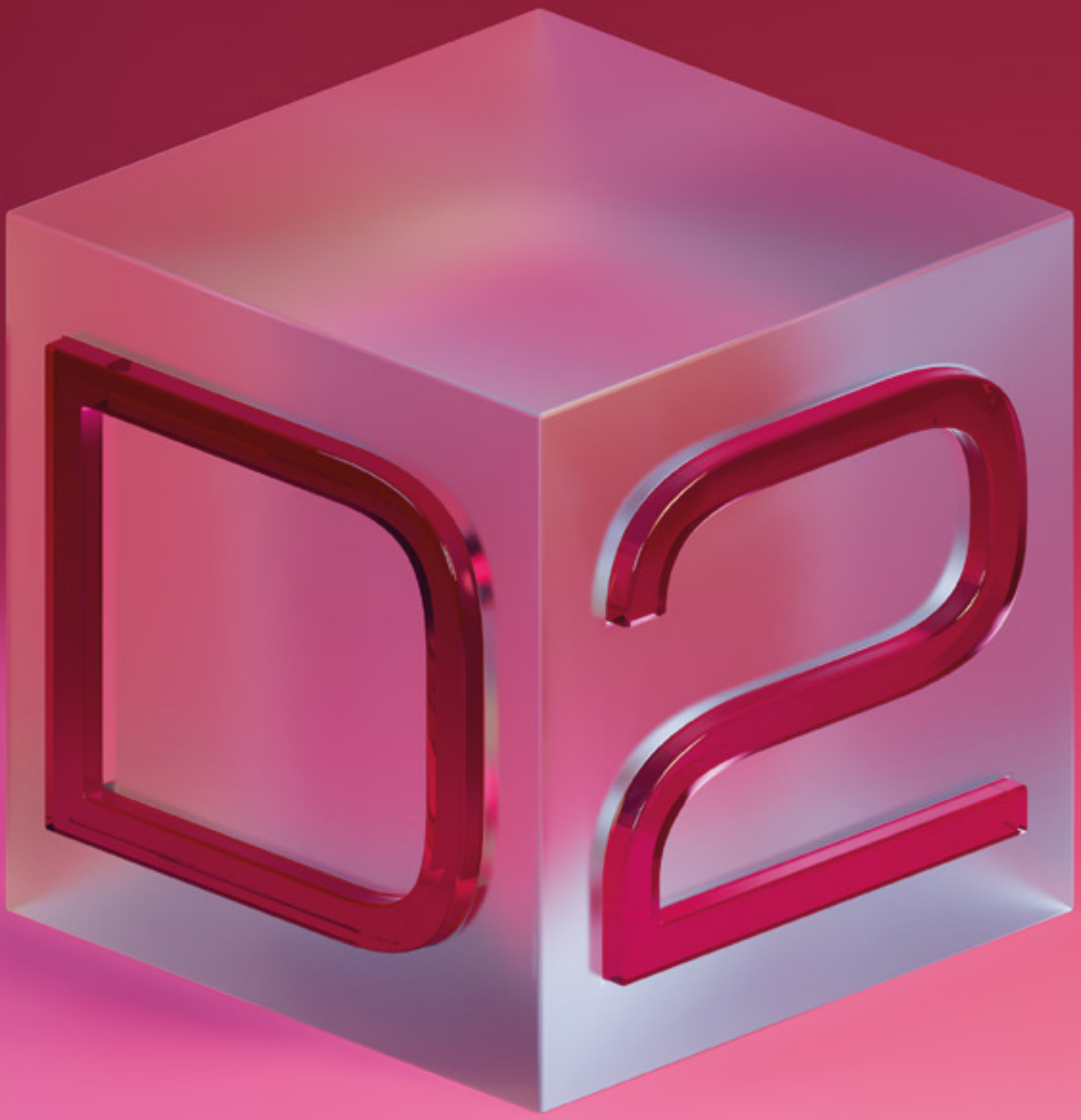


Рис 30. Кристаллы $ReO(SCN)_4$



Нешкольные особенности школьных реакций

Александр Игоревич Евсюков

учитель химии Губернаторского физико-математического лицея № 30, учитель химии школы № 232,
педагог дополнительного образования Президентского физико-математического лицея № 239, Санкт-Петербург

Андрей Анатольевич Дроздов

руководитель XVII химической образовательной программы,
доцент МГУ, кандидат химических наук

Булат Камилевич Курамшин

Аспирант КФУ, член жюри и ЦПМК ВсОШ по химии

Не секрет, что уравнения химических реакций, предлагаемые в учебниках, часто весьма упрощены, а иногда и достаточно далеки от реального положения дел. На практикумах химических программ нами было проведено исследование нескольких химических реакций такого рода, показавшее неоднозначность их «классической» трактовки.

Карбонат хрома(III)

$$Na_2CO_3 + Cr(NO_3)_3 + H_2O \not\rightarrow Cr(OH)_3\downarrow + CO_2\uparrow + NaNO_3$$

$$Na_2CO_3 + Cr(NO_3)_3 + H_2O \rightarrow nCr(OH)_3 \cdot mCr_2(CO_3)_3 \cdot xH_2O\downarrow + NaNO_3 + CO_2\uparrow$$

Принято считать, что при взаимодействии водных растворов солей хрома(+3) с водными растворами карбонатов в осадок выпадает гидроксид хрома(+3)

Сразу обратим внимание на условность записи формулы гидроксида хрома(+3), который из раствора всегда выделяется в виде аморфной фазы нестехиометрического состава. Однако здесь речь идёт не об этом.

В литературе приводятся методы синтеза различных карбонатных производных хрома(+3) ([1], [2]), а продукт состава $3Cr_2(CO_3)_3 \cdot 6Cr(OH)_3 \cdot 13H_2O$ применяют в качестве пигмента ([3], [4]).

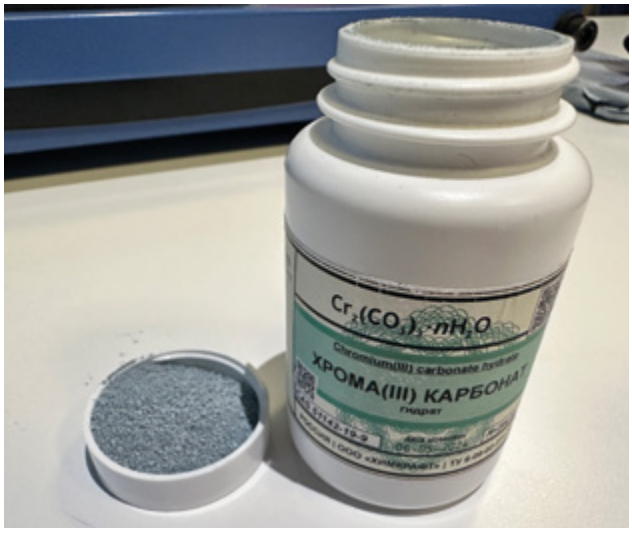


Рис. 1. Продажный препарат карбоната хрома(III)

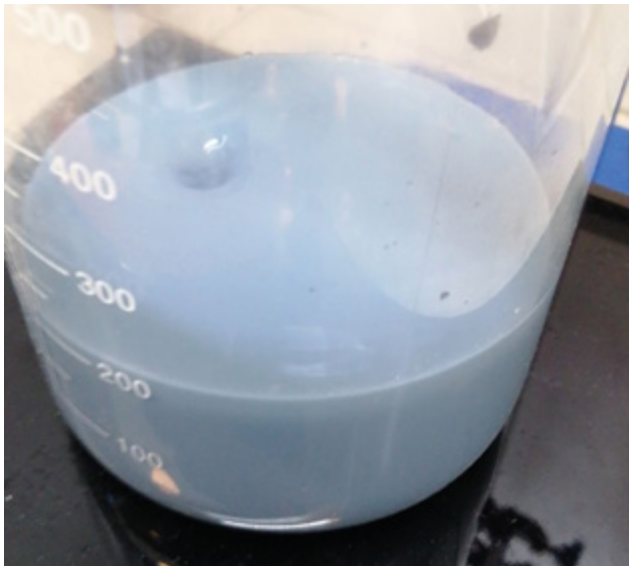


Рис. 2. Осадок образца 1

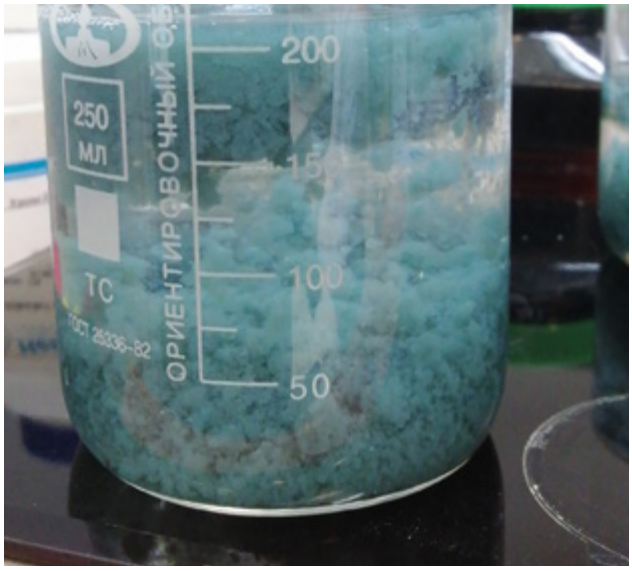


Рис. 3. Осадок образца 4

В проведённом нами эксперименте осаждение основного карбоната хрома(+3) проводилось следующим образом. Были приготовлены водные растворы нитрата хрома(III) (35 %) и карбоната натрия (10 %). Осадок формировали при одновременном постепенном добавлении растворов реагентов в дистиллированную воду в стехиометрическом соотношении $Cr^{3+} : CO_3^{2-} = 2 : 3$. pH реакционной смеси поддерживали на уровне 7 (образец 1).

Аналогичные опыты были проведены с горячими растворами (90–95 °C) реагентов (образец 2), а также с использованием в качестве осадителя стехиометрического количества насыщенного раствора $NaHCO_3$ (образец 3).

Во всех случаях были получены рентгеноаморфные порошки (подтверждено РФА) серо-голубого цвета, реагирующие с соляной кислотой с выделением углекислого газа.

В четвёртом эксперименте был синтезирован (осаждён раствором аммиака, [5]) образец гидроксида хрома(III) (образец 4). Вещество представляет собой аморфный порошок, имеющий несколько иную окраску.

В ИК-спектрах образцов 1-3 (рис. 4) присутствуют широкая полоса валентных колебаний в области 3100–3600 $см^{-1}$, а также пик деформационных колебаний при 1630 $см^{-1}$, свидетельствующие о наличии координированной воды. Полоса при 1083 $см^{-1}$ соответствует координированным OH-группам, а пики при 706, 840, 1398 и 1526 $см^{-1}$ – валентным и деформационным колебаниям карбонат-ионов [6]. Однако достоверно установить, относятся ли эти колебания к карбонатным лигандам, либо к ионному внешнесферному карбонату, не представляется возможным: полоса колебаний достаточно широкая и изменение характера колебаний вследствие координации оказывается несущественным. Несколько неожиданно было обнаружить в ИК-спектре полосы при 1384 $см^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям нитратных групп.

Интересно, что в ИК-спектре образца гидроксида хрома(III) также присутствует широкая полоса колебаний с пиками в области 1398 и 1526 $см^{-1}$. Вероятно, она соответствует примеси карбонат-ионов, которые содержались в растворе аммиака, применявшемся для синтеза.

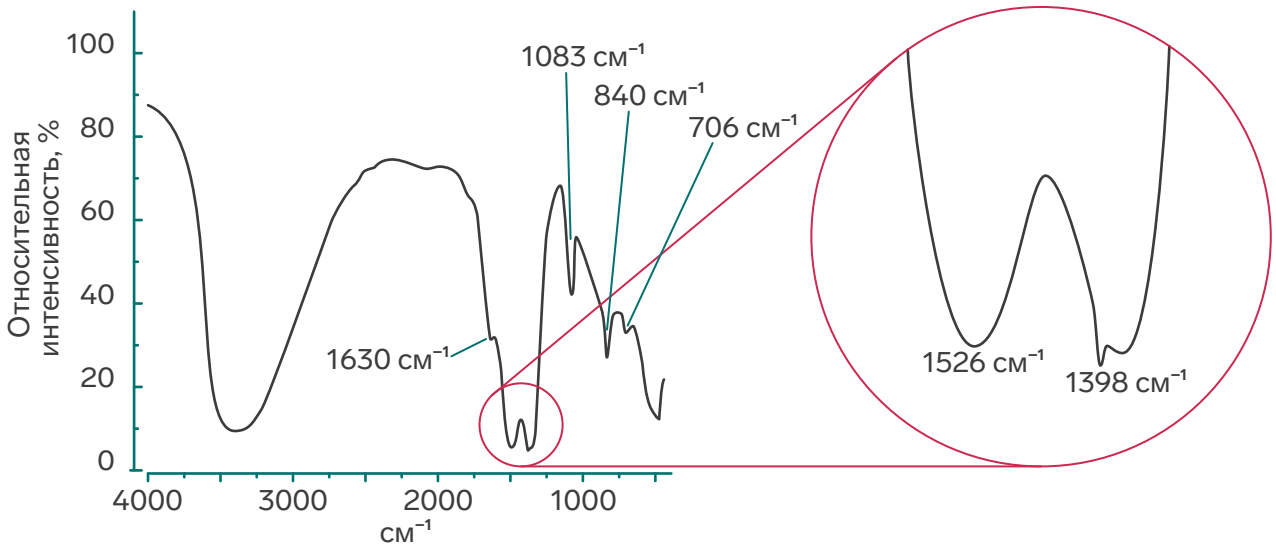


Рис. 4. ИК-спектр образца 1

В литературе описано несколько комплексов, в которых карбонат-ион выступает лигандом по отношению к хрому(+3). Методом РСА охарактеризован комплекс (рис. 5), который неожиданно образовался в процессе синтеза комплекса хрома(III) с макроциклическим N-донорным лигандом [8].

Термический анализ образцов, проведённый на воздухе, показал, что конечным продуктом разложения является α-Cr_2O_3, образование которого сопровождается экзо-эффектом при температуре 420°C. Интересно, что осадок, полученный при сливании горячих растворов (образец 3), в отличие от других, разлагается с дополнительным экзо-эффектом при 300 °C, что может быть трактовано как разложение нитрата, входящего в его состав. Это может быть объяснено вхождением нитрат-ионов в координационную сферу хрома при нагревании раствора, чего не наблюдается при комнатной температуре вследствие инертности к замещению комплексов хрома(+3).

По данным ДТА образцу гидроксида хрома(+3) (образец 4) можно приписать примерный состав $Cr(OH)_3 \cdot H_2O$, тогда как образцам 1–3 не удается приписать однозначный стехиометрический состав, в том числе заявленный выше «$3Cr_2(CO_3)_3 \cdot 6Cr(OH)_3 \cdot 13H_2O$».

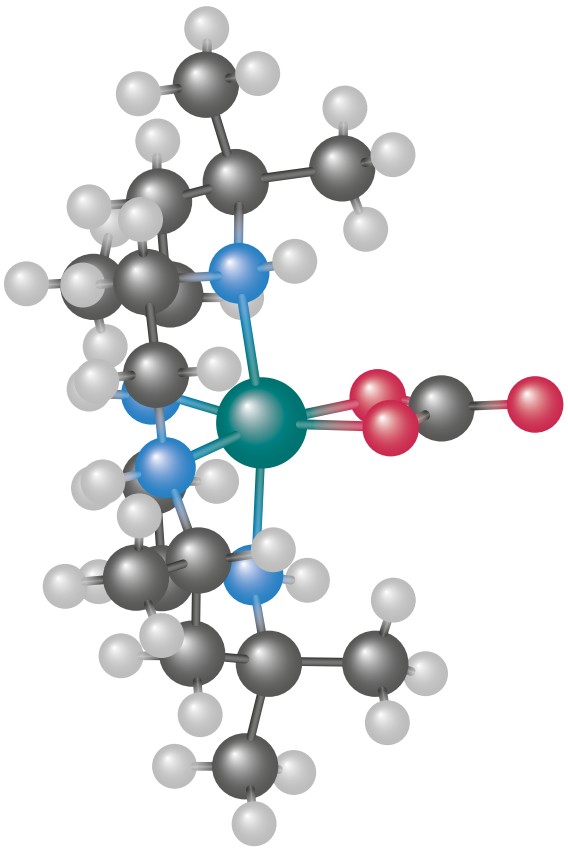


Рис. 5. Карбонатно-аминный комплекс хрома(III)

Восстановление концентрированной серной кислоты

Как правило, концентрированным считают раствор серной кислоты с массовой долей растворённого вещества более 85 %, то есть такой раствор, состав которого удовлетворяет мольному соотношению $H_2SO_4 : H_2O > 1 : 1$. Традиционно считается, что восстановление концентрированной серной кислоты активными металлами может (в зависимости от силы восстановителя) приводить к разным продуктам: сернистому газу, элементарной сере или сероводороду. В рамках практикума августовской образовательной программы 2024 года было экспериментально изучено несколько подобных процессов.

Восстановление металлическим магнием

$$Mg + H_2SO_4 \not\rightarrow MgSO_4 + H_2S\uparrow + H_2O$$

$$Mg + H_2SO_4 \rightarrow MgSO_4 + SO_2\uparrow + S\downarrow + H_2O$$

Магний – достаточно активный металл, в учебниках для средней школы в качестве основного продукта восстановления серной кислоты магнием зачастую приводится сероводород.

Эксперимент по исследованию реакции магния с серной кислотой строился следующим образом: в две колбы помещали одинаковые навески магниевого порошка, с помощью капельной воронки добавляли концентрированную серную кислоту. В серии параллельных экспериментов выделяющиеся газы пропускали через промывные склянки Дрекселя с различными поглотителями: подкисленным (pH = 1) 10 %-м раствором нитрата свинца (II) (опыт 1), подкисленным раствором перманганата калия (опыт 2).

При пропускании выделяющейся газовой смеси в склянке с раствором соли свинца поглощается только сероводород, образуется чёрный осадок сульфида свинца. Сульфит свинца ($ПР = 1{,}76 \cdot 10^{-7}$) в условиях эксперимента не выпадает.

Раствор перманганата калия поглощает сероводород и сернистый газ, последующее титрование аликвоты раствора позволяет выяснить количество непрореагировавшего перманганата калия и рассчитать долю сернистого газа в продуктах восстановления.

Образующуюся в реакционной колбе серу отмывали дистиллированной водой, высушивали и взвешивали.

Таблица 1. Мольные доли продуктов восстановления

$\omega(H_2SO_4)$, %	Температура		
	20°C, термостатирование	95°C, термостатирование	без температурного контроля
89.5	$\chi(SO_2) = 3\%$ $\chi(S) = 97\%$ $\chi(H_2S) = 0\%$	$\chi(SO_2) = 19\%$ $\chi(S) = 81\%$ $\chi(H_2S) = 0\%$	$\chi(SO_2) = 18\%$ $\chi(S) = 82\%$ $\chi(H_2S) = 0\%$
70	$\chi(SO_2) = 9\%$ $\chi(S) = 91\%$ $\chi(H_2S) = 0\%$	$\chi(SO_2) = 11\%$ $\chi(S) = 89\%$ $\chi(H_2S) = 0\%$	$\chi(SO_2) = 10\%$ $\chi(S) = 90\%$ $\chi(H_2S) = 0\%$

Варьировались и условия проведения эксперимента: температура реакционной смеси, концентрация раствора серной кислоты.

Результаты экспериментов приведены в таблице 1.

Стоит отметить, что в 89.5 %-м растворе серной кислоты магний растворяется крайне медленно, образуется белый осадок сульфата магния. Запах сероводорода совершенно не ощущается.

Повышенное содержание сернистого газа в продуктах реакции, протекающей при нагревании, можно объяснить частичным окислением образующейся серы избытком серной кислоты. В 70 %-м растворе серной кислоты также параллельно протекает процесс выделения водорода.

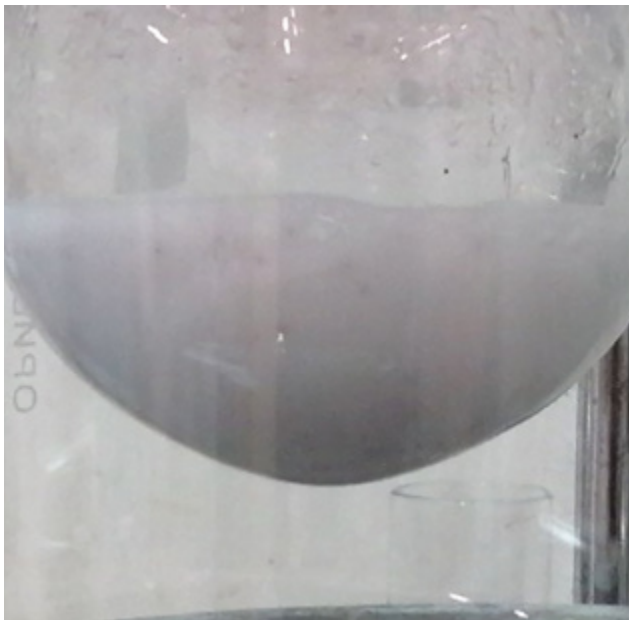


Рис. 6. Осадок сульфата магния

Восстановление иодидом калия

$$KI + H_2SO_4 \not\rightarrow KHSO_4 + I_2 + H_2S\uparrow + H_2O$$

$$KI + H_2SO_4 \rightarrow KHSO_4 + I_2 + SO_2\uparrow + S\downarrow + H_2S\uparrow + H_2O$$

Восстановление концентрированной серной кислоты иодидом калия считается классическим примером реакции, в которой в качестве основного продукта образуется сероводород.

Эксперимент был поведён по аналогии с предыдущим (рис. 7). Реагентами послужили твёрдый иодид калия и концентрированная (89,5 %) серная кислота. Выделяющаяся смесь газов пропускалась через склянки с подкисленным 10 %-м раствором нитрата свинца(II) (опыт 1), подкисленным раствором перманганата калия (опыт 2).

Осадок, полученный в опыте 1, высушивали, взвешивали, тщательно промывали тёплой водой для удаления возможной примеси иодида синца, вновь высушивали и взвешивали.

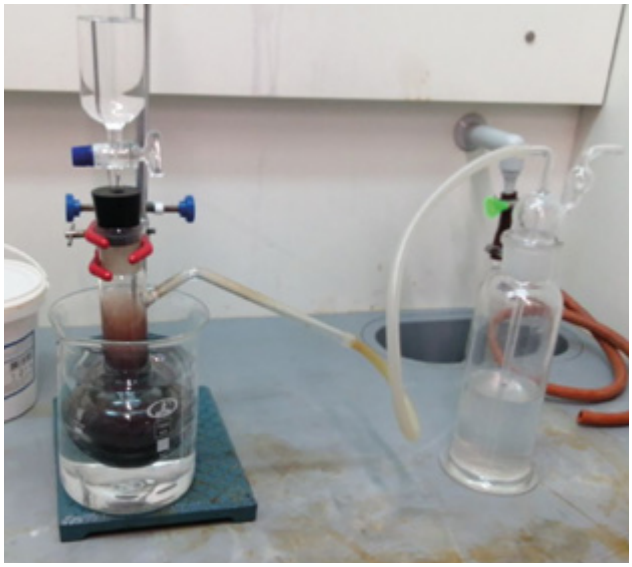


Рис. 7. Экспериментальная установка

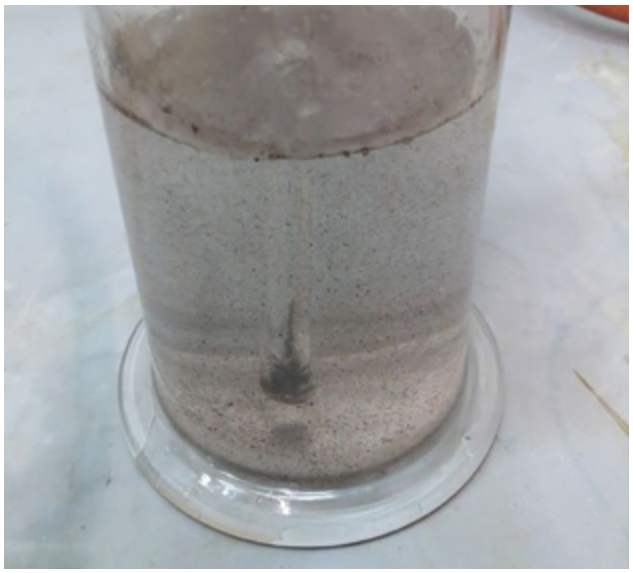


Рис. 8. Образование осадка PbS + PbI_2

Два значения массы (чистого сульфида свинца и смеси сульфида и иодида свинца), полученные в опыте 1, позволили рассчитать содержание HI и H_2S в смеси продуктов реакции.

Аликвоту раствора $KMnO_4$ из опыта 2 оттитровывали, определяя остаточное содержание перманганата калия, и рассчитывали содержание SO_2 в смеси продуктов восстановления серной кислоты.

По окончании реакции твёрдую смесь продуктов из реакционной колбы промывали раствором иодида калия, затем водой и этиловым спиртом. Оставшийся осадок серы высушивали и взвешивали.

Ниже приведён состав продуктов реакции (в мольных долях):

$\chi(SO_2) = 73\ \%$ $\chi(S) = 12\ \%$

$\chi(H_2S) = 10\ \%$ $\chi(HI) = 5\ \%$

При этом выделяющаяся газовая смесь отчётливо пахнет именно сероводородом — его запах полностью перебивает запах сернистого газа, что, вероятно, и породило мнение о преобладании его среди продуктов восстановления.

Стоит отметить, что образование иодоводорода возможно как в случае прямого восстановления серы(+6) иодид-ионами, так и в результате параллельного процесса восстановления сернистого газа парами иода.

Восстановление сульфидом натрия

$$Na_2S + H_2SO_4 \rightarrow NaHSO_4 + SO_2\uparrow + H_2O$$

$$Na_2S + H_2SO_4 \rightarrow NaHSO_4 + SO_2\uparrow + H_2O + S\downarrow + H_2S\uparrow + H_2O$$

Восстановление концентрированной серной кислоты сульфидом натрия формально является сопропорционированием и должно приводить к образованию серы и сернистого газа, однако в проведённых экспериментах было отмечено, что в процессе реакции выделяется существенное количество сероводорода. Постановка эксперимента и анализ продуктов реакции были проведены аналогично эксперименту с иодидом калия, получена смесь продуктов следующего состава:

$\chi(SO_2) = 9\ \%$ $\chi(S) = 39\ \%$ $\chi(H_2S) = 52\ \%$

Следует отметить, что выделение сероводорода и серы в качестве продукта восстановления серной кислоты — в некотором смысле результат кинетического контроля, поскольку термодинамически наиболее выгодно образование сернистого газа.

Рис. 9. Образование осадка PbS

Рис. 10. Осадок серы

Литература:

1. Dhanpat Rai · Dean A. Moore · Nancy J. Hess · Kevin M. Rosso · Linfeng Rao · Steve M. Heald. Chromium(III) Hydroxide Solubility in the Aqueous K^+-H^+-OH^--CO_2-HCO_3^--CO_3^{2-}-H_2O System: A Thermodynamic Model. Journal of solution chemistry (2007), 36, p. 1261–1285.

2. A.K. Sengupta and A.K. Nande. Complex carbonates of chromium(III). Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 404 (1974), p. 81–86.

3. ООО «Химкрафт». Хрома(III) карбонат гидрат.

4. Hiroyuki Kuwano, Yamaguchi (JP); Tomohiro Banda, Yamaguchi (JP); Yasuyuki Tanaka, Yamaguchi. Chromium (Iii) Carbonate and Process For Producing The Same. Patent US 2011 O168051A1 (2011).

5. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества. Изд. 4-е, пер. и доп. М., «Химия», 1974. 408 с., 66 рис.

6. Mehdi Rahimi-Nasarabadi, Farhad Ahmadi, Sorayya Hamdi, Neda Eslami, Khadijeh Didehban, Mohammad Reza Ganjali. Preparation of nanosized chromium carbonate and chromium oxide green pigment through direct carbonation and precursor thermal decomposition. Journal of Molecular Liquids, 216 (2016), p. 814–820

7. Housecroft C. E., Sharpe A. G. Inorganic Chemistry. Pearson Education Limited. 2012.

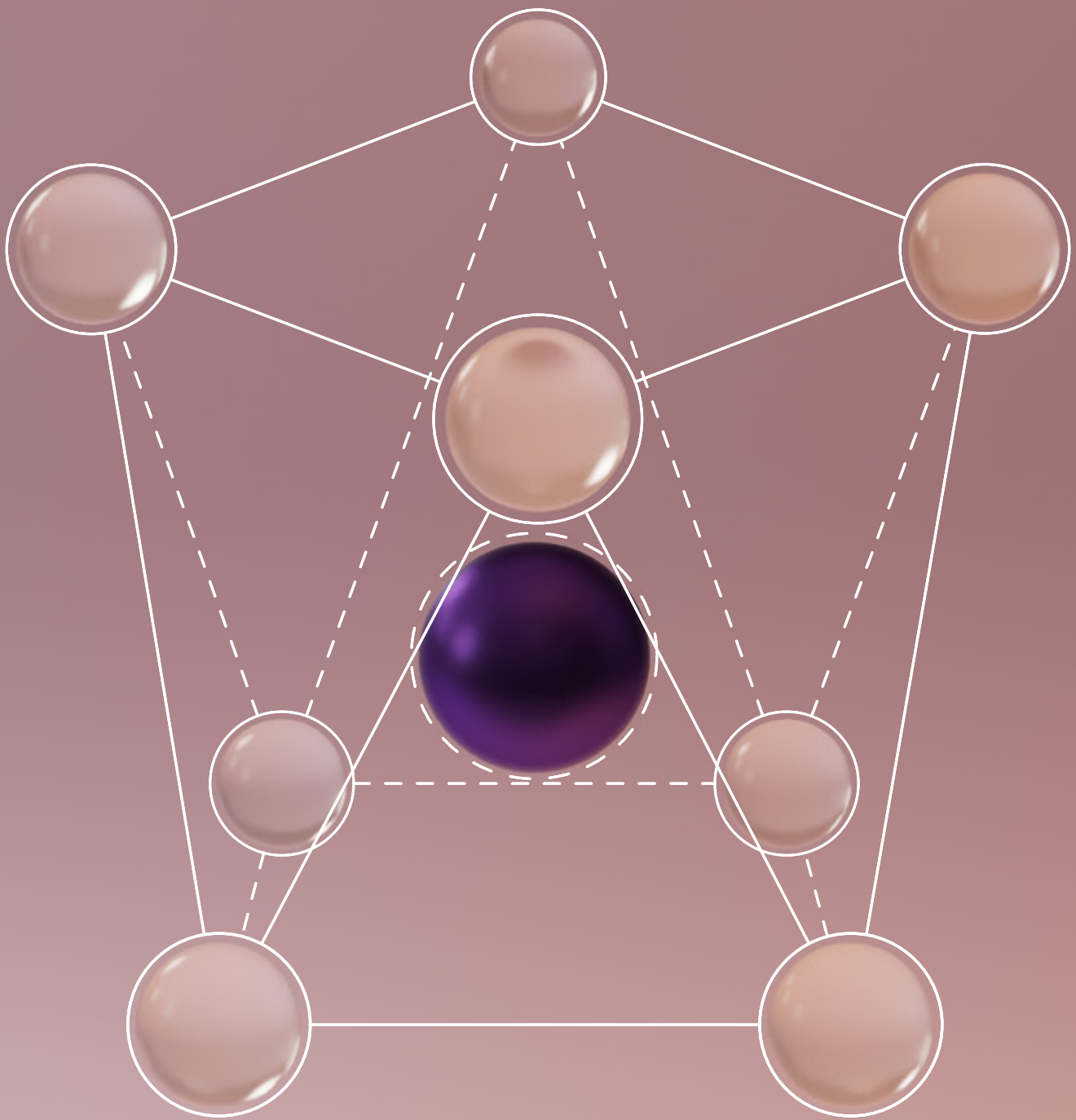
8. E. Bang, O. Mønsted. Chromium(III) complexes of macrocyclic tetraamine ligands. Crystal structures of cis-dihydroxo-(rac-5,5,7,12,12,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane) chromium(III) perchlorate dihydrate and di-cis-carbonato-(rac-5,5,7,12,12,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane)chromium(III) dithionate tetrahydrate. Acta Chemica Scandinavica. – 38 (1984), № 4, p.281–287

Интереснее химии может быть только любовь, но любовь — это тоже химия

Елизавета Тюрикова, Ленинградская область

Сириус — это место, где всё идеально или стремится к этому

Надежда Разанкова, Москва



E1

Рений и Сириус, в филателии и не только

Вадим Владимирович Ерёмин

руководитель XVII химической образовательной программы,
профессор МГУ им. М. В. Ломоносова, доктор физико-математических наук

Максим Сергеевич Лиханов

старший преподаватель химического факультета МГУ, кандидат химических наук

Рений Re — 75-й элемент 7 группы Периодической таблицы, очень интересный металл. Вот несколько необычных фактов. Во-первых, рений — один из самых редких элементов, к тому же ещё и рассеянный. Во-вторых, он очень тугоплавкий: рений вместе с Ta, W и Os входит в четвёрку металлов, чьи температуры плавления выше 3000 °C. В-третьих, рений — это последний открытый элемент, имеющий стабильный изотоп. Все элементы, открытые или синтезированные после него, радиоактивны.

Задолго до открытия существование рения было предсказано в 1871 г. Д. И. Менделеевым, который назвал будущий элемент «двимарганец», т.е. собрат марганца по группе. Великому русскому учёному посвящено множество марок мира. Первые марки с изображением Менделеева вышли в СССР в 1934 году **(1)—(4)**. Это была серия, посвящённая 100-летнему юбилею учёного.

Рис. 1—4. 100-летие со дня рождения Д. И. Менделеева (1834—1907). СССР, 1934

Рис. 5. Д. И. Менделеев – создатель Периодической таблицы элементов. Венгрия, 2019

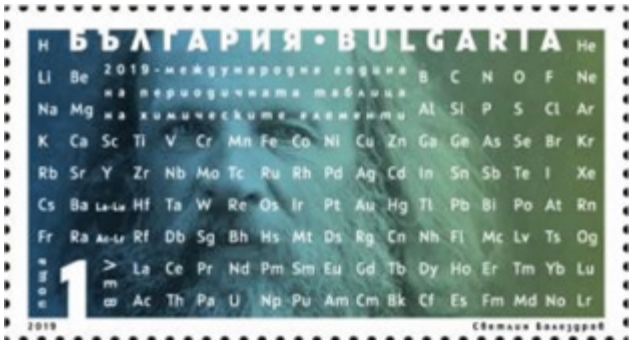


Рис. 6. Международный год периодической таблицы химических элементов. Болгария, 2019

Рис. 7. Регионы России. Сахалинская область. Россия, 2002

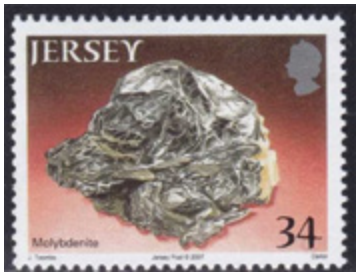


Рис. 8. Минералы. Молибденит. Джерси, 2007

Рис. 9. Минералы Армении. Молибденит. Армения, 2000

На этих марках не видно рения, хотя в 1934 году он уже был известен, зато символ «Re» есть на многих других марках, посвящённых таблице Менделеева или её создателю, например, **(5)**, **(6)**.

Рений был открыт ровно 100 лет назад, в 1925 г. немецкими химиками Идой и Вальтером Ноддак с помощью спектрального анализа минерала колумбита, имеющего идеализированную формулу $FeNb_2O_6$. Собственных минералов у рения очень мало, наиболее известный из них – рениит ReS_2. В последние годы обсуждаются способы добычи рения в виде дисульфида из фумарольных газов. Такое месторождение было открыто в системе вулкана Кудрявый на острове Итуруп Большой Курильской гряды Сахалинской области, которой была посвящена марка России 2002 года **(7)**. Основное же производство рения основано на концентрировании при переработке молибденовых и медных сульфидных руд. Один из наиболее используемых минералов для этого – молибденит MoS_2, структуре которого аналогичен ReS_2. Различные минералы часто попадают на почтовые марки, молибденит был изображён на марках острова Джерси **(8)** и Армении **(9)**.

Название элемента «рений» происходит от латинского «rhenus» – по наименованию реки Рейн, которая большей частью протекает в Германии. Река Рейн вдохновляла многих художников, часто упоминалась в литературных произведениях, а её живописные виды нашли отражение в филателии, например, **(10)** и **(11)**.

Основное применение рения — в сплавах с жаропрочными свойствами, реже в катализаторах. Несмотря на то что металлический рений довольно инертен, его химия очень богата, прежде всего, комплексными соединениями. Пожалуй, самая известная почтовая марка с химическим соединением вышла в Советском Союзе в 1968 году и посвящена 50-летию Института общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова АН СССР. На марке **(12)** изображён кластерный фрагмент $[Re_2X_8]^{2-}$, в котором рений находится в формальной степени окисления +3. Хотя рений наиболее устойчив в высоких степенях окисления, образование Re(+3) происходит за счёт четырёхкратной кластерной связи Re—Re, стабилизированной π-донорными лигандами (галогенидами). Такая связь подобна кратной связи в хорошо известном ацетате хрома(+2) $Cr_2(CH_3COO)_4{\cdot}2H_2O$. Получить такой фрагмент довольно легко: восстановление перрената фосфорноватистой кислотой в солянокислой среде приводит к образованию синих растворов.

Рис. 10. Всемирное наследие ЮНЕСКО. Долина реки Рейн. Германия, 2006

Рис. 11. Рейн. Швейцария, 2022

$$2ReO_4^- + 4H_3PO_2 + 8HCl = [Re_2Cl_8]^{2-} + 4H_3PO_3 + 4H_2O$$

В качестве восстановителя подойдёт и цинк в соляной кислоте, и даже этанол в присутствии бензоилхлорида и HCl.

Атомы галогена в $[Re_2X_8]^{2-}$ располагаются в заслоненной конфигурации, а сам фрагмент ReRe очень стабилен. $[Re_2Cl_8]^{2-}$ может участвовать в реакциях лигандного обмена, а также в окислительно-восстановительных процессах. Так, при замене Cl^- на Br^- цвет комплекса меняется на жёлто-зелёный, реакция с молекулярным хлором приводит к окислению рения до +4 и присоединению дополнительного атома хлора с образованием $[Re_2Cl_9]^-$. Реакция $[Re_2Cl_8]^{2-}$ с бидендатными фосфанами приводит к восстановлению рения до степени окисления +2, но фрагмент ReRe при этом сохраняется.

$$[Re_2Cl_8]^{2-} + 2Ph_2PCH_2CH_2PPh_2 \rightarrow [Re_2Cl_4(\mu\text{-}Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)_2] + 4Cl^-$$

Кратность связи становится равной трём, но, несмотря на это, длина связи Re—Re остаётся неизменной. По-видимому, введение мостиковых лигандов компенсирует уменьшение порядка связи, приближая атомы рения друг к другу.

Рис. 12. Марка к 50-летию ИОНХ им. Н.С. Курнакова АН СССР. СССР, 1968

Рений до сих пор остаётся объектом интенсивных исследований, которые иногда приводят к фундаментальным открытиям. Так, в группе заведующего кафедрой неорганической химии МГУ, член-корр. РАН А. В. Шевелькова в год 150-летия

Периодической таблицы были открыты 4 новых интерметаллических соединения в системе Re-Ga-Ge, в которой существование всех трёх элементов было предсказано Дмитрием Ивановичем Менделеевым.

В заключение — радостная новость для любителей Сириуса. Он вошёл в историю России, пока почтовую. 24 июля 2025 года, в день окончания программы «Большие вызовы», вышла почтовая марка **(13)**, посвящённая 10-летнему юбилею Образовательного центра. На марке изображены три здания, расположенные на Олимпийском проспекте, 40: слева — здание кампуса с прудом и фонтаном перед ним, справа — новая музыкальная школа, а на заднем плане — спортивный центр. Конечно, Сириус — это не только здания, а в первую очередь люди, в том числе и вы — участники августовской образовательной программы по химии. Теперь вы тоже — часть истории Сириуса.

Вопросы на знания и для размышления

1. Где находится памятник Д. И. Менделееву, изображённый на марках **(1)** и **(4)**?

2. Молибденит используется как компонент смазок, подобно графиту. Предположите, почему.

3. Как образуется четверная связь в кластере $[Re_2Cl_8]^{2-}$?

4. Чем отличается интерметаллид от сплава?

5. В системе Re-Ga-Ge есть два полупроводниковых соединения, в которых на формульную единицу приходится 17 и 18 валентных электронов, соответственно, и по одному атому рения. Установите формулы соединений.

6*. Рений отличается высокой температурой кипения, 5600 °C, и огромной теплотой испарения, 700 кДж/моль. Температура плавления рения 3186 °C, энтальпия плавления 34 кДж/моль. Используя все эти данные, рассчитайте энтальпию сублимации рения и оцените давление пара над металлом при температуре плавления и при комнатной температуре. Примите, что энтальпии фазовых переходов не зависят от температуры.

Рис. 13. Марка к 10-летию Образовательного центра «Сириус». Россия, 2025

Ответы и решения

Задачи МХО-2025

Ерёмин Вадим Владимирович

6.1. 3038 K.
6.3. $K = 246$, $x = 0.996$.
6.4. 0.12 бар.
6.6. CdS, Ge, Si, WO_3.
6.7. $1.2 \cdot 10^{-5}$, $9.5 \cdot 10^{-5}$.

Опыты по химии рения

Расул Альбертович Эфендиев

1. Zn;
2. 7 – 3 (степень окисления) + 4 (от двойных связей с другими Re) + 10 (от связей с Cl) = 18.
3. Добавление катиона позволяет на некоторое время стабилизировать Re^{+6} в виде комплекса, что существенно снижает константу скорости реакции $Re^{+6} + \bar{e} = Re^{+5}$.
4. n = 5, m = 2;
5. Образование соединений с конфигурацией t_{2g}^3 (или d^3) является очень выгодным термодинамически, и такие вещества обладают повышенной инертностью.

Рений и Сириус, в филателии и не только

Ерёмин Вадим Владимирович,

Лиханов Максим Сергеевич

1. Санкт-Петербург.
2. Структура молибденита слоистая. Между слоями, в которых молибден и сера прочно связаны между собой, связь слабая, ван-дер-ваальсова. Благодаря этому обеспечивается лёгкое отделение слоев, как в графите.
3. 8 валентных электронов от двух атомов рения участвуют в образовании одной σ-, двух π- и одной δ-связи между атомами металла, что соответствует расположению электронов на схеме МО $\sigma^2\pi^4\delta^2$.
4. Интерметаллид обладает строгой стехиометрией и упорядоченной структурой, как правило, отличной от структуры исходных металлов. В сплаве распределение добавок носит хаотический характер.
5. $ReGa_2Ge$ и $ReGaGe_2$.
6. 734 кДж/моль, 4.5 Па при температуре плавления, 10^{-117} Па при комнатной температуре.

Задачи олимпиады апрельской программы

8 Класс

Подробное решение по ссылке:
https://disk.yandex.ru/d/9jifSMtyvQFqRg

Дубинин И.А. **Задача 1.** Acacacacacacac

A	B	C	D Тиоугольная кислота	E	F Моногидрат тиокарбоната цезия	G
CS_2	K_2CO_3	K_2CS_3	H_2CS_3	H_2S	$Cs_2CS_3 \cdot H_2O$	Cs_2CS_3

1. $3CS_2 + 6KOH \rightarrow K_2CO_3 + 2K_2CS_3 + 3H_2O$
2. $K_2CO_3 + 2\,HCl \rightarrow CO_2 + H_2O + 2\,KCl$
3. $K_2CS_3 + 2\,HCl \rightarrow H_2CS_3 + 2\,KCl$
4. $H_2CS_3 \rightarrow H_2S + CS_2$
5. $CsOH + H_2S \rightarrow CsHS + H_2O$
6. $2CsHS + CS_2 + H_2O \rightarrow Cs_2CS_3 \cdot H_2O + H_2S$
7. $Cs_2CS_3 \cdot H_2O \rightarrow Cs_2CS_3 + H_2O$

Уравнение реакции K_2CS_3 с $KMnO_4$:

$5K_2CS_3 + 24KMnO_4 + 26H_2SO_4 \rightarrow$
$\rightarrow 17K_2SO_4 + 24MnSO_4 + 5CO_2 + 26H_2O$

Дубинин И.А. **Задача 1962**

1. **X** – XeF_2
$2XeF_2 + 2H_2O \rightarrow 2Xe + O_2 + 4HF$

2. ρ = 4.383 г/см^3 КЧ(Xe) = 2, КЧ(F) = 1.

3. **Y** – XeF_4, Z – $NaHXeO_4$
$6XeF_4 + 26NaOH \rightarrow$
$\rightarrow 2NaHXeO_4 + 4Xe + 3O_2 + 24NaF + 14H_2O$

4.

5. ρ = 4.383 г/с

Ерёмин В.В. **Задача 3.** Металлические нанокластеры из треугольников

1. Формула для расчёта общего количества атомов в кластере

$$N = \frac{n \cdot (n+1)}{2} \cdot n = \frac{n^2(n+1)}{2} = 0.5n^3 + 0.5n^2$$

2. Формула для расчёта количества атомов в поверхностном слое

$$S = n^2 + n(n-1) + n(n-2) + 2 \cdot \frac{(n-3)(n-2)}{2} = 4n^2 - 8n + 6$$

3. Формула для расчёта количества атомов на рёбрах: R = 9n – 12

4. Формула для расчёта доли поверхностных атомов $\Omega = \frac{S}{N} = \frac{4n^2 - 8n + 6}{0.5n^3 3 + 0.5n^2}$

5. Длина ребра, при котором S = 2R
$4n^2 - 8n + 6 = 2(9n - 12)$
$4n^2 - 26n + 30 = 0$

Уравнение имеет два корня: 1,5 и 5, из которых натуральным является только 5 – это и есть правильный ответ.

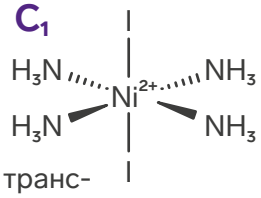
Евсюков А.И.

Задача 4. Детские комплексы

A – $[Ni(NH_3)_6]I_2$ – иодид гексаамминникеля(II), форма катиона – октаэдр

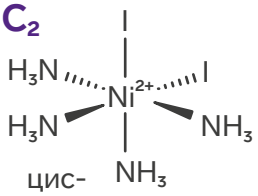
B – $Ni(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ $\quad Ni(NO_3)_2 + 6NH_3 \cdot H_2O + 2KI \rightarrow [Ni(NH_3)_6]I_2 + 2KNO_3 + 6H_2O$

C_1



транс-

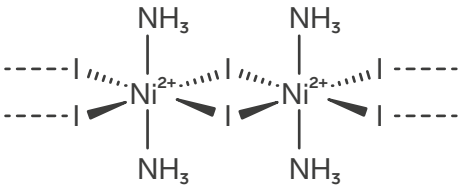
C_2



цис-

дииодтетраамминникель(II).

D



$[Ni(NH_3)_2I_2]$

Задача 5

Карпова Е.В.

1. **Y** – $SOBr_2$

2. $SOBr_2 + H_2O \rightarrow SO_2 + 2\,HBr$
$SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$
$H_2SO_3 \rightarrow H^+ + HSO_3^-$

3. $K_{a1} = \dfrac{[OH^+][HSO_3^-]}{[H_2SO_3]} = \dfrac{[H^+]^2}{C - [H^+]} = \dfrac{10^{-2 \cdot 1.48}}{0.1 - 10^{-1.48}} = 1.64 \cdot 10^{-2}$

4. Нужно предположить, что все ионы H^+ образуются при диссоциации по 1 ступени и подставить в выражение для второй константы, $[H^+] = [HSO_3^-]$:

$$K_{a2} = \frac{[H^+][SO_3^{2-}]}{[HSO_3^-]} = [SO_3^{2-}] = 6.3 \cdot 10^{-8}\ \text{M}$$

5. $CoBr_2 \cdot 6H_2O + 6SOBr_2 \rightarrow 6SO_2 + CoBr_2 + 12HBr$

Сильверстов А.С.

Задача 6. Молекулярный конструктор

A тригональная пирамида	**B** пятиугольник	**C** Т-образная	**D** тетраэдр
NF_3	IF_5^{2-}	IF_3	CF_4

E октаэдр	**F** треугольник	**G** пентагональная бипирамида	**H** квадратная пирамида	**I** дисфеноид
PF_6^-	BF_3	IF_7	IF_5	IF_4^+

9 Класс

Задача 1. Честная аналитика

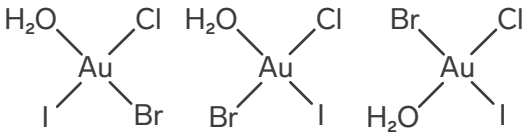
Ахмедов Т.Я.

1. H_3PO_4
2. 2.21
3. $[\mathbf{H_3X}] = 1.243 \cdot 10^{-4}$ M, $[\mathbf{HX^{2-}}] = 5.949 \cdot 10^{-5}$ M,
4. Жёлтый
5. $6.717 \cdot 10^{-3}$ г/л
6. H_3AsO_4
7. $[Ca^{2+}] = 0.653$ M, $[Y^{3-}] = 1.561 \cdot 10^{-9}$ M
8. m = 13 г
9. $V(NaHY_2)/V(NaH_2Y) = 0.148$
10. pH = 6.625

Задача 2. Заботливая

Курамшин Б.К.

1. $[Ar]3d^{10}4s^1$.
2. $3Cu + 2HNO_3 + 12HCl \rightarrow 3H_2[CuCl_4] + 2NO + 4H_2O$; ($Cu^{2+}$: $3d^9$).
$3Ag + HNO_3 + 3HCl \rightarrow 3AgCl + NO + 2H_2O$
(или с образованием $HAgCl_2$); (Ag^+: $4d^{10}$).
$Au + HNO_3 + 4HCl \rightarrow H[AuCl_4] + NO + 2H_2O$; ($Au^{3+}$: $5d^8$).
3. а) $AuCl_3Br^-$ – один изомер;
б) $AuCl_2Br_2^-$ – два изомера (цис- и транс-);
в) $AuClBrI(H_2O)$ – три изомера:

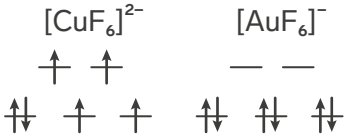


4. Соотношение: 1:3.

А	**Б**	**В**	**Г**	**Д**	**Е**	**Ж**	**M_1**	**M_2**
$CsCuCl_3$	$Cs_2[CuF_6]$	O_2	$O_2[AuF_6]$	$Au(OH)_3$	Au_2O_3	Au_2O	Cu	Au

5. Уравнения реакций.
$2CsCuCl_3 + 4F_2 \rightarrow Cs_2[CuF_6] + CuF_2 + 3Cl_2$
$O_2 + 3F_2 + Au \rightarrow O_2[AuF_6]$
$2Cs_2[CuF_6] + 2H_2O \rightarrow O_2 + 2CuF_2 + 4HF + 4CsF$
$4O_2[AuF_6] + 12H_2O \rightarrow 4Au(OH)_3 + 7O_2 + 24HF$.

6.



7. 1:3. **З** – AuF_5; **И** – AuF_3.
$2O_2[AuF_6] \rightarrow 2O_2 + F_2 + 2AuF_5$;
$AuF_5 \rightarrow AuF_3 + F_2$.

8. **К** – AgF_2; **Л** – $Ag(SbF_6)_2$; **М** – $IF_6[SbF_6]$; **Н** – $IF_6[Ag(SbF_6)_3]$.
Степень окисления серебра равна +2.

Задача 3. Полисульфидно-воздушный топливный элемент

Ерёмин В.В.

1. PSA – polysulfide-air, русская аббревиатура – ПСВ (полисульфид – воздух).
0.5 б – объяснение PSA, 0.5 б – ПСВ, всего – 1 балл

2. При разрядке анод – полисульфидный, катод – воздушный.
анод: $2S_2^{2-} - 2\bar{e} \to S_4^{2-}$ 1 балл
катод: $O_2 + 2H_2O + 4\bar{e} \to 4OH^-$ 1 балл
Суммарный процесс:
$O_2 + 4S_2^{2-} + 2H_2O = 2S_4^{2-} + 4OH^-$ 1 балл
Штрафы: реакция в молекулярном виде – минус 25 %, реакции в кислой среде – 0.

3. При зарядке катод и анод меняются местами: анодом становится воздушный электрод, в нём происходит окисление OH^- и выделение кислорода:
$4OH^- - 4\bar{e} \to O_2 + 2H_2O$ 1 балл
50 % – за полуреакцию окисления воды с образованием H^+.

4. $E^\circ = 0.401 - (-0.476) = 0.877$ В. 1 балл
$[OH^-] = 0.1$ М, $p(O_2) = 0.21$ бар, $[S_2^{2-}] = [S_4^{2-}] = 1$ М.
$O_2 + 4S_2^{2-} + 2H_2O = 2S_4^{2-} + 4OH^-$

$$E = E^\circ + \frac{0.0591}{4}\lg\frac{[OH^-]^4[S_4^{2-}]^2}{p(O_2)[S_2^{2-}]^4} = 0.877 + \frac{0.0591}{4}\lg\frac{0.1^4}{0.21} = 0.828\ \text{В}$$

2 балла (1 балл, если не учтено $p(O_2)$)

5. 1 А = 3600 Кл/ч.
$n(O_2) = n(e)/4 = 3600/96500/4 = 9.33 \cdot 10^{-3}$ моль. 1 балл
$n(возд) = 9.33 \cdot 10^{-3} / 0.21 = 0.0444$ моль 0.5 балла
$V(возд) = 0.0444 \cdot 8.314 \cdot 298 / 100 = 1.1$ л/ч 0.5 балла

Задача 4. Сижу за решёткой

Сопова Н.С., Курамшин Б.К.

1 – Ga_2O_3; **2** – Na_2O_2; **3** – KO_3; **4** – Rb_9O_2;
5 – Na_2O_2; **6** – OsO_4; **7** – Cs_2O.

Задача 5. Безумству храбрых поём мы песню

1. $\Delta E = \Delta G^\circ - zRT\ln\frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}} = \left(-9.715 - 0.9705\ln\frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}}\right)\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$

2. ΔG° и $-zRT\ln$, где z – коэффициент перед H_2

3. $\chi_{H_2} \geq 44.94 \cdot 10^{-6}$ **4.** $z \approx \frac{1}{6} \Rightarrow M = 79.84\ \frac{\text{г}}{\text{моль}} \Rightarrow Fe_2O_3$

5. $\frac{1}{2}Fe_2O_3 + \frac{1}{6}H_2 \to \frac{1}{3}Fe_3O_4 + \frac{1}{6}H_2O$

$\Delta H^\circ = -1.262\ \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$, $\Delta S^\circ = -12.08\ \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}}$

6. Повысить **7.** $\chi_{H_2} \geq 52.60 \cdot 10^{-6}$

10 Класс

Сильверстов А.С.

Задача 1. Неорганическая глобализация

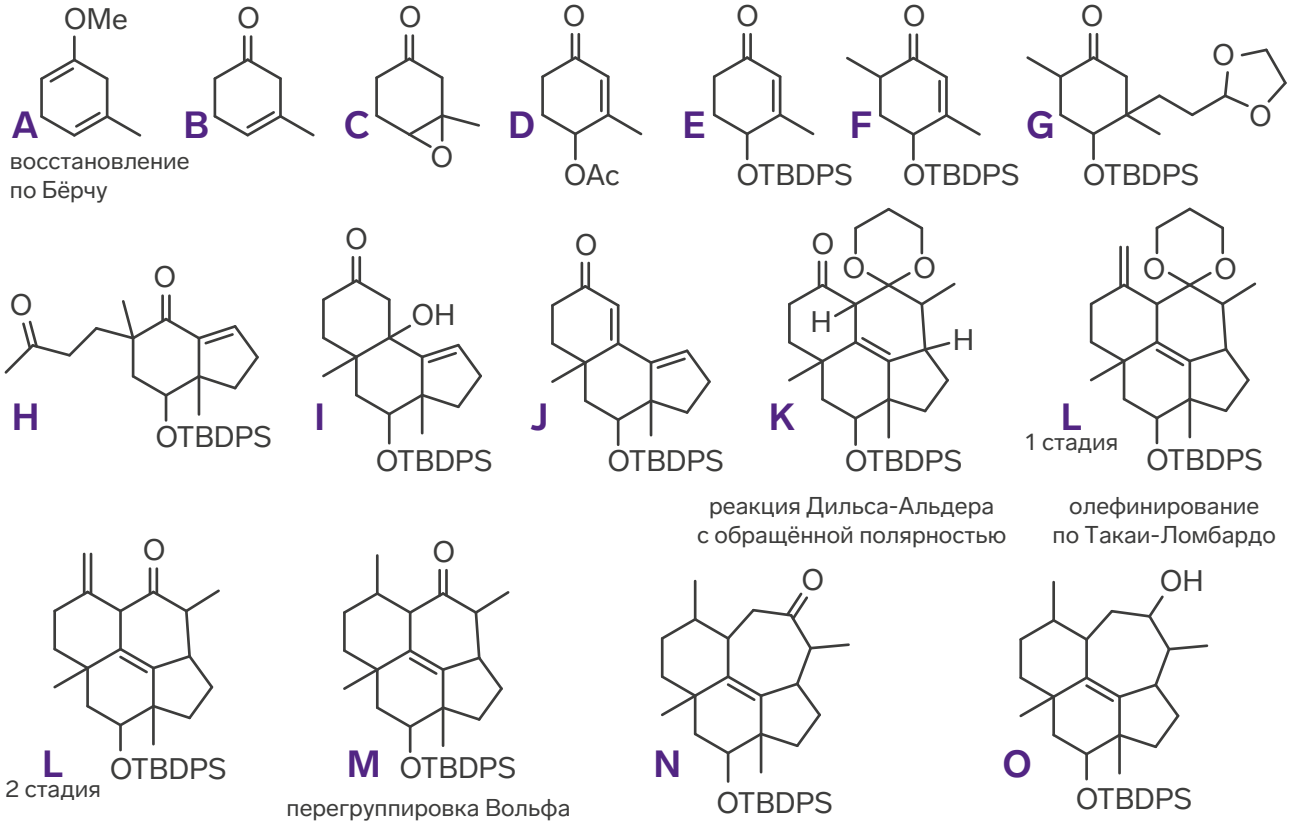
1. $Fe + 5CO \rightarrow Fe(CO)_5$
2. $2Co + 8CO \rightarrow Co_2(CO)_8$
3. $2MnI_2 + 2Mg + 10CO \rightarrow Mn_2(CO)_{10} + 2MgI_2$
4. $3CsOH + Fe(CO)_5 \rightarrow$
   $\rightarrow Cs2CO_3 + Cs[HFe(CO)_4] + H_2O$
5. $Co_2(CO)_8 + Ba \rightarrow Ba[Co(CO)_4]_2$
6. $Cs[HFe(CO)_4] + Ba[Co(CO)_4]_2 \rightarrow$
   $\rightarrow Cs[Co(CO)_4] + Ba[Fe(CO)_4] + HCo(CO)_4$
7. $2Na + Mn_2(CO)_{10} \rightarrow 2Na[Mn(CO)_5]$
8. $Na[Mn(CO)_5] + CH_3I \rightarrow CH_3Mn(CO)_5$
9. $CH_3Mn(CO)_5 + CO \rightarrow (CH_3CO)Mn(CO)_5$
10. $VCl_3 + 4Na + 2C_6H_{14}O_3 + 6CO \rightarrow$
    $\rightarrow [Na(C_6H_{14}O_3)][V(CO)_6] + 3NaCl$
11. $V(CO)_6^- + H_3PO_4 \rightarrow \frac{1}{2}H_2 + H_2PO_4^- + V(CO)_6$

M_1	M_2	M_3	M_4	N_1	N_2	N_3	N_4	O_1	O_2	O_3
Fe	Co	Mn	V	$Fe(CO)_5$	$Co_2(CO)_8$	$Mn_2(CO)_{10}$	$V(CO)_6$	$Cs[HFe(CO)_4]$	$Ba[Co(CO)_4]_2$	$Na[Mn(CO)_5]$

O_4	Q_3	P_1	P_2	P_3	P'_2
$[Na(C_6H_{14}O_3)_4][V(CO)_6]$	$(CH_3CO)Mn(CO)_5$	$Ba[Fe(CO)_4]$	$Cs[Co(CO)_4]$	$CH_3Mn(CO)_5$	$HCo(CO)_4$

Жиров А.В.

Задача 2. Термиты — общественные тараканы



Кошлань В.В.

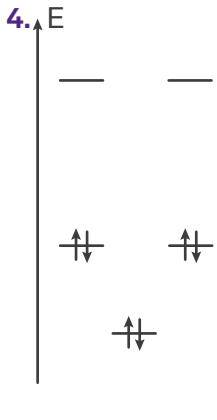
Задача 3. Игра в ящик

1.

2. $E_\pi = 2\left(\frac{1^2h^2}{8m_eL^2} + \frac{2^2h^2}{8m_eL^2} + \frac{3^2h^2}{8m_eL^2}\right) = 4.5 \cdot 10^{-18}$ Дж

3. $E_\pi = 3.11 \cdot 10^{-18}$ Дж

4.



5. $E_\pi = 1.25 \cdot 10^{-18}$ Дж

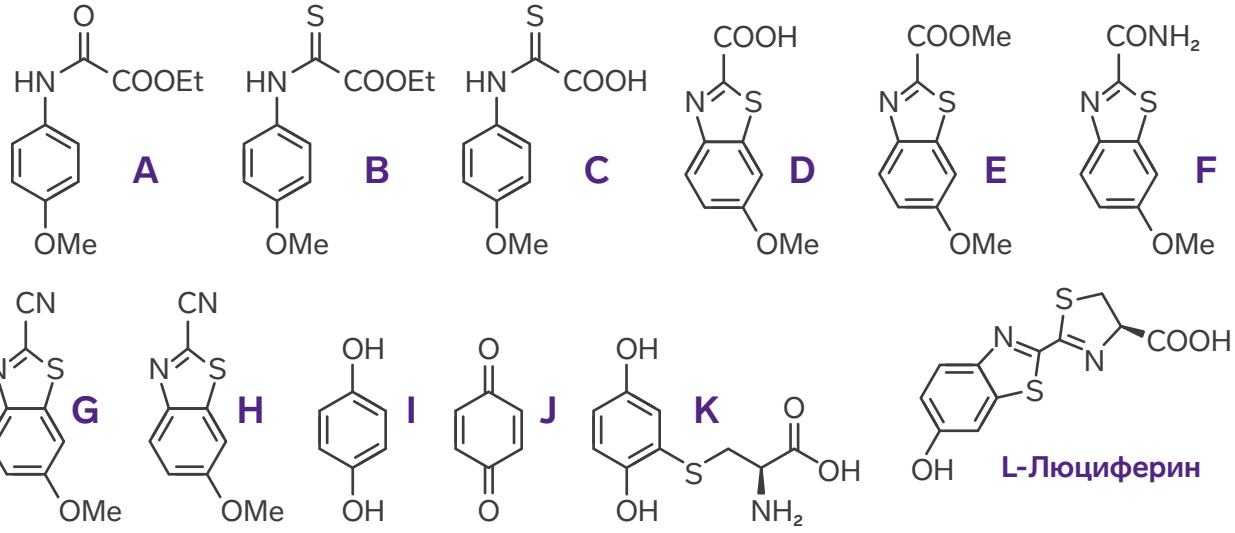
6. $\Delta E = E_{Hex} - E_{benz} = 4.5 \cdot 10^{-18} - 1.25 \cdot 10^{-18} = 3.25 \cdot 10^{-18}$ Дж

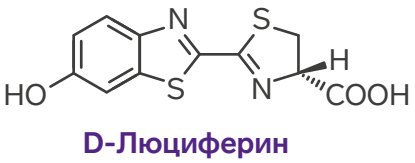
7. Минимальный размер ароматического цикла, при котором молекула начинает поглощать в красной области, n = 26.

8. $P_1 = \frac{16e^{-\frac{E}{kT}}}{1 + 16e^{-\frac{E}{kT}}} = 4.5 \cdot 10^{-98}$

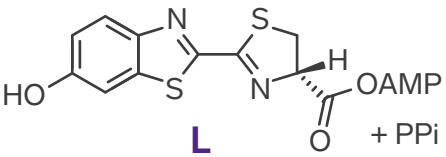
Клочков И.В.

Задача 4. Photinus pyralis



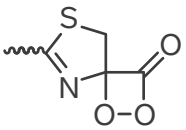


D-Люциферин

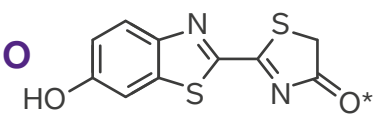


L

M



O

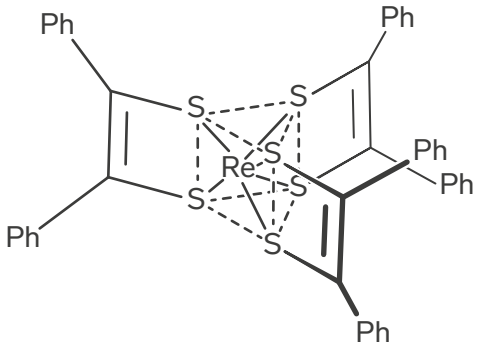


CHemistry EN

A Non-Innocent Ligand

The rhenium complex $[Re(S_2C_2Ph_2)_3)]$ featuring bidentate dithiolate ligands based on stilbene sparked considerable interest for two main reasons: the unusual arrangement of its ligands and the nature of those ligands.

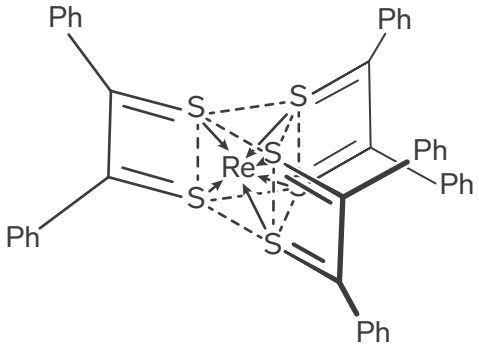
It's easy to determine that the coordination number (CN) of rhenium in this complex is 6. We're used to a CN of 6 corresponding to an octahedral arrangement of ligands around the central metal atom. However, tris(cis-stilbenedithiolate) rhenium became the first example of a complex compound exhibiting a nearly perfect trigonal prismatic geometry.



Beyond the geometry, the oxidation state of the rhenium atom itself raises some interesting questions. On one hand, we could consider each ligand as a dianion (carrying a 2 charge), which would give rhenium a 6+ oxidation state (Re^{6+}).

On the other hand, we could imagine each ligand as a neutral molecule, with the sulfur atoms coordinating to the rhenium through their lone pairs of electrons. In this scenario, the oxidation state of rhenium would be 0 (Re^0). However, studies have shown that the actual oxidation state of rhenium is somewhere in between these two extremes, but its precise value remains unknown. Tricky!

This ambiguity leads us to the concept of "non-innocent" or "suspect" ligands. For "innocent" ligands, it's always possible to unambiguously determine the oxidation state of the central metal



atom. For "non-innocent" ligands, the situation is not so clear. To illustrate with simpler examples, consider NO, which can exist as NO^- or NO^+. Similarly, O_2 can exist as superoxide (O_2^-) or peroxide (O_2^{2-}).

Nerd's joke:

Why is it so hard to write jokes about rhenium?
Because the punchlines are always elementary... It's like trying to make a funny about the chemical properties of lutetium... nobody knows what it is!

Vocabulary:

to spark – вызвать, стимулировать;
arrangement – расположение;
to determine – определить;
corresponding – соответствующий;
an extreme – крайность;
innocent – невинный;
a suspect – подозреваемый;
ambiguity – двусмысленность, неопределённость;
unambiguously – однозначно;

В шутку и всерьёз

Что общего у Рения и Расула?

- Расул без ума от рения, а рений — от Расула
- Оба недостаточно исследованы
- Сложны в понимании
- Не растворяются в воде
- Первая буква и фосфиды
- рррррр
- Оба редкие и недоступные
- Кто такой Расул?

Почему рений такой редкий?

- Рений любит играть в прятки
- Он не редкий, он весь у Расула просто
- Потому что рений добывают из Ренатов, а их не так много(

Анекдоты

- Почему рений не любит шумные вечеринки? Потому что там слишком много Re-акций!

- У Пьера и Мари Кюри была лаборантка. О ней мало кто знает, да она особо и не светилась.

- Рений слишком самовлюблённый, поэтому так много образует связей металл-металл.

- Рений заходит в бар и заказывает соляную кислоту. Бармен оборачивается и говорит: «Простите, мы не обслуживаем элементы VII группы». Рений не реагирует.

- Мальчик с водяным пистолетом целый месяц держал в страхе карбидный завод.