

**Задания заключительного этапа Олимпиады школьников
Санкт-Петербургского государственного университета
2023/2024 учебного года по химии**

8 КЛАСС

Задание 1. «Параллельная Вселенная»

Представьте себе, что параллельно с нашей существует некоторая другая Вселенная, населенная аналогами людей – гоминоидами. В этой параллельной Вселенной квантовые числа имеют следующие значения:

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$l = 0, 1, 2, \dots n$$

$$m_l = -(l+1) \dots (l+1)$$

$$m_s = +1/2$$

Пользуясь символами химических элементов нашей Вселенной (т.е., считая, что элементы с одинаковым количеством электронов в нашей и параллельной Вселенных обозначаются одинаково):

- 1) постройте первые два периода периодической системы параллельного мира;
- 2) укажите, что пьют и чем умываются гоминоиды; лежат на чем они принимают солнечные ванны;
- 3) напишите уравнения реакций, соответствующих в нашем мире горению основного компонента природного газа в веществе, *порождающем кислоты*, и поглощению продуктов гидроксидом *каменного элемента*.

Решение

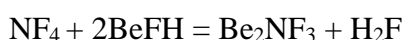
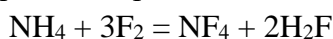
Нетрудно увидеть, что в параллельной Вселенной в первом периоде будет 3 элемента, во втором – 8 элементов, в третьем – 15 элементов.

Построим соответствующий фрагмент периодической таблицы

H					He					Li					
Be		B		C		N		O		F		Ne		Na	
Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	

Тогда аналогом воды будет соединение водорода со вторым с конца элементом второго периода (важно, что этому элементу должно не хватать двух электронов до заполнения электронного слоя) – H_2F , аналогом песка – соединение четвертого с начала элемента третьего периода (PF_2). Основной компонент природного газа – метан – будет заменен на NF_4 , гидроксид лития (каменного элемента) – на $BeFH$.

Уравнения реакций:



Система оценивания:

Построение двух периодов альтернативной периодической системы – 11 баллов

Определение аналогов воды и диоксида кремния – по 2 балла

Знание основного компонента природного газа и гидроксида каменного элемента в земных условиях – по 2 балла

Составление уравнений реакций в параллельной Вселенной – по 3 балла

Задание 2. «Масс-спектрометрия»

Одним из важнейших методов исследования качественного и количественного состава газовой фазы является масс-спектрометрия – метод, в котором регистрируются заряженные частицы, образующиеся в ходе эксперимента. В масс-спектре воздуха обнаружены пики различной интенсивности при перечисленных ниже значениях m/e (m – масса в атомных единицах массы, e – заряд частицы в единицах заряда электрона). Давление воздуха в масс-спектрометре составляло $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. Основные пики представлены ниже в таблице

m/e	14	16	17	18	20	28
Интенсивность	0.069	0.019	0.001	0.006	0.004	1.000
m/e	29	32	34	40	44	
Интенсивность	0.007	0.240	0.001	0.013	0.002	

А) Каким частицам можно приписать каждый из указанных пиков?

Б) как должны измениться относительные интенсивности пиков при анализе воздуха из промышленно развитых районов?

Решение

Нетрудно догадаться, что наиболее интенсивный пик должен соответствовать основному компоненту воздуха – азоту, точнее, его однократно ионизированному молекулярному ионы. Тогда к молекулярному кислороду можно отнести пик при $m/e = 32$, к углекислому газу – 44, к неону – 20, к водяному пару – 18.

m/e	14	16	17	18	20	28
Отнесение	0.069	0.019	0.001	H_2O^+	Ne^+	N_2^+
m/e	29	32	34	40	44	
Отнесение	0.007	O_2^+	0.001	Ar^+	CO_2^+	

При ионизации воздуха возможно образование не только однозарядных, но и двухзарядных молекулярных ионов. Это позволяет отнести пики при $m/e = 14$ и 16 к N_2^{2+} и O_2^{2+} , соответственно. Возможна и диссоциация исходной молекулы, например, распад молекулы воды на Н и ОН (для последнего $m/e = 17$).

m/e	14	16	17	18	20	28
Отнесение	N_2^{2+}	O_2^{2+}	OH^+	H_2O^+	Ne^+	N_2^+
m/e	29	32	34	40	44	
Отнесение	0.007	O_2^+	0.001	Ar^+	CO_2^+	

Наконец, возможно образование различных изотопологов. Так, пик при $m/e = 29$ можно отнести к $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$, а при 34 – к $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$.

В промышленно развитых районах в воздухе должно быть повышено содержание углекислого газа (возрастет интенсивность пика с $m/e = 44$), а также появится пик, соответствующий диоксиду азота ($m/e = 46$).

