

**ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ СПбГУ ПО ХИМИИ.
ЗАДАНИЯ ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНОГО ЭТАПА**

Заключительный этап

Все задачи заключительного этапа оценивались в 20 баллов.

8 класс

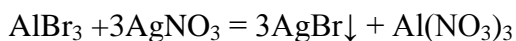
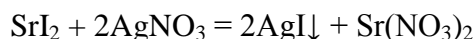
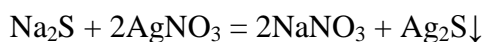
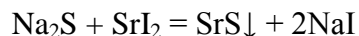
1. «Четыре раствора»

Студенту химического факультета Кириллу срочно требовалось провести качественный анализ для получения зачета по аналитической химии.

Кириллу выдали набор чистых пробирок и набор из четырех растворов, содержащих следующие вещества: сульфид натрия, иодид стронция, бромид алюминия и нитрат серебра. Каждый раствор находился в отдельной пробирке. Кирилл попытался отличить раствор сульфида по запаху, но вследствие недавно перенесенного Covid-19, потерял обоняние. Какое минимальное количество реакций, не используя никаких дополнительных реагентов, потребуется Кириллу для того, чтобы определить в какой пробирке раствор какого вещества находится? Запишите уравнения проведенных реакций.

Ответ: 2 сливания

Решение. Если рассмотреть все возможные пары взаимодействий, каждое оказывается уникальным с точки зрения визуального эффекта. Можно записать уравнения этих реакций и составить таблицу парных взаимодействий:



	Na_2S	SrI_2	AlBr_3	AgNO_3
Na_2S		Белый осадок	Газ + белый осадок	черный осадок
SrI_2	Белый осадок		Нет эффекта	Желтый осадок
AlBr_3	Газ + белый осадок	Нет эффекта		Светло-жёлтый осадок

AgNO_3	черный осадок	Желтый осадок	Светло-жёлтый осадок	
-----------------	---------------	---------------	----------------------	--

По условию задачи, на запах отличить раствор сульфида натрия невозможно, поэтому нужно ориентироваться только на визуальные эффекты.

Первое сливание двух произвольных растворов позволяет однозначно определить какие два вещества в этих растворах находятся (при этом по-прежнему неизвестно, какое вещество в каком растворе). Ниже рассмотрен **один** из возможных вариантов.

Предположим, что при сливании раствора №1 и раствора №2 образуется черный осадок. Значит, в этих растворах содержатся нитрат серебра и сульфид натрия.

Теперь возьмем раствор №1 и добавим к нему раствор №3.

А) Если в растворе №1 был нитрат серебра (а значит, в растворе №2 – сульфид натрия), а в результате образовался желтый осадок, значит в растворе №3 – иодид стронция, а в оставшемся растворе №4 – бромид алюминия. Таким образом, двух сливаний оказалось достаточно, чтобы определить все растворы.

Б) Если при добавлении к раствору №1 (где по-прежнему был нитрат серебра) раствора №3 образуется светло-жёлтый осадок, значит раствор №3 содержит бромид алюминия, а в растворе №4 – иодид стронция. В этом случае также достаточно оказалось двух сливаний.

В) Если в растворе №1 был, наоборот, сульфид натрия (а в растворе №2 нитрат серебра), а при добавлении раствора №3 образовался белый осадок и выделился газ, то в растворе №3 находится бромид алюминия. В оставшемся растворе №4 – иодид стронция. В этом случае также достаточно оказалось двух сливаний.

Г) Если при добавлении к раствору №1 (где по-прежнему был сульфид натрия) раствора №3 образуется только белый осадок, то в растворе №3 содержится иодид стронция, а в оставшемся растворе №4 – бромид алюминия. И опять оказалось достаточно двух сливаний.

Необходимо рассмотреть еще 5 вариантов первых сливаний под каждую возможную пару. Первое сливание — два произвольных раствора. Второе сливание — один из использовавшихся для первого сливания растворов и один из неиспользовавшихся (еще 4 варианта А-Г). Таким образом можно доказать, что всегда вне зависимости от того, какие растворы мы сливаем, достаточно двух действий.

Критерии оценивания:

Написаны 5 уравнений реакций — по 1 баллу за каждую реакцию, итого $1 \cdot 5 = 5$ баллов

Определено минимальное количество сливаний — 3 балла

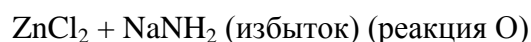
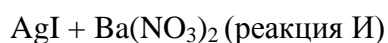
Рассмотрены 6 вариантов — по 2 балла за каждый вариант, $2 \cdot 6 = 12$ баллов

Всего 20 баллов

2. «Планета Амон

Ученые обнаружили планету Амон издалека похожую на Землю: на ней были материки, моря, имелась атмосфера и были облака, температура на поверхности была не ниже -50, но не выше +50 градусов Цельсия. Отправка автономного зонда на эту планету показала, что на данной планете моря и океаны заполнены не водой, а жидким аммиаком так как давление в 50 раз выше Земного. Напишите уравнения следующих химических реакций, которые могут протекать на этой планете.

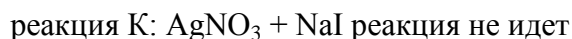
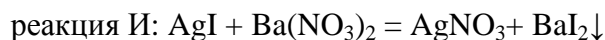
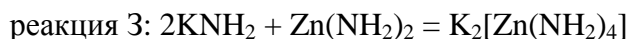
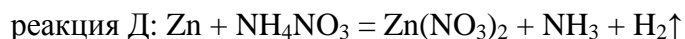
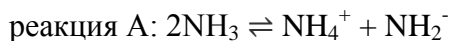
- 1) Так же, как и вода, жидкий аммиак проявляет свойства как кислоты, так и основания. Напишите уравнение диссоциации аммиака в жидком аммиаке. (реакция А)
- 2) По аналогии с гидролизом, химическая реакция взаимодействия вещества с жидким аммиаком называется аммонолиз. Напишите уравнения аммонолиза гидрида калия (Реакция Б) и хлорида бора (Реакция В). Напишите уравнение реакции металлического натрия с жидким аммиаком (реакция Г).
- 3) Нитрат аммония проявляет кислотные свойства в жидком аммиаке. Напишите уравнения химических реакций нитрата аммония с цинком (реакция Д) и амидом натрия (реакция Е)
- 4) Амид калия KNH_2 является основанием в жидком аммиаке. Напишите уравнение взаимодействия амида калия с ацетатом аммония (реакция Ж) и амидом цинка (реакция З) в жидком аммиаке.
- 5) В океане Амона растворено множество электролитов. Исходя из таблицы растворимости веществ в жидком аммиаке, приведенной ниже, укажите при смешении растворов каких веществ в жидком аммиаке будет наблюдаться признаки протекания реакции. В случае протекания реакции закончите химические уравнения.



	NH_4^+	Na^+	K^+	Ba^{2+}	Zn^{2+}	Ag^+
NH_2^-	Р	Н	М	Р	Н	Р

NO_3^-	Р	Р	Р	Р	Р	Р
Cl^-	Р	М	М	Н	М	Р
I^-	Р	Р	Р	М	М	Р

Решение.



Критерии оценивания:

По 1,5 балла за правильное уравнение реакции 1,5 · 12 реакций = 18 баллов

По 1 баллу за указание, что реакция не идет (реакции К и Н) – 1 · 2 = 2 балла

Итого 20 баллов

3. «Силиконовая долина»

Получение высокочистого кремния является очень важной задачей современной промышленности, в частности это вещество используется в компьютерной технике. Для получения используют различные кислородсодержащие минералы. Так, из минерала А, в котором массовая доля кислорода составляет 47,34%, кремний можно выделить следующим способом.

Минерал А обрабатывается концентрированной азотной кислотой, в результате выпадает аморфный осадок В (реакция 1). Этот осадок прокаливают при 700 °С (реакция 2). Образующееся твердое вещество С сплавляют с магнием (реакция 3). Однако последний

процесс идет достаточно плохо. Если взять недостаток магния, то образующийся спек I содержит некоторое количество непрореагировавшего C. Если взять избыток магния, то в таком спеке II кроме кремния содержится еще вещество D (реакция 4).

Для выделения кремния из спека I его обрабатывают хлором при 400С, в результате образуется газ E (реакция 5), который далее восстанавливают магнием (реакция 6).

Для выделения кремния из спека II его обрабатывают соляной кислотой, в результате выделяется газ F (реакция 7), который вспыхивает на воздухе с образованием C (реакция 8), получающийся при этом кремний отфильтровывают.

Определите состав минерала A, если известно, что минерал окрашивает пламя в фиолетовый цвет, кроме кремния и кислорода в A есть катионы еще двух металлов, а мольная доля кремния в A составляет 25%. Ответ подтвердите расчетом. При расчете молярные массы атомов округляйте до целых чисел. Установите зашифрованные вещества B-F и напишите уравнения описанных реакций.

Решение

1. Сначала установим формулу минерала A. Поскольку он окрашивает пламя в фиолетовый цвет, в его состав входят катионы калия. Таким образом, состав минерала можно записать в следующем виде: $K_a M_b Si_c O_d$, где M – катион второго металла.

Зная массовую долю кислорода в минерале, можно выразить молярную массу минерала через молярную массу атомов кислорода и его количество:

$$\omega(O) = \frac{M(O) \cdot d}{M(\text{минерала})} = 0,4734$$

$$M(\text{минерала}) = \frac{16d}{0,4734} = 33,8d \text{ г/моль}$$

Молярная масса минерала обязательно должна быть целым числом (в состав минерала не входят атомы хлора). Это накладывает ограничения на индекс d (то есть количество атомов кислорода в минерале) – он должен быть таким, чтобы 33,8d было целым числом. Минимальное значение d – 5. Другие варианты d: 10, 15, 20 и т.д. Разберем минимальные значение.

а) Если d=5, то молярная масса минерала M=169 г/моль. В его состав точно входят 5 атомов кислорода (d=5), как минимум по одному атому калия и катиона второго металла (всего 5+1+1=7 атомов минимум). Поскольку мольная доля атомов кремния 25%, можем определить число атомов кремния, входящих в состав минерала. Мольная доля атомов определенного

элемента равна отношению числа атомов данного элемента к общему числу атомов в молекуле:

$$x(\text{Si}) = \frac{c}{a + b + c + 5} = 0,25, a + b + 5 = 7c = 2,33$$

Таким образом минимальное количество атомов кремния (с) должно быть, как минимум 2.

Можем найти молярную массу второго катиона металла

$$M(\text{металла}) = 169 - 5 \cdot 16 - 39 - 2 \cdot 28 = -6 \text{ г/моль}$$

Такого, разумеется, быть не может (на самом деле этот вывод можно было сделать и раньше, опираясь на количество атомов кремния, которое не получается целочисленным).

б) Рассмотрим вариант, когда $d=10$, тогда молярная масса минерала $M=338$ г/моль. В состав минерала входят 10 атомов кислорода, как минимум по одному катиону калия и второго металла (всего $10+2=12$ атомов). Найдем количество атомов кремния в минерале:

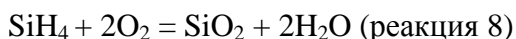
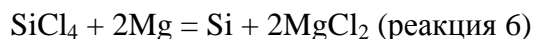
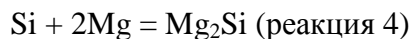
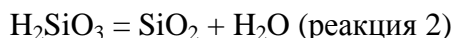
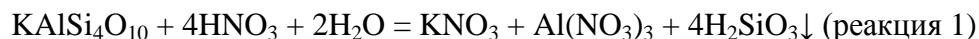
$$x(\text{Si}) = \frac{c}{a + b + c + 10} = 0,25, a + b + 10 = 12, d = 4$$

Можем найти молярную массу второго катиона металла

$$M(\text{металла}) = 338 - 10 \cdot 16 - 39 - 4 \cdot 28 = 27 \text{ г/моль}$$

Такой металл есть, это алюминий. Таким образом формула минерала **KAlSi₄O₁₀**. (Можно записать в виде **K₂O·Al₂O₃·8SiO₂**, **K₂SiO₃·Al₂O₃·7SiO₂** или любом другом, удовлетворяющем соотношению атомов)

2. Теперь можно записать уравнения реакций и определить формулы зашифрованных веществ:



Зашифрованные вещества:

A - KAlSi₄O₁₀

B - H₂SiO₃

C - SiO₂

D - Mg₂Si

E - SiCl₄

F - SiH₄

Критерии оценивания:

По 1,5 балла за каждое правильное уравнение реакции, $1,5 \cdot 8 = 12$ баллов

По 1 баллу за каждую правильную формулу веществ В-F, $1 \cdot 5 = 5$ баллов

2 балла за формулу минерала А

1 балл за расчет формулы минерала А

Итого 20 баллов

4. «Химический демон Максвелла»

В 1867 году британский физик Джеймс Клерк Максвелл придумал мысленный эксперимент. Главный персонаж этого эксперимента – демон Максвелла – мог в сосуде различать горячие и холодные молекулы газов и как привратник пропускать через дверь в одну сторону только холодные, а в другую только горячие молекулы. Таким образом, демон мог нарушать Второе начало термодинамики и заставлять тепло переходить от холодного тела к горячему.

Представьте себя на месте такого химического демона Максвелла и предложите пять физических и/или химических способов разделения газовой смеси азота и кислорода. Помните, что после предложенного метода разделения на выходе должны получиться чистые газы. При использовании химических методов обязательно напишите уравнения соответствующих реакций.

Решение.

1. Фракционная перегонка сжиженного воздуха
2. Селективная сорбция азота на цеолитах (описано, например, здесь <http://www.vestnik.vsu.ru/pdf/chembio/2011/02/2011-02-10.pdf>)
3. Мембранный способ разделения - за счет разности в проницаемости полимерной мембраны для кислорода и азота.
4. Пропускаем смесь азота и кислорода над легко окисляемым химическим соединением (здесь вариантов множество), кислород вступает с ним в реакцию и связывается. Азот собираем отдельно. Окисленное вещество восстанавливаем, например, в токе водорода, получаем воду, дальше электролизом добываем из нее кислород.
5. Можно сжигать что-нибудь (водород) - опять же получаем воду, электролизом добываем кислород.
6. Азот реагирует с некоторыми комплексными соединениями переходных металлов (с образованием $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2)]^{2+}$), на этом тоже можно построить способ разделения.

Возможны и другие методы разделения.

Критерии оценивания:

По 2 балла за каждый описанный физический метод разделения,

По 2 балла за объяснения метода разделения

По 2 балла за каждый химический метод разделения

По 2 балла за уравнения химических реакций в соответствующем методе

Итого 20 баллов

5. «Старый эквимольный сплав»

Юный химик Петя, копаясь в гараже отца, нашел цилиндр, на котором было написано «Эквимольный сплав, 2 металла». Петя очень заинтересовался, из чего же состоит этот сплав, и решил провести серию химических экспериментов. Для начала Петя зачистил поверхность цилиндра наждачной бумагой, затем отпилил кусок массой 6,05 г и разделил его на две части. Первую часть обработал 7%-ной соляной кислотой с плотностью $1,03 \text{ г/см}^3$, при этом выделилось 896 мл газа (н.у.). Вторую часть Петя сжег на воздухе (в одном из полученных при этом оксидов массовая доля одного из элементов составляет 27,59%). Для растворения образовавшейся после сжигания твердой смеси Пете потребовалось 55,7 мл такого же раствора соляной кислоты. Из полученных растворов Петя выделил образовавшиеся соли и выяснил, что масса солей, образовавшихся из первой порции сплава, оказалась в 1,64 раз больше, чем масса солей, образовавшихся из второй порции сплава. Помогите Пете установить качественный и количественный в % по массе состав исходного сплава.

Решение

Сначала определим формулу оксида, опираясь на массовые доли. В общем виде формулу оксида можно записать как M_xO_y . К сожалению, непонятно, какого из элементов в оксиде дана массовая доля, поэтому придется рассмотреть два варианта – дана массовая доля металла либо дана массовая доля кислорода. В первом случае решения нет. Следовательно, 27,59% - массовая доля кислорода, а все остальное это металл (72,41%). Возьмем 100 г оксида, тогда масса атомов кислорода в нем равна 27,95 г. Найдем количество атомов кислорода:

$$n(\text{O}) = \frac{m(\text{O})}{M(\text{O})} = \frac{27,59}{16} = 1,724 \text{ моль}$$

Индексы в соединении соотносятся между собой как количества соответствующих элементов, поэтому можем составить уравнение:

$$x:y = n(\text{O}):n(\text{M}) = 1,724:\frac{72,41}{M}, \text{ или } \frac{x}{y} = \frac{1,724M}{72,41}$$

где M – молярная масса неизвестного металла, а 72,41 – его масса.

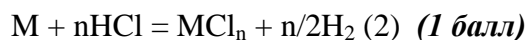
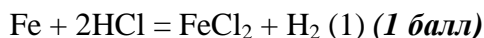
Выразим из этого уравнения молярную массу металла:

$$M = \frac{72,41x}{1,724y} = 42\frac{x}{y}$$

Теперь осталось только подобрать такие целочисленные индексы x и y, чтобы получилась молярная масса металла. Решение возможно только при x=3, y=4. M = 56 г/моль, это железо, а оксид Fe₃O₄. Таким образом, мы установили первый металл. **(4 балла)**

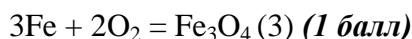
Теперь разберемся, какой второй металл входил в сплав. Запишем уравнения реакций с соляной кислотой и с кислородом.

Первая часть сплава:

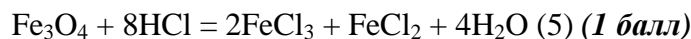


(M – второй металл, n – его степень окисления в соли)

Вторая часть сплава:



(при этом мы предполагаем, что степень окисления неизвестного металла такая же, как и в хлориде)



Найдем количество водорода, выделяющегося в реакциях 1 и 2:

$$n(\text{H}_2) = \frac{0,896}{22,4} = 0,04 \text{ моль (1 балл)}$$

Найдем количество соляной кислоты, требующуюся для реакций 5 и 6:

$$n(\text{HCl}) = \frac{V \cdot \rho \cdot \omega}{M(\text{HCl})} = \frac{55,7 \cdot 1,03 \cdot 0,07}{36,5} = 0,11 \text{ моль (1 балл)}$$

Теперь приняв за x – количество металлов в первой порции сплава (так как сплав эквимоларный, то количества металлов одинаковы), а за y – количества металлов во второй порции сплава можно составить систему уравнений:

$56(x + y) + M(x + y) = 6,05$ – это масса исходной смеси металлов

$x + \frac{n}{2}x = 0,04$ – это количество выделяющегося водорода в 1 и 2 реакциях

$\frac{8}{3}y + 2ny = 0,11$ – это количество соляной кислоты, вступающей в реакции 5 и 6

$$\frac{m \text{ солей из первой порции сплава}}{m \text{ солей из второй порции сплава}} = 1,64 = \frac{127x + (M + 35,5n)x}{0,333 \cdot 127y + 0,667 \cdot 165,5y + (M + 35,5n)y}$$

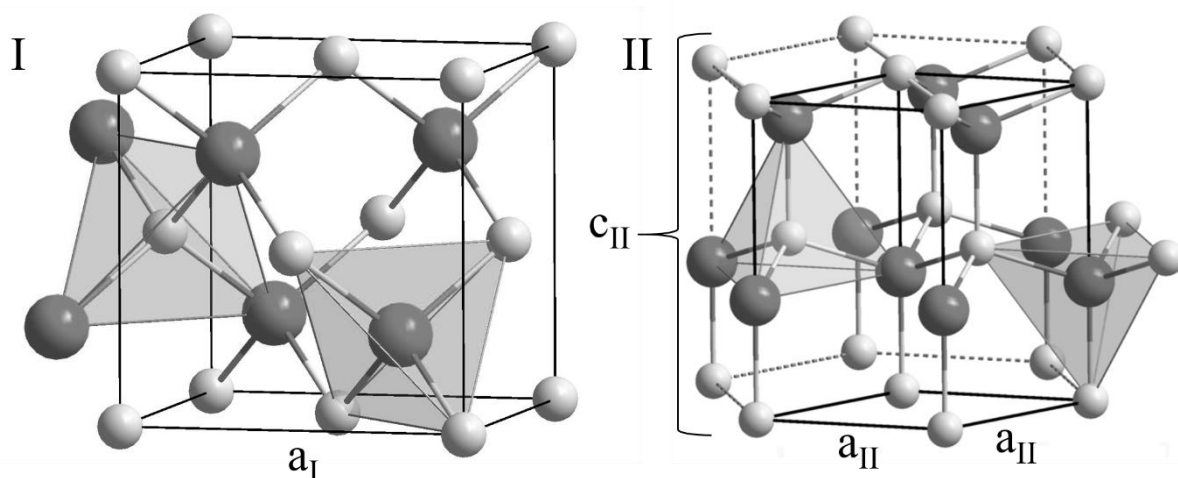
Решая эту непростую систему, определяем второй металл – это цинк (**5 баллов**) ($M = 65 \text{ г/моль}$, $n = 2$), и общее количество металлов в исходной сплаве – по 0,05 моль. (**2 балла**)

Таким образом качественный состав сплава – железо и цинк, а количественный состав – 46,28% железа и 53,72% цинка. (**1 балл**)

9 класс

1. «2 структуры» (Глухарев А.Г.) (20 баллов)

Это бинарное соединение встречается в природе в виде двух минералов, имеющих следующие кристаллические структуры — кубическую I и гексагональную II:



Параметр элементарной ячейки структуры I равен $a_I = x \text{ \AA}$, а параметры элементарной ячейки структуры II равны $a_{II} = 0.7064x \text{ \AA}$ и $c_{II} = x + 0.849 \text{ \AA}$ соответственно. Известно, что плотность одинакова для обеих кристаллических структур и составляет 4.09 г/см^3 . Определите стехиометрический состав данного соединения (мольное соотношение элементов), количество формульных единиц для каждой из структур, а также установите точную формулу соединения. Укажите, радиус какого из атомов больше. Ответ поясните.

Прим. Площадь ромба вычисляется по формуле $S_{\text{ромб}} = a^2 \cdot \sin \alpha$, где α — угол между сторонами.

Решение.

Выразим объёмы элементарных ячеек для I и II, которые равны соответственно $x^3 \text{ \AA}^3$ и $(0.7064x)^2 \cdot (x + 0.849) \cdot \sin(60^\circ) = 0.49x^2(x + 0.849) \text{ \AA}^3$.

В элементарной ячейке структуры I находится всего 8 атомов (A_4B_4), то есть число формульных единиц равно 4, в ячейке структуры типа II 4 атома (A_2B_2), то есть число формульных единиц 2. Общая формула соединения АВ. Зная, что плотности одинаковы, можно рассчитать, чему равен параметр элементарной ячейки x :

$$\frac{M_r \cdot 4}{N_a x^3} = \frac{M_r \cdot 2}{N_a 0.49x^2(x + 0.849)}$$
$$\frac{2}{x} = \frac{1}{2.705}$$

Получается, что $x=5.410 \text{ \AA}$. Далее можем рассчитать массу элементарной ячейки соединения (например, по первой структуре)

$$\frac{m}{V} = \rho$$
$$\frac{m}{158.34} = 4.09 * 10^{-24}$$

То есть $m=647.971 \cdot 10^{-24}$ г. Учитывая, что в данной ячейке 4 формульные единицы, рассчитаем молярную массу

$$M_r = \frac{m}{4} * N_a \approx 97 \text{ г/моль}$$

Данной молярной массе соответствует сульфид цинка, для которого характерны 2 структуры: кубическая сфалерит и гексагональная вюрцит. Сульфид анион имеет гораздо больший радиус 1.84 \AA (заполненная 3p оболочка), а ион цинка радиус 0.83 \AA (свободная 4s оболочка, полностью заполненная 3d -> сжатие).

Критерии оценивания:

- дан правильный стехиометрический состав – 4 баллов
- дано правильное число формульных единиц – 4 баллов (если только для одной, то 2 балла)
- рассчитана молярная масса – 4 баллов
- правильно названо соединение – 4 баллов
- сравнение ионных радиусов – 4 баллов

Итого 20 баллов

2. «Соседи»

Четыре элемента **A**, **B**, **C** и **D** находятся рядом друг с другом в периодической системе, причем каждый из них является соседним с двумя другими (*соседними в данной задаче считаются элементы только по горизонтали или вертикали*). Простые вещества, образуемые соседними с **B** элементами – твердые (при н.у.). Простое вещество, образованное элементом **A**, может реагировать с соседними ему элементами, только при очень высоких температурах. Элемент, не соседствующий с **C**, не имеет аллотропных модификаций. Элемент, не соседствующий с **D** образует большое число бинарных соединений с кислородом. Один из элементов, соседствующих с **A**, не образует галогенидов в высшей степени окисления. Водородные соединения элементов, соседних с **C**, газообразные при н.у. и плохо растворимы в воде.

- 1) Определите элементы **A**, **B**, **C** и **D**.
- 2) Напишите уравнения химических реакций **A** с его соседями.
- 3) Приведите не менее 3 бинарных соединений элемента, не соседнего с **D**, с кислородом.
- 4) Запишите уравнения взаимодействия простых веществ, образованных этими элементами,
 - с концентрированной азотной кислотой,
 - с металлическим кальцием,
 - с разбавленной серной кислотой,
 - с калиевой щелочью.

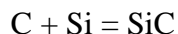
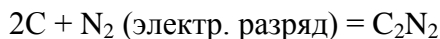
Решение:

Для наглядности представим условие в виде части ПС.

A 1. Твердое при н.у. 2. Образует большое число бинарных соединений с кислородом 3. Водородные соединения плохо растворимы в воде	B 1. Реагирует с A при высок. Т 2. Не имеет аллотропных модификаций 3. Не образует галогенидов в высшей степени окисления (?)
C 1. Реагирует с A при высок. Т 2. Не образует галогенидов в высшей степени окисления (?)	D 1. Твердое при н.у. 2. Водородные соединения плохо растворимы в воде

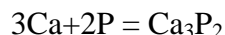
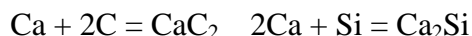
Начнем анализ с описания «Один из элементов, соседствующих с **A**, не образует галогенидов в высшей степени окисления». Это может быть только элемент **B**. Поскольку сказано, что только *один* из них не образует, то оба они не образовывать не могут, но если не образует **C**, то **B**, как элемент, находящийся в ПС выше и правее также их не образует. Таким образом утверждение, помеченное знаком (?), относится к элементу **B**. Далее попытаемся найти элемент, который не образует аллотропных модификаций и не образует высший галогенид (даже со фтором). Из неметаллов под это определение подходит только азот. Также гипотетически это может быть переходный металл находящейся в VII или VIII группе, но практически у всех таких металлов есть аллотропные модификации. Если предположить, что **B** – это азот, то оставшиеся элементы также подходят под все определения, представленные в таблице.

Таким образом **A** – углерод, **B**- азот, **C** – кремний, **D** - фосфор.



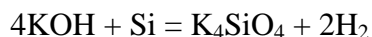
CO (угарный газ), CO₂ (углекислый газ), C₃O₂ (1,3 диоксопропадиен, недоокись углерода), C₆O₆ (трихинон)

C конц. азотной кислотой взаимодействует только фосфор



C разбавленной серной никто не взаимодействует

Со щелочью взаимодействуют кремний



и фосфор



Критерии оценивания:

По 1 баллу за каждый установленный элемента, всего 1,5·4=6 баллов

По 1 баллу за каждое бинарное соединение углерода с кислородом, оценивается не более трех правильно написанных, всего 1·3=3 балла

По 1 баллу за реакцию A с его соседями, всего 1·2=2 балла

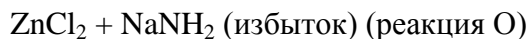
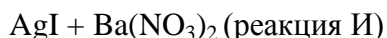
По 1 баллу за уравнение реакции каждого элемента с перечисленными реагентами, всего 9 реакций, 1·9=9 баллов.

Итого 20 баллов

3. «Планета Амон»

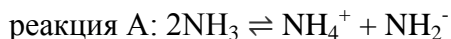
Ученые обнаружили планету Амон издалека похожую на Землю: на ней были материки, моря, имелась атмосфера и были облака, температура на поверхности была не ниже -50, но не выше +50 градусов Цельсия. Отправка автономного зонда на эту планету показала, что на данной планете моря и океаны заполнены не водой, а жидким аммиаком так как давление в 50 раз выше Земного. Напишите уравнения следующих химических реакций, которые могут протекать на этой планете.

- 6) Так же, как и вода, жидкий аммиак проявляет свойства как кислоты, так и основания. Напишите уравнение диссоциации аммиака в жидком аммиаке. (реакция А)
- 7) По аналогии с гидролизом, химическая реакция взаимодействия вещества с жидким аммиаком называется аммонолиз. Напишите уравнения аммонолиза гидрида калия (Реакция Б) и хлорида бора (Реакция В). Напишите уравнение реакции металлического натрия с жидким аммиаком (реакция Г).
- 8) Нитрат аммония проявляет кислотные свойства в жидком аммиаке. Напишите уравнения химических реакций нитрата аммония с цинком (реакция Д) и амидом натрия (реакция Е)
- 9) Амид калия KNH_2 является основанием в жидком аммиаке. Напишите уравнение взаимодействия амида калия с ацетатом аммония (реакция Ж) и амидом цинка (реакция З) в жидком аммиаке.
- 10) В океане Амона растворено множество электролитов. Исходя из таблицы растворимости веществ в жидком аммиаке, приведенной ниже, укажите при смешении растворов каких веществ в жидком аммиаке будет наблюдаться признаки протекания реакции. В случае протекания реакции закончите химические уравнения.



	NH_4^+	Na^+	K^+	Ba^{2+}	Zn^{2+}	Ag^+
NH_2^-	Р	Н	М	Р	Н	Р
NO_3^-	Р	Р	Р	Р	Р	Р
Cl^-	Р	М	М	Н	М	Р
I^-	Р	Р	Р	М	М	Р

Решение:



реакция Д: $\text{Zn} + \text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\uparrow$

реакция Е: $\text{KNH}_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{KNO}_3 + 2\text{NH}_3$

реакция Ж: $\text{KNH}_2 + \text{CH}_3\text{COONH}_4 = \text{CH}_3\text{COOK} + 2\text{NH}_3$

реакция З: $2\text{KNH}_2 + \text{Zn}(\text{NH}_2)_2 = \text{K}_2[\text{Zn}(\text{NH}_2)_4]$

реакция И: $\text{AgI} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 = \text{AgNO}_3 + \text{BaI}_2\downarrow$

реакция К: $\text{AgNO}_3 + \text{NaI}$ реакция не идет

реакция Л: $\text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} = \text{KCl}\downarrow + \text{NH}_4\text{NO}_3$

реакция М: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{Cl} = \text{BaCl}_2\downarrow + \text{NH}_4\text{NO}_3$

реакция Н: $\text{NaNO}_3 + \text{KNH}_2$ реакция не идет

реакция О: $\text{ZnCl}_2 + 4\text{NaNH}_2 (\text{избыток}) = \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{NH}_2)_4] + 2\text{NaCl}\downarrow$

Критерии оценивания:

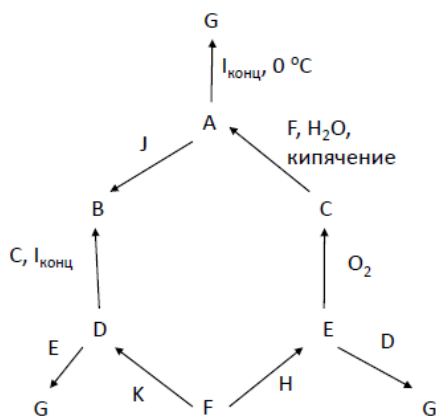
По 1,5 балла за правильное уравнение реакции 1,5 · 12 реакций = 18 баллов

По 1 баллу за указание, что реакция не идет (реакции К и Н) – 1 · 2 = 2 балла

Итого 20 баллов

4. «Древний элемент»

На рисунке представлена схема превращений одного из элементов древности.



Известно, что данный элемент входит в состав веществ **А – Н**. При этом:

- вещества **Г** и **Е** имеют одинаковый качественный состав;
- вещество **Е** является одним из компонентов серной печени, при этом для его получения следует взять вещества **Е** и **Н** в мольном соотношении 3:8;
- вещества **Д** и **Е** реагируют в мольном соотношении 1:1;

- с соединением **А** часто имели дело те, кто занимался фотографией в прошлом веке; оно также хранится в химических лабораториях в качестве универсального антидота;
- вещество **Ж** при комнатной температуре образует блестящие серо-черные кристаллы, при небольшом нагревании легко возгоняется; реакцию с **А** используют для количественного определения **Ж**;
- вещества **И** и **К** содержат элемент, находящийся в одной группе с элементом, образующим вещество **Ж**.

Определите все указанные вещества, напишите уравнения приведенных на схеме реакций. Предложите структурные формулы веществ **A, B, D, E, F, G**.

Решение.

Поскольку вещество **E** является одним из компонентов серной печени, очевидно, что речь идет о сере – одном из наиболее давно известных людям элементов.

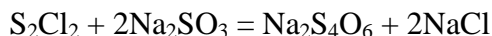
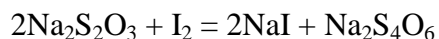
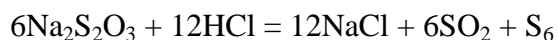
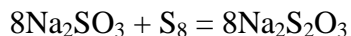
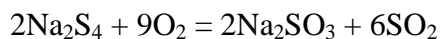
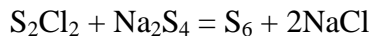
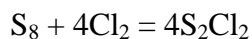
Серная печень – смесь полисульфидов калия или натрия.

Соединение серы **A**, используемое ранее в фотографии и являющееся «антидотом» – тиосульфат натрия, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Легко возгоняющиеся серо-черные кристаллы **J** – иод. Именно для количественного определения иода используют тиосульфат натрия, при этом образуется тетрагидрат натрия **B**. Вещество **I** содержит галоген, используется (судя по схеме) в виде концентрированного раствора – тогда это может быть HCl . При подкислении раствора тиосульфата натрия образуется сера. Специальное упоминание температуры (0°C) позволяет предположить, что речь идет о нестабильной модификации простого вещества серы, сере Энгеля S_6 (вещество **G**). Тогда вещество **F**, имеющее такой же качественный состав – S_8 . Серную печень получают взаимодействием S_8 с Na_2S . Исходя из заданной пропорции **E** – Na_2S_4 . Тогда **C** – сульфит натрия (вариант сернистого газа нехорош из-за последующей реакции). Полисульфиды натрия Na_2S_x образуют кольца S_{x+n} при взаимодействии с S_nCl_2 , очевидно, для получения серы Энгеля надо взять S_2Cl_2 (вещество **D**).

Таким образом, **A** – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, **B** – $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$, **C** – Na_2SO_3 , **D** – S_2Cl_2 , **E** – Na_2S_4 , **F** – S_8 , **G** – S_6 , **H** – Na_2S , **I** – HCl , **J** – I_2 , **K** – Cl_2 .

Уравнения реакций:



Критерии оценивания:

Выбор серы в качестве основополагающего элемента – 0,5 балла

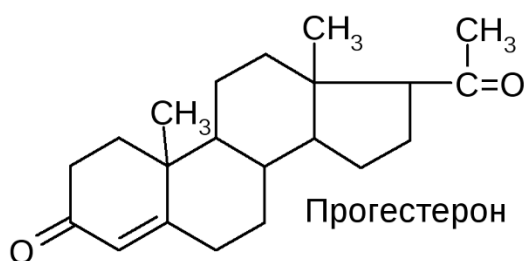
Правильное определение каждого из веществ (11 веществ) по 0,5 балла, всего $11 \cdot 0,5 = 5,5$ баллов

Правильное уравнение реакции (8 уравнений) – по 1 баллу, всего $8 \cdot 1 = 8$ баллов

По 1 баллов за правильные структурные формулы — всего $1 \cdot 6 = 6$ балла

5. От атомов к молекулам

На рисунке приведена структурная формула прогестерона – одного из биологически активных соединений, играющих существенную роль и в деятельности мозга, и в функционировании репродуктивной системы человека.



Исходя из приведенных ниже средних энергий связи, оцените тепловой эффект реакции полного окисления прогестерона кислородом, если известно, что после приведения продуктов реакции к стандартным условиям объем воды составил 2,0 литра. Укажите, какие приближения Вы использовали при проведении расчета. Обратите внимание, что при изображении структурных формул органических соединений атомы углерода часто не подписывают (они по умолчанию находятся в углах при пересечении линейных участков), валентность углерода равна четырем, оставшиеся валентности заполняются атомами водорода.

Для справки: Энергия связи – это энергия, выделяющаяся при взаимодействии одиночных атомов друг с другом.

Энергии некоторых связей в химических соединениях:

Связь	C-C (сигма)	C-C (пи)	C – O (сигма)	C-O (пи)	C-H	O-O (сигма)	O-O (пи)	O-H
Е, кДж/моль	348	280	340	355	415	148	350	465

Решение

1. Состав прогестерона - $C_{21}H_{30}O_2$

Уравнение реакции горения – $C_{21}H_{30}O_2 + 27,5O_2 = 21CO_2 + 15H_2O$

2. Определим сколько связей какого типа будет разрываться (или образовываться) при сгорании прогестерона. Из рисунка следует, что в данном соединении присутствует:

Сигма-связей C-C – 24

Пи-связь C-C – 1

Связей C-H – 30

Все они будут разрываться при горении

(связи C=O мы не рассматриваем – они сохраняются и в молекуле углекислого газа)

Также при горении будут разрываться и сигма, и пи-связи в молекуле кислорода – по 27,5 связей на 1 моль

При этом будет образовываться:

40 сигма-связей C-O

40 пи-связей C-O

30 связей O-H

Тепловой эффект реакции сгорания 1 моль прогестерона составит:

$$Q = 40 \cdot 340 + 40 \cdot 355 + 30 \cdot 465 - 24 \cdot 348 - 280 - 27,5 \cdot 148 - 27,5 \cdot 350 = 19\,423 \text{ кДж}$$

По условию задачи образовалось 2 л жидкой(!) воды, то есть, 111,1 моль

Таким образом, в реакцию вступило 7,4 моль прогестерона.

Тепловой эффект сгорания составил 143730 кДж.

3. При расчете полагали, что энергия связи не зависит от окружения атомов.

Критерии оценивания

1. Определение состава прогестерона – 2 балла

2. Уравнение горения – 1 балл

3. Определение количества разрывающихся и образующихся связей – 12 баллов (по 1,5 балла за каждый тип связей)

4. Расчет теплоты сгорания 1 моль вещества – 2 балла

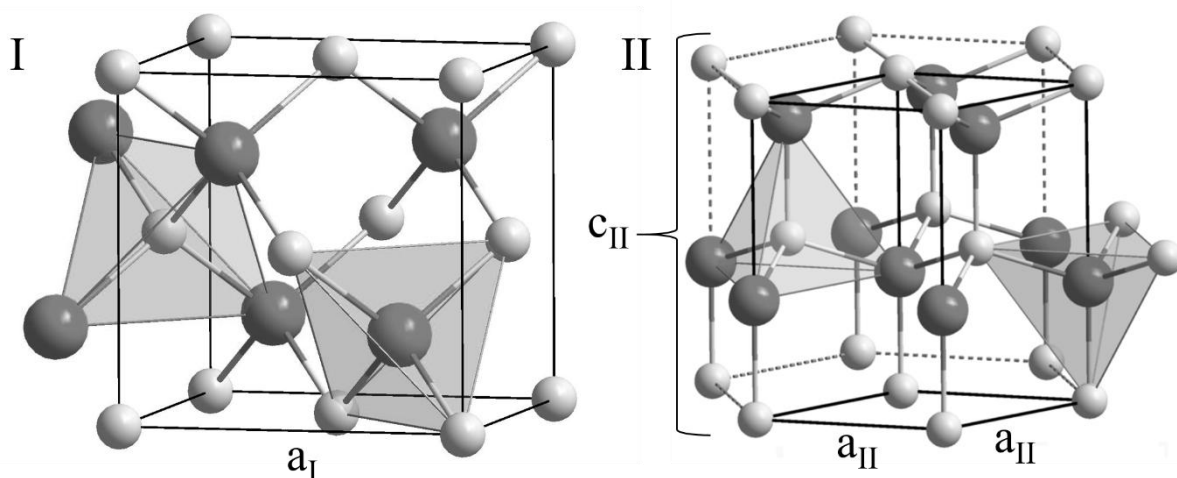
5. Ответ на вопрос задачи – 2 балла

6. Указание на приближения – 1 балл

10 класс

1. «2 структуры» (Глухарев А.Г.) (20 баллов)

Это бинарное соединение встречается в природе в виде двух минералов, имеющих следующие кристаллические структуры: кубическую типа I и гексагональную типа II:



Параметр элементарной ячейки структуры **I** равен $a_I = x \text{ \AA}$, а параметры элементарной ячейки структуры **II** равны $a_{II} = 0.7064x \text{ \AA}$ и $c_{II} = x + 0.849 \text{ \AA}$ соответственно. Известно, что плотность одинакова для обеих кристаллических структур и составляет 4.09 г/см^3 . Определите стехиометрический состав данного соединения (мольное соотношение элементов), количество формульных единиц для каждой из структур, а также установите точную формулу соединения. Укажите, радиус какого из атомов больше. Ответ поясните.

Прим. Площадь ромба вычисляется по формуле $S_{\text{ромб}} = a^2 \cdot \sin \alpha$, где α – угол между сторонами.

Решение:

Выразим объёмы элементарных ячеек для I и II, которые равны соответственно $x^3 \text{ \AA}^3$ и $(0.7064x)^2 \cdot (x + 0.849) \cdot \sin(60^\circ) = 0.49x^2(x + 0.849) \text{ \AA}^3$.

В элементарной ячейке структуры **I** находится всего 8 атомов (A_4B_4), то есть число формульных единиц равно 4, в ячейке структуры типа **II** 4 атома (A_2B_2), то есть число формульных единиц 2. Общая формула соединения AB . Зная, что плотности одинаковы, можно рассчитать, чему равен параметр элементарной ячейки x :

$$\frac{M_r \cdot 4}{N_a x^3} = \frac{M_r \cdot 2}{N_a 0.49x^2(x + 0.849)}$$

$$\frac{2}{x} = \frac{1}{2.705}$$

Получается, что $x=5.410 \text{ \AA}$. Далее можем рассчитать массу элементарной ячейки соединения (например, по первой структуре)

$$\frac{m}{V} = \rho$$

$$\frac{m}{158.34} = 4.09 * 10^{-24}$$

То есть $m=647.971 \cdot 10^{-24} \text{ г}$. Учитывая, что в данной ячейке 4 формульные единицы, рассчитаем молярную массу

$$M_r = \frac{m}{4} * N_a \approx 97 \text{ г/моль}$$

Данной молярной массе соответствует сульфид цинка, для которого характерны 2 структуры: кубическая сфалерит и гексагональная вюрцит. Сульфид анион имеет гораздо больший радиус 1.84 \AA (заполненная 3p оболочка), а ион цинка радиус 0.83 \AA (свободная 4s оболочка, полностью заполненная 3d -> сжатие).

Критерии оценивания:

- дан правильный стехиометрический состав – 4 баллов
- дано правильное число формульных единиц – 4 баллов (если только для одной, то 2 балла)
- рассчитана молярная масса – 4 баллов
- правильно названо соединение – 4 баллов
- сравнение ионных радиусов – 4 баллов

Итого 20 баллов

2. «От атомов к молекулам»

А) Ниже приведены теплоты образования ряда газообразных углеводородов.

Углеводород	пропан	н-бутан	Транс-бутен-2
Q _{обр} , кДж/моль	103,9	126,2	11,2

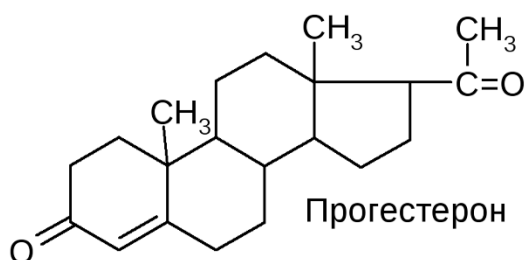
Исходя из этих величин, энергии связи в молекуле водорода ($435,0 \text{ кДж/моль}$) и энергии атомизации графита (718 кДж/моль), оцените:

- 1) энергию связи C-H
- 2) энергию связи C=C.

Б) Используя полученные данные, табличное значение энергии связи в молекуле кислорода (498,0 кДж/моль) и теплоты образования приведенных ниже кислородсодержащих соединений в газообразном состоянии, оцените энергии связей С-О и О-Н.

Вещество	H ₂ O	CH ₃ OH	HCOH
Q _{обр} , кДж/моль	242,0	200,7	115,9

В) На рисунке приведена структурная формула прогестерона – одного из биологически активных соединений, играющих существенную роль и в деятельности мозга, и в функционировании репродуктивной системы человека.



Исходя из приведенных ниже средних энергий связи, оцените тепловой эффект реакции полного окисления прогестерона кислородом, если известно, что после приведения продуктов реакции к стандартным условиям объем воды составил 2,0 литра. Укажите, какие приближения Вы использовали при проведении расчета. Обратите внимание, что при изображении структурных формул органических соединений атомы углерода часто не подписывают (они по умолчанию находятся в углах при пересечении линейных участков), валентность углерода равна четырем, оставшиеся валентности заполняются атомами водорода.

Для справки: Энергия связи – это энергия, выделяющаяся при взаимодействии одиночных атомов друг с другом.

Решение

1. Процессы образования углеводов можно представить как совокупность четырех стадий: атомизации соответствующего количества графита, атомизации соответствующего количества водорода, образования связей С-С и связей С-Н. Обозначим:

Теплоту атомизации 1 моль графита – а

Энергию связи Н-Н – b

Энергию связи C-C – c

Энергию связи C-H – d

Тогда для бутана $Q_{\text{обр}} = 3c + 10d - 4a - 5b$

Для пропана $Q_{\text{обр}} = 2c + 8d - 3a - 4b$

Решая данную систему уравнений получаем:

$$3c + 10d = 126,2 + 4 \cdot 718 + 5 \cdot 435 = 5173,2$$

$$2c + 8d = 103,9 + 3 \cdot 718 + 4 \cdot 435 = 3997,9$$

Отсюда энергия связи C-C составляет 351,7 кДж/моль, энергия связи C-H - 411,8 кДж/моль.

Обозначим энергию двойной связи C=C за e.

Тогда для бутена-2 $Q_{\text{обр}} = c + e + 6d - 3a - 3b$

$$e = 637,7 \text{ кДж/моль}$$

2. Из второго блока данных можно определить энергии связей O-H, C-O и C=O. Обозначим их, соответственно, за x, y и z.

Для воды $Q_{\text{обр}} = 2x - 435 - 0,5 \cdot 498$

Энергия связи O-H 463 кДж/моль

Для метанола $Q_{\text{обр}} = 3 \cdot 411,8 + 463 + y - 718 - 435 \cdot 2 - 498 \cdot 0,5$

Энергия связи C-O 339,3 кДж/моль

Для формальдегида $Q_{\text{обр}} = 2 \cdot 411,8 + z - 718 - 435 - 498 \cdot 0,5$

Энергия связи C=O 694,3 кДж/моль

3. При сгорании одной молекулы прогестерона:

А) разрываются – 1 связь C=C, 23 связи C-C, 30 связей C-H

Б) образуются – 40 связей C=O и 30 связей O-H

Теплота сгорания $Q = 40 \cdot 694,3 + 30 \cdot 463 - 637,7 - 23 \cdot 351,7 - 30 \cdot 411,8 = 20581,2 \text{ кДж/моль}$

Уравнение реакции сгорания: $2C_{21}H_{30}O_2 + 55O_2 = 42CO_2 + 30H_2O$

По условию задачи образовалось 2 л жидкой(!) воды, то есть, 111,1 моль

Таким образом, в реакцию вступило 7,4 моль прогестерона.

Тепловой эффект сгорания составил 152438 кДж

3. При расчете полагали, что энергия связи не зависит от окружения атомов.

Критерии оценивания.

1. Оценка энергий связи – по 2,5 балла (6 значений – 15 баллов)
2. Уравнение реакции горения – 1 балл
3. Расчет теплоты сгорания одного моль вещества – 2 балла

3. Расчет количества вещества прогестерона – 1 балл
4. Вычисление теплового эффекта процесса – 1 балл

3. «Неорганические аналоги углеводов»

В неорганической химии известны соединения, изоэлектронные углеводам. В частности, соединение **А** изоэлектронно этану, а соединение **Б** изоэлектронно бензолу. **А** и **Б** содержат в своём составе такое же количество атомов водорода, как и изоэлектронные им углеводороды.

- 1) Напишите химические формулы соединений **А** и **Б**, приведите их структурные формулы и опишите (изобразите) их пространственное строение;
- 2) Предложите способы синтеза соединений **А** и **Б**, напишите уравнения соответствующих реакций;
- 3) Сопоставьте физические и химические свойства этана и бензола с соответствующими свойствами изоэлектронных им неорганических соединений **А** и **Б**.
- 4) Какие процессы происходят при длительном хранении соединения **А** на воздухе и при длительном хранении соединения **Б** в инертной атмосфере? Напишите уравнения протекающих реакций.
- 5) Для каких целей могут быть использованы соединения **А** и **Б**?

Решение:

1) Изоэлектронными являются соединения, имеющие в своём составе одинаковое число электронов (*1 балл*). Таким образом, **А** и **Б** должны содержать только атомы элементов второго периода (*1 балл*). Соединения элементов 14 группы, содержащие тяжёлые аналоги углерода, не удовлетворяют решению задачи, так как содержат большее число электронов, чем углеродные аналоги.

Поскольку число атомов водорода в каждом соединении должно быть равно 6, то в случае этана условию задачи удовлетворяет изоэлектронный ему амминборан BH_3NH_3 (*1 балл*) а в случае бензола – боразин $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ (*1 балл*). Структура амминборана BH_3NH_3 этаноподобная, с донорно-акцепторной связью В-N и тетраэдрическим окружением атомов бора и азота (*1 балл*). Структура боразина – плоский шестичленный цикл, в котором чередуются атомы бора и азота; атомы водорода связаны с каждым из атомов в цикле и расположены в плоскости кольца (*1 балл*).

2) Способы синтеза амминборана (**А**):



б) Обмен основания Льюиса в комплексах гидрида бора:



Следует отметить, что прямое взаимодействие диборана с аммиаком вместо амминборана приводит к ионному соединению:

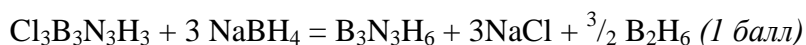
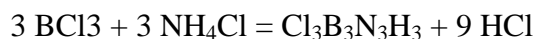


Способы синтеза боразина (Б):

а) Взаимодействие диборана с аммиаком при 180 °С:



б) Восстановление трихлорборазина, полученного из трихлорида бора:



3) Этан при комнатной температуре – газ, а амминборан – твёрдое белое вещество (1 балл). Различие связано с тем, что в отличие от этана, молекула амминборана полярна (BH_3NH_3 имеет большой дипольный момент) (1 балл).

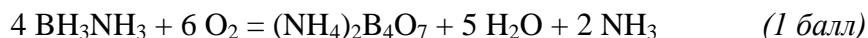
В отличие от этана, из-за наличия гидридных атомов водорода амминборан разлагается водой с выделением водорода:



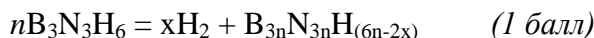
И бензол и боразин – жидкости при комнатной температуре, имеют практически одинаковую плотность и близкие температуры кипения (1 балл).

Боразин менее ароматичен, чем бензол, поскольку электронная плотность смещена к более электроотрицательному атому азота, что ослабляет систему π -связей. Поэтому, в отличие от бензола, боразин более склонен к реакциям присоединения, чем к реакциям электрофильного замещения (1 балл).

4) При длительном хранении амминборана на воздухе он медленно окисляется:

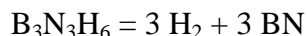
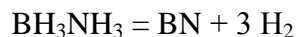


При длительном хранении боразина в инертной атмосфере он частично теряет водород и полимеризуется с образованием полиборазинов:



5) Амминборан используется как твердотельный носитель водорода в водородной энергетике, поскольку при нагревании или при гидролизе выделяет молекулярный водород (1 балл)

И амминборан и боразин используются для синтеза нитрида бора, поскольку при высокой температуре полностью теряют водород (1 балл):



Боразин является удобным исходным соединением для синтеза неорганического аналога графена (“белый графен”) (1 балл).

4. «Все тайное становится явным»

Для очистки железных котлов от ржавчины заводу был предложен патентованный состав на основе одного из полифосфатов натрия (А). За раскрытие коммерческой тайны фирмы изготовителя взялись сотрудники заводской лаборатории. Из полученного после обработки котлов раствора ими была выделена фракция, содержащая только полифосфатный комплекс железа (В) состава 1:1. Из нее отобрали аликвоту 15 мл и оттитровали 0,1 М раствором нитрилтриуксусной кислоты (при этом образуется комплекс состава 1:1) с кондуктометрической индикацией точки эквивалентности. На титрование пошло 22,5 мл кислоты. Определение содержания фосфора проводилось турбидиметрическим методом (метод количественного анализа, основанный на измерении оптической плотности взвеси определяемого вещества). Для этого пробы объемом по 10 мл стандартных растворов Na_3PO_4 и исследуемого раствора переносили в мерные колбы на 200 мл, обрабатывали избытком горячей баритовой воды, разбавляли раствор до метки и измеряли оптическую плотность полученных суспензий. Результаты приведены ниже в таблице:

Исходный раствор (раствор до разбавления) Оптическая плотность

0.3 М Na_3PO_4 0.38

0.4 М Na_3PO_4 0.56

0.5 М Na_3PO_4 0.74

Исследуемый раствор 0.65

1. Какой полифосфат натрия был предложен заводу? Приведите его молекулярную формулу и графическую формулу соответствующего аниона. Ответ подтвердите расчетами.

2. Приведите молекулярную формулу полифосфатного комплекса железа В. С чем связана его высокая устойчивость? Как Вы полагаете, моно- или полиядерным является данный комплекс? Ответ поясните.

3. Напишите уравнения реакций соли **A** с гидроксидом железа(III) и с горячим раствором гидроксида бария.
4. Предложите схему получения этой соли, которая могла бы быть использована на самом заводе.
5. Напишите формулу нитрилотриуксусной кислоты и уравнение ее реакции с комплексом **B**.

Решение.

Из данных турбидиметрических определений видно, что на данном участке зависимость оптической плотности от концентрации линейна и описывается уравнением $D = 1,8C - 0,16$. Данные для исследуемого раствора показывают, что в пересчете на фосфат-ион содержание фосфора в нем составляет 0,45 моль/л.

Данные титрования позволяют установить концентрацию ионов железа:

$$C(\text{Fe}^{3+}) = V \cdot C(\text{к-ты}) / V(\text{аликвоты}) = 22,5 \cdot 0,1 / 15 = 0,15 \text{ моль/л.}$$

Следовательно, в состав фракции входил триполифосфатный комплекс железа, а исходной натриевой солью был триполифосфат натрия $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$.

Уравнения реакций:



Высокая устойчивость комплекса обусловлена образованием хелатных циклов. Учитывая, что комплекс образуется с соотношением металл:лиганд 1:1, а все координационные позиции один лиганд занять не сможет, комплекс должен быть полиядерным.



Реакция синтеза трифосфата натрия:



Нитрилотриуксусная кислота: $\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3$



Критерии оценивания

1. Определение концентрации фосфора (в пересчете на фосфат-ион) - 4 балла
2. Определение концентрации железа – 2 балла
3. Определение полифосфата – 3 балла.
4. Структурная формула полифосфата – 3 балла.
5. Реакция с гидроксидом железа и формула комплекса железа – по 1 баллу
6. Реакция с гидроксидом бария. -1 балл

- ## 5. «Конструктор химических реакций»

```
graph TD; 1[1] --> 2[2]; 2 --> 3[3]; 3 --> 4[4]; 4 --> 5[5]; 5 --> 6[6]; 6 --> 7[7]; 7 --> 8[8]; 8 --> 9[9]; 9 --> 10[10]; 10 --> 11[11]; 11 --> 12[12]; 12 --> 13[13]; 13 --> 14[14]; 14 --> 15[15]; 15 --> 16[16]; 16 --> 17[17]; 17 --> 16;
```

The reaction scheme illustrates the synthesis of (E)-1-phenylbut-1-en-3-yn-1-ol from benzaldehyde through several steps:

- Benzaldehyde** reacts with H_2O and H^+ to form a cyclic acetal intermediate.
- The acetal is hydrolyzed with H_2O and H^+ to yield **Benzaldehyde**.
- Benzaldehyde** reacts with PPh_3 and CBr_4 to form **(Z)-1,2-dibromo-1-phenylethene**.
- (Z)-1,2-dibromo-1-phenylethene** is treated with 1. BuLi and 2. MeI to form **1-phenyl-1-butyne**.
- 1-phenyl-1-butyne** is hydrogenated with H_2 , Pd, and quinoline to form **(E)-1-phenylbut-1-ene**.
- (E)-1-phenylbut-1-ene** is brominated with 1. Br_2 and 2. KOH to form **(E)-1-phenylbut-1-en-3-yn-1-ol**.
- (E)-1-phenylbut-1-en-3-yn-1-ol** is epoxidized with MCPBA to form **(E)-1-phenylbut-1-en-3-yn-1-ol epoxide**.
- The epoxide is opened with PPh_3 to yield **(E)-1-phenylbut-1-en-3-yn-1-ol**.

11 класс

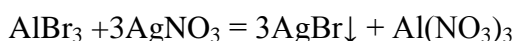
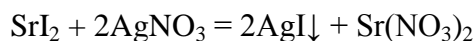
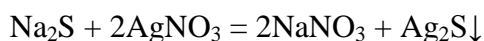
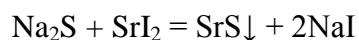
1. «Четыре раствора»

Студенту химического факультета Кириллу срочно требовалось провести качественный анализ для получения зачета по аналитической химии.

Кириллу выдали набор чистых пробирок и набор из четырех растворов, содержащих следующие вещества: сульфид натрия, иодид стронция, бромид алюминия и нитрат серебра. Каждый раствор находился в отдельной пробирке. Кирилл попытался отличить раствор сульфида по запаху, но вследствие недавно перенесенного Covid-19, потерял обоняние. Какое минимальное количество реакций, не используя никаких дополнительных реагентов, потребуется Кириллу для того, чтобы определить в какой пробирке раствор какого вещества находится? Запишите уравнения проведенных реакций.

Ответ: 2 сливания

Решение. Если рассмотреть все возможные пары взаимодействий, каждое оказывается уникальным с точки зрения визуального эффекта. Можно записать уравнения этих реакций и составить таблицу парных взаимодействий:



	Na_2S	SrI_2	AlBr_3	AgNO_3
Na_2S		Белый осадок	Газ + белый осадок	черный осадок
SrI_2	Белый осадок		Нет эффекта	Желтый осадок
AlBr_3	Газ + белый осадок	Нет эффекта		Светло-жёлтый осадок
AgNO_3	черный осадок	Желтый осадок	Светло-жёлтый осадок	

По условию задачи, на запах отличить раствор сульфида натрия невозможно, поэтому нужно ориентироваться только на визуальные эффекты.

Первое сливание двух произвольных растворов позволяет однозначно определить какие два вещества в этих растворах находятся (при этом по-прежнему неизвестно, какое вещество в каком растворе). Ниже рассмотрен **один** из возможных вариантов.

Предположим, что при сливании раствора №1 и раствора №2 образуется черный осадок. Значит, в этих растворах содержатся нитрат серебра и сульфид натрия.

Теперь возьмем раствор №1 и добавим к нему раствор №3.

А) Если в растворе №1 был нитрат серебра (а значит, в растворе №2 – сульфид натрия), а в результате образовался желтый осадок, значит в растворе №3 – иодид стронция, а в оставшемся растворе №4 – бромид алюминия. Таким образом, двух сливаний оказалось достаточно, чтобы определить все растворы.

Б) Если при добавлении к раствору №1 (где по-прежнему был нитрат серебра) раствора №3 образуется светло-жёлтый осадок, значит раствор №3 содержит бромид алюминия, а в растворе №4 – иодид стронция. В этом случае также достаточно оказалось двух сливаний.

В) Если в растворе №1 был, наоборот, сульфид натрия (а в растворе №2 нитрат серебра), а при добавлении раствора №3 образовался белый осадок и выделился газ, то в растворе №3 находится бромид алюминия. В оставшемся растворе №4 – иодид стронция. В этом случае также достаточно оказалось двух сливаний.

Г) Если при добавлении к раствору №1 (где по-прежнему был сульфид натрия) раствора №3 образуется только белый осадок, то в растворе №3 содержится иодид стронция, а в оставшемся растворе №4 – бромид алюминия. И опять оказалось достаточно двух сливаний.

Необходимо рассмотреть еще 5 вариантов первых сливаний под каждую возможную пару. Первое сливание — два произвольных раствора. Второе сливание — один из использовавшихся для первого сливания растворов и один из неиспользовавшихся (еще 4 варианта А-Г). Таким образом можно доказать, что всегда вне зависимости от того, какие растворы мы сливаем, достаточно двух действий.

Критерии оценивания:

Написаны 5 уравнений реакций — по 1 баллу за каждую реакцию, итого $1 \cdot 5 = 5$ баллов

Определено минимальное количество сливаний — 3 балла

Рассмотрены 6 вариантов — по 2 балла за каждый вариант, $2 \cdot 6 = 12$ баллов

Всего 20 баллов

2. «Неорганические аналоги углеводов»

В неорганической химии известны соединения, изоэлектронные углеводам. В частности, соединение **А** изоэлектронно этану, а соединение **Б** изоэлектронно бензолу. **А** и **Б** содержат в своём составе такое же количество атомов водорода, как и изоэлектронные им углеводороды.

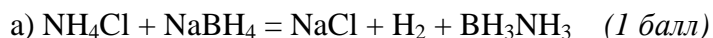
- 1) Напишите химические формулы соединений **А** и **Б**, приведите их структурные формулы и опишите (изобразите) их пространственное строение;
- 2) Предложите способы синтеза соединений **А** и **Б**, напишите уравнения соответствующих реакций;
- 3) Сопоставьте физические и химические свойства этана и бензола с соответствующими свойствами изоэлектронных им неорганических соединений **А** и **Б**.
- 4) Какие процессы происходят при длительном хранении соединения **А** на воздухе и при длительном хранении соединения **Б** в инертной атмосфере? Напишите уравнения протекающих реакций.
- 5) Для каких целей могут быть использованы соединения **А** и **Б**?

Решение:

1) Изоэлектронными являются соединения, имеющие в своём составе одинаковое число электронов (*1 балл*). Таким образом, **А** и **Б** должны содержать только атомы элементов второго периода (*1 балл*). Соединения элементов 14 группы, содержащие тяжёлые аналоги углерода, не удовлетворяют решению задачи, так как содержат большее число электронов, чем углеродные аналоги.

Поскольку число атомов водорода в каждом соединении должно быть равно 6, то в случае этана условию задачи удовлетворяет изоэлектронный ему амминборан BH_3NH_3 (*1 балл*) а в случае бензола – боразин $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ (*1 балл*). Структура амминборана BH_3NH_3 этаноподобная, с донорно-акцепторной связью В-N и тетраэдрическим окружением атомов бора и азота (*1 балл*). Структура боразина – плоский шестичленный цикл, в котором чередуются атомы бора и азота; атомы водорода связаны с каждым из атомов в цикле и расположены в плоскости кольца (*1 балл*).

2) Способы синтеза амминборана (**А**):



б) Обмен основания Льюиса в комплексах гидрида бора:



Следует отметить, что прямое взаимодействие диборана с аммиаком вместо амминборана приводит к ионному соединению:

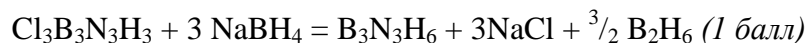
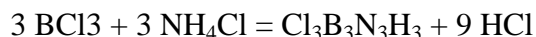


Способы синтеза боразина (Б):

а) Взаимодействие диборана с аммиаком при 180 °С:



б) Восстановление трихлорборазина, полученного из трихлорида бора:



3) Этан при комнатной температуре – газ, а амминборан – твёрдое белое вещество (1 балл). Различие связано с тем, что в отличие от этана, молекула амминборана полярна (BH_3NH_3 имеет большой дипольный момент) (1 балл).

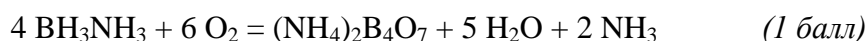
В отличие от этана, из-за наличия гидридных атомов водорода амминборан разлагается водой с выделением водорода:



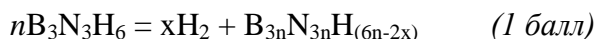
И бензол и боразин – жидкости при комнатной температуре, имеют практически одинаковую плотность и близкие температуры кипения (1 балл).

Боразин менее ароматичен, чем бензол, поскольку электронная плотность смещена к более электроотрицательному атому азота, что ослабляет систему π -связей. Поэтому, в отличие от бензола, боразин более склонен к реакциям присоединения, чем к реакциям электрофильного замещения (1 балл).

4) При длительном хранении амминборана на воздухе он медленно окисляется:

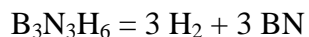
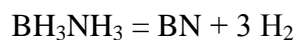


При длительном хранении боразина в инертной атмосфере он частично теряет водород и полимеризуется с образованием полиборазинов:



5) Амминборан используется как твердотельный носитель водорода в водородной энергетике, поскольку при нагревании или при гидролизе выделяет молекулярный водород (1 балл)

И амминборан и боразин используются для синтеза нитрида бора, поскольку при высокой температуре полностью теряют водород (1 балл):



Боразин является удобным исходным соединением для синтеза неорганического аналога графена (“белый графен”) (1 балл).

3. «Все тайное становится явным»

Для очистки железных котлов от ржавчины заводу был предложен патентованный состав на основе одного из полифосфатов натрия (**A**). За раскрытие коммерческой тайны фирмы изготовителя взялись сотрудники заводской лаборатории. Из полученного после обработки котлов раствора ими была выделена фракция, содержащая только полифосфатный комплекс железа (**B**) состава 1:1. Из нее отобрали аликвоту 15 мл и оттитровали 0,1 М раствором нитрилотриуксусной кислоты (при этом образуется комплекс состава 1:1) с кондуктометрической индикацией точки эквивалентности. На титрование пошло 22,5 мл кислоты. Определение содержания фосфора проводилось турбидиметрическим методом (метод количественного анализа, основанный на измерении оптической плотности взвеси определяемого вещества). Для этого пробы объемом по 10 мл стандартных растворов Na_3PO_4 и исследуемого раствора переносили в мерные колбы на 200 мл, обрабатывали избытком горячей баритовой воды, разбавляли раствор до метки и измеряли оптическую плотность полученных суспензий. Результаты приведены ниже в таблице:

Исходный раствор (раствор до разбавления) Оптическая плотность

0.3 М Na_3PO_4	0.38
0.4 М Na_3PO_4	0.56
0.5 М Na_3PO_4	0.74
Исследуемый раствор	0.65

1. Какой полифосфат натрия был предложен заводу? Приведите его молекулярную формулу и графическую формулу соответствующего аниона. Ответ подтвердите расчетами.
2. Приведите молекулярную формулу полифосфатного комплекса железа **B**. С чем связана его высокая устойчивость? Как Вы полагаете, моно- или полиядерным является данный комплекс? Ответ поясните.
3. Напишите уравнения реакций соли **A** с гидроксидом железа(III) и с горячим раствором гидроксида бария.
4. Предложите схему получения этой соли, которая могла бы быть использована на самом заводе.

5. Напишите формулу нитрилотриуксусной кислоты и уравнение ее реакции с комплексом В.

Решение

Из данных турбидиметрических определений видно, что на данном участке зависимость оптической плотности от концентрации линейна и описывается уравнением $D = 1,8C - 0,16$. Данные для исследуемого раствора показывают, что в пересчете на фосфат-ион содержание фосфора в нем составляет 0,45 моль/л.

Данные титрования позволяют установить концентрацию ионов железа:

$$C(\text{Fe}^{3+}) = V \cdot C(\text{к-ты}) / V(\text{аликвоты}) = 22,5 \cdot 0,1 / 15 = 0,15 \text{ моль/л.}$$

Следовательно, в состав фракции входил триполифосфатный комплекс железа, а исходной натриевой солью был триполифосфат натрия $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$.

Уравнения реакций:



Высокая устойчивость комплекса обусловлена образованием хелатных циклов. Учитывая, что комплекс образуется с соотношением металл:лиганд 1:1, а все координационные позиции один лиганд занять не сможет, комплекс должен быть полиядерным.



Реакция синтеза трифосфата натрия:



Нитрилотриуксусная кислота: $\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3$



Критерии оценивания

1. Определение концентрации фосфора (в пересчете на фосфат-ион) - 4 балла
2. Определение концентрации железа – 2 балла
3. Определение полифосфата – 3 балла.
4. Структурная формула полифосфата – 3 балла.
5. Реакция с гидроксидом железа и формула комплекса железа – по 1 баллу
6. Реакция с гидроксидом бария.-1 балл
7. Предположение о наличии хелатных циклов – 1 балл.
8. Предположение о полиядерности комплекса – 1 балл.
9. Формула нитрилотриуксусной кислоты – 1 балл.
10. Реакция нитрилотриуксусной кислоты с комплексом железа – 1 балл.

11. Реакция получения триполифосфата натрия – 1 балл.

4. «Неравновесное равновесие» (Скрипкин М.Ю.) (20 баллов)

В вакуумированный толстостенный вольфрамовый сосуд объемом 4,0 л поместили навеску 10 г карбоната магния и выдержали при заданной температуре в течение 3 суток. Определите, значение давления в ампуле, если ее выдерживали при 200 °С, 500 °С, 900 °С. Постройте график зависимости давления в ампуле от температуры. Опишите характер зависимости $P = f(T)$ на разных участках этого графика (линейный, параболический, экспоненциальный и т. д.), ответ аргументируйте. Оцените интервал температур, в котором меняется характер зависимости.

Для справки: константа равновесия и термодинамические характеристики реакции связаны соотношением $\Delta_r G^0 = -RT \ln K$, $\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S$. Стандартные энтальпии образования и стандартные энтропии веществ, а также значения насыпных плотностей приведены ниже в таблице.

	MgCO ₃	MgO	CO ₂
$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль	-1096,0	-601,5	-393,5
S^0_{298} , Дж/К·моль	65,1	27,1	213,7
ρ , г/см ³	3,04	3,58	

Решение



Определим равновесные давления углекислого газа

Для рассматриваемой реакции

$$\Delta_r H^0 = 101 \text{ кДж}, \Delta_r S^0 = 175,7 \text{ Дж/К}$$

Тогда

T, К	$\Delta_r G^0$, кДж	$\ln K$	P, атм	P (Менд-Клап), атм
473,15	17,87	-4,54	0,011	0,12
773,15	-34,84	5,42	225,9	1,9
1173,15	-105,12	10,78	48050,1	2,89

Таким образом, в двух случаях давление равновесное давление превышает таковое, рассчитанное по уравнению Менделеева-Клапейрона в предположении полного разложения карбоната магния – в этой области пар будет ненасыщенным.

На первом участке справедливым будет соотношение $P = A \exp(-B/T)$, а на втором – будет линейно зависеть от T .

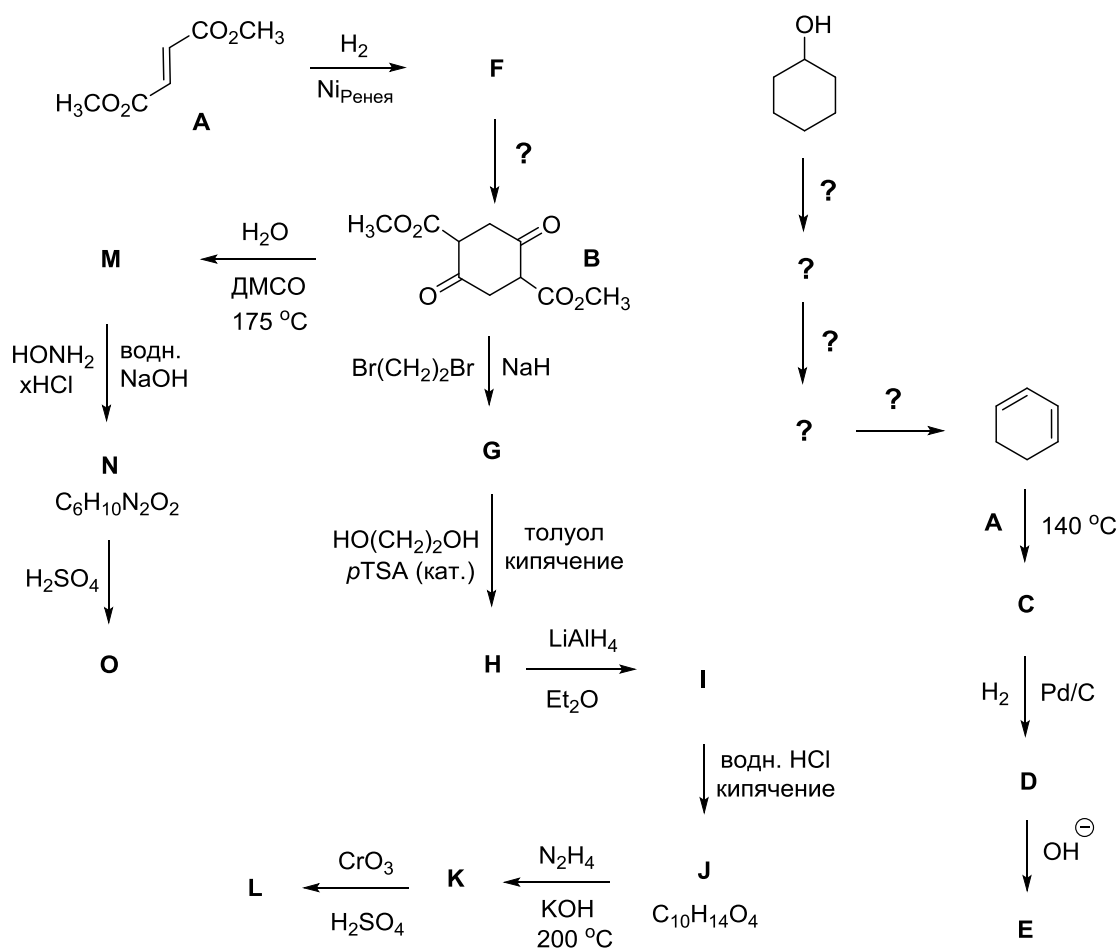
Критерии оценивания:

1. Расчет $\Delta_r H^0$ и $\Delta_r S^0$ – по 1 баллу – итого 2 балла
2. Расчет равновесного давления при трех температурах – по 2 балла – итого 6 баллов
3. Расчет давления ненасыщенного пара в предположении полного разложения карбоната – по 1 баллу – 3 балла
4. Сопоставление полученных данных – 3 балла
5. Описание вида графика – 4 балла
6. Попытка оценить точку (интервал) перехода (переход от одного вида зависимости к другому) – 2 балла

5. «Параллельный синтез изомеров»

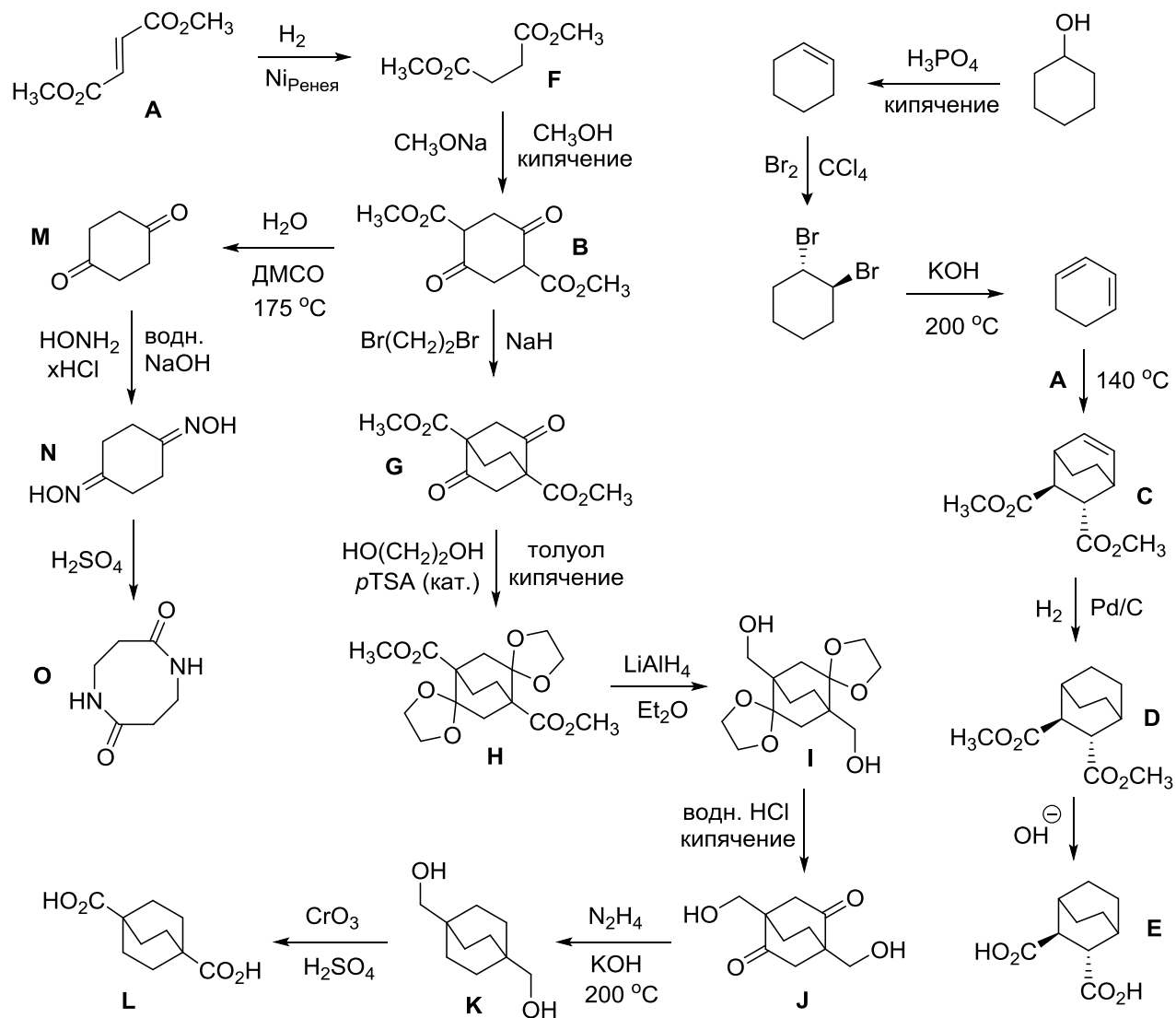
Из диметилового эфира фумаровой кислоты (**A**) можно получить два изомерных соединения (**E** и **L**), при этом молекула одного из них ахиральна, другое же получается в виде смеси оптических изомеров. Соединение **O**, получаемое из **B**, имеет цикл большего размера, ось симметрии второго порядка, перпендикулярную плоскости молекулы и является изомером соединения **N**.

1. Расшифруйте структуры, обозначенные на схеме буквами **C-O**.
2. Сколько и какие стереоизомеры есть у структуры **N**?
3. Предложите трехстадийный путь синтеза циклогексан-1,3-диена из циклогексанола.
4. Предложите условия и механизм превращения **F** в **B**.



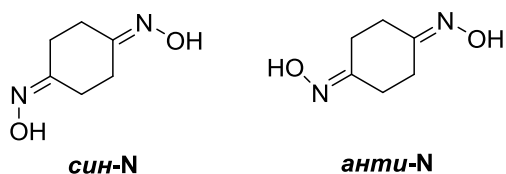
pTSA - *p*-толуолсульфоислота

Решение:

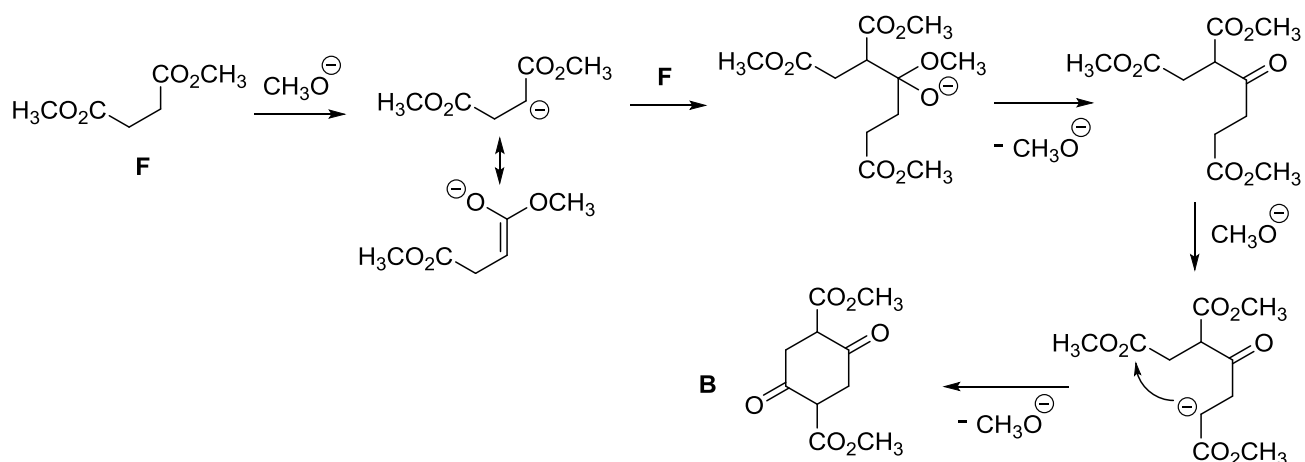


$p\text{TSA}$ - p -толуолсульфокислота

Структуре **N** соответствуют 2 стереоизомера (*син* и *анти*):



Механизм образования соединения **B** – двойная сложноэфирная конденсация диметилового эфира янтарной кислоты, протекающая на первой стадии как межмолекулярная реакция, а на второй – внутримолекулярно:



Критерии оценивания

По 1 баллу за структуры **C-O**, всего $1 \cdot 12 = 12$ баллов

За стереоизомеры структуры **N** 1 балл

По 1 баллу за каждую стадию синтеза циклогексан-1,3-диена из циклогексанола с указанием реагентов и условий (могут отличаться от представленных в решении), всего $1 \cdot 3 = 3$ балла

4 балла за правильный механизм превращения **F** в **B**.

Итого 20 баллов