Система оценивания:

Отнесение первых 6 пиков – по 1,5 балла за каждый, всего 9 баллов

Учет двоекратно ионизированных частиц и изотопологов – по 2,5 балла за каждый, всего 12,5 баллов

Указание на изменение состава воздуха в промышленно развитых районах – 3,5 балла

Задание 3

Предложите последовательность превращений, сопровождающихся следующими изменениями окраски: красный(I) – желтый(I) – серо-зеленый – травянисто-зеленый – оранжевый – синий – фиолетовый – голубой – желтый(II) – красный(II). Все окрашенные вещества содержат один и тот же элемент. Превращения осуществляются в одну стадию. Запишите уравнения соответствующих реакций. Для последнего соединения приведите структурную формулу.

Решение:

Один из возможных ответов: $\text{CrO}_3 - \text{K}_2\text{CrO}_4 - [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 - \text{K}[\text{Cr}(\text{OH})_4] - \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{CrO}_5 - \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{CrSO}_4 - \text{Cr}(\text{OH})_2 - \text{Cr}_2(\text{Ac})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Разбалловка: за каждое уравнение реакции по 2,5 балла (в случае неверных коэффициентов – 1,5 балла). Структурная формула конечного вещества – 2,5 балла

Задание 4. «Гость из космоса»

Бинарное соединение **X** золотистого цвета образует минерал, встречающийся преимущественно в метеоритах. Вещество **X** обладает большой твердостью и используется для нанесения покрытий на различные металлические изделия. Массовое отношение элементов в **X** составляет 3.49. **X** можно получить взаимодействием жидкости **Y**, дымящейся на воздухе и газа **A**, хорошо растворимого в воде. При реакции **A** с газообразным хлороводородом образуется кристаллический продукт с массовой долей хлора 66.4%. Жидкость **Y** также реагирует с хлороводородом, образуя темно-синее вещество с массовой долей хлора 82.0%.

1. Определите формулу вещества **X**.
2. Запишите реакцию образования **X** из **A** и **B**.
3. Почему данный минерал образуется в условиях космоса? Что мешает ему формироваться на Земле?

Решение

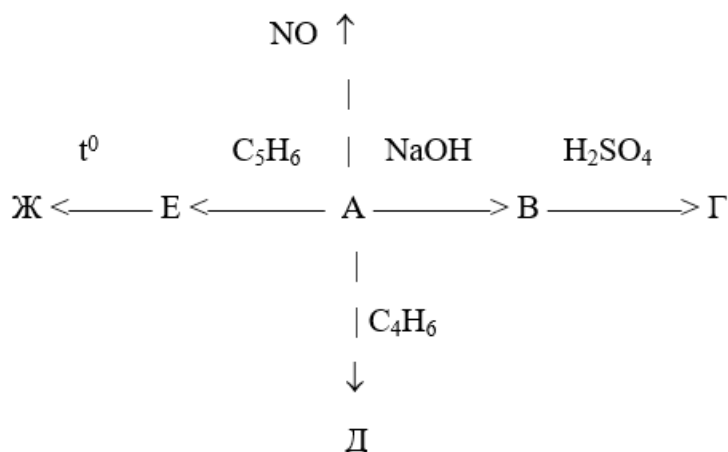
1. TiN – **7 баллов**
2. $\text{TiCl}_4 + \text{NH}_3 = \text{TiN} + \text{HCl} + \text{Cl}_2$ - **10 баллов**
3. Наличие кислорода – **8 баллов**

Итого 25 баллов

9 КЛАСС

Задание 1. «Жидкость = газ + твердое вещество»

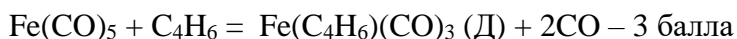
Жидкое при стандартных условиях вещество А, легко разлагающееся при нагревании на твердое вещество Б и газ В, обладает рядом интересных свойств, некоторые из которых приведены ниже в виде схемы:

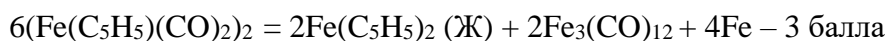


1. Расшифруйте схему, если известно, что при разложении 3,5 г вещества А получается 2,0 л газа (н.у.)
2. Предложите метод синтеза вещества А. Где оно может быть использовано? Какова природа связи в этом соединении? Можете ли Вы привести пример, где такой тип связи играет резко отрицательную роль?
3. Вещество Г содержит гидридный водород. Объясните, почему оно является довольно сильной кислотой.
4. Вещество Ж является представителем одного из необычных классов химических соединений. Какого? Как оно было синтезировано впервые? Какие еще представители этого класса веществ Вам известны?

Решение и разбалловка

Легкое разложение вещества А на твердое вещество и газ, а также весьма своеобразные свойства указывают на то, что данное вещество, скорее всего, карбонил какого-то металла. Жидкими при нормальных условиях являются только два из них – $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Расчет показывает, что исходное вещество – $\text{Fe}(\text{CO})_5$. – 3 балла





При определении состава веществ следует пользоваться “правилом 18 электронов” и учесть, что на образование связи CO предоставляет 2 электрона, NO – 3 электрона, C_4H_6 – 4 электрона, C_5H_5 – 5 электронов.

2. Карбонил железа может быть получен прямым синтезом : $\text{Fe} + 5\text{CO} = \text{Fe}(\text{CO})_5$ (при повышенных температуре и давлении). Связь в этом соединении очень прочна вследствие своеобразного механизма ее образования: происходит как акцептирование неподеленной электронной пары углерода на вакантные орбитали железа. так и акцептирование электронной плотности с заполненных 3d-орбиталей центрального атома на низколежащую разрыхляющую молекулярную орбиталь CO (дативное взаимодействие). Именно образованием такого прочного комплекса объясняется сильное отравляющее действие на людей угарного газа. – 2 балла

3. Довольно сильные кислотные свойства соединения $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ объясняются высокой стабильностью аниона $\text{HFe}(\text{CO})_4^-$ (18-электронное окружение центрального атома). – 3 балла

4. Вещество Ж – дициклопентадиенил железа (ферроцен) – представитель так называемых “сэндвичевых” соединений. Оно было получено по реакции: $\text{FeCl}_2 + 2\text{C}_5\text{H}_5\text{Na} = \text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 + 2\text{NaCl}$. Другие представители этого класса – $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_7\text{H}_7)$ и т.п. – 2 балла

Задание 2

При взаимодействии фиолетовых паров с избытком желто-зеленого газа в закрытом сосуде при комнатной температуре на стенках сосуда образуются ярко-желтые кристаллы бинарного соединения **А**, содержащего элементы только одной группы Периодической системы. Массовая доля одного из элементов в соединении **А** составляет 54.4%. При нагревании соединения **А** до 70°C масса навески уменьшается на 30.4% и образуется темно-красный расплав соединения **Б**, обладающий заметной электропроводностью. При добавлении в расплав соединения **Б** безводного хлорида калия или безводного трихлорида алюминия электропроводность расплава существенно возрастает.

Соединения **А** и **Б** очень реакционноспособны, они разлагаются водой, активно реагируют с металлами, неметаллами, кислотами, основаниями и органическими соединениями.

Вопросы:

1. Определите химические формулы соединений **А** и **Б**, укажите способы их получения.
2. Напишите реакции соединений **А** и **Б** с фосфором, железом, горячей водой, раствором щелочи и с твердым хлоридом калия.
3. Поясните, какие процессы приводят к появлению электропроводности расплава соединения **Б** и к её существенному увеличению при добавлении к расплаву безводного хлорида калия и безводного хлорида алюминия. Приведите уравнения соответствующих реакций.

Решение с разбалловкой

1. Фиолетовые пары – иод I_2 (**1 балл**), желто-зеленый газ – хлор Cl_2 (**1 балл**). В избытке хлора образуется высший хлорид иода – трихлорид (Проверка: массовая доля иода составляет $127 \cdot 100 / (3 \cdot 35.5 + 127) = 54.4 \%$ (**1 балл**)). Соединение **А** – это ICl_3 (или I_2Cl_6) (**2 балла**). Потеря 30.4% массы $0.304 \cdot 233.5 = 71$ отвечает потере Cl_2 (**1 балл**). Соединение **Б** – это монохлорид иода ICl (**2 балла**).
В связи с неустойчивостью ICl_3 при нагревании его следует получать по реакции иода с жидким хлором при $-78^\circ C$ с последующим низкотемпературным испарением Cl_2 (**1 балл**). Монохлорид иода ICl можно получить взаимодействием стехиометрических количеств иода и хлора при комнатной температуре (**1 балл**).
2. Уравнения реакций:
 $5 ICl_3 + 3 P = 3 PCl_5 + 2.5 I_2$ (**1 балл**)
 $5 ICl + P = PCl_5 + 2.5 I_2$ (**1 балл**)
 $ICl_3 + Fe = FeCl_3 + 0.5 I_2$ (**1 балл**)
 $3 ICl + Fe = FeCl_3 + 1.5 I_2$ (**1 балл**)
 $5 ICl_3 + 9 H_2O (гор) = 15 HCl + 3 HIO_3 + I_2$. (**1 балл**)
 $5 ICl + 3 H_2O (гор) = 5 HCl + HIO_3 + 2 I_2$. (**1 балл**)
 $3 ICl_3 + 12 NaOH (p-p) = 2 NaIO_3 + NaI + 9 NaCl + 6 H_2O$ (**1 балл**)
 $3 ICl + 6 NaOH (p-p) = NaIO_3 + 2 NaI + 3 NaCl + 3 H_2O$ (**1 балл**)
 $ICl_3 + KCl(тв) = K[ICl_4]$. (**1 балл**)
 $ICl + KCl(тв) = K[ICl_2]$. (**1 балл**).
3. Электропроводность расплава ICl обусловлена его автоионизацией в расплаве (**1 балл**). Уравнение процесса автоионизации: $3 ICl = I_2Cl^+ + ICl_2^-$ (**1 балл**).
При добавлении хлорида калия и хлорида алюминия увеличивается количество носителей заряда (смещение равновесия процесса автоионизации) (**1 балл**).
 $ICl + KCl(тв) = K^+ + [ICl_2]^-$. (**1 балл**).
 $2 ICl + AlCl_3(тв) = [I_2Cl]^+ + [AlCl_4]^-$. (**1 балл**).

Задание 3. «Стиральный порошок»

В состав стирального порошка «Ариэль» входят следующие важнейшие компоненты: кальцинированная сода, силикат натрия, триполифосфат натрия, додецилсульфат натрия, перборат натрия, протеаза, липаза, амилаза, гераниол, оптические азурены, карбоксиметилцеллюлоза, амид лауриновой кислоты. Укажите назначение каждого из этих веществ. Каков механизм их действия? Приведите уравнения соответствующих реакций.

Решение

Кальцинированная сода и силикат натрия при гидролизе создают щелочную среду, что способствует расщеплению (гидролизу) многих органических веществ (*1 балл за объяснение, по 2 балла за уравнения гидролиза солей + 2 балла за уравнение гидролиза жира*)

Триполифосфат натрия за счет образования хелатных комплексов связывает соли жесткости, а также удаляет пятна ржавчины и т.п. (1 балл за объяснение, 2 балла за уравнение реакции)

Додецилсульфат натрия – типичное поверхностно-активное вещество, удаляет с поверхности органические загрязнения (1 балл).

Перборат натрия – окислитель, источник «активного кислорода», окисляет загрязнения, отбеливает ткань. Активируется на свету! (1 балл за объяснение, уравнение реакции – 2 балла)

Протеаза, липаза, амилаза – ферменты, биологические катализаторы разложения органических веществ (белков, жиров и углеводов, соответственно). – 3 балла

Оптические азурены – оптические отбеливатели, флюоресцирующие вещества, создающие иллюзию белизны. – 2 балла

Гераниол – ароматическая отдушка. – 2 балла

Карбоксиметилцеллюлоза образует пленку на поверхности ткани, препятствующую дальнейшему осаждению грязи. – 2 балла

Амиды жирных кислот – стабилизаторы пены – 2 балла

Задание 4. «Газовые смеси»

Химик Виталий чрезвычайно воодушевился статьёй о том, как в Новочеркасске в 1952 году советские инженеры запустили производство по получению органических соединений методом Фишера-Тропша, сырьём для которого служил уголь Донецкого бассейна. Решив повторить подвиг отцов-основателей, он собрал в своей лаборатории две мощные установки для работы с синтез-газом.

Загрузив в аппараты объемом по 10 литров синтез-газ, он добавил в первый сосуд в виде катализатора никель на оксиде магния, а во второй – триоксид дихрома; таким образом, первая установка была предназначена для синтеза метана (и воды как побочного продукта), а вторая – для синтеза метанола. В оба аппарата было загружено по 1500 моль угарного газа, во второй аппарат был также добавлен аргон. При выходе аппаратов на проектную мощность в них было достигнуто давление 1,5 МПа и температура 600 К. Количество метанола, синтезированного во втором аппарате, оказалось равно суммарному количеству метана и воды, полученных на первой установке. Также известно, что количество водорода, введенного во вторую установку, равно сумме начального количества водорода в первом аппарате и аргона во втором.

Затем экспериментатор соединил оба аппарата с 20-литровым сосудом (объемами соединительных трубок можно пренебречь). По прошествии некоторого времени система пришла в состояние равновесия, в котором при температуре 720 К общее давление составило 0,96 МПа. При этом количество вещества метанола не изменилось по сравнению с тем, что было до соединения емкостей.

Измерив концентрацию метана и проведя расчёты, Виталий выяснил, что объёмная доля метана при установившемся равновесии равна 5,746%

Помогите Виталию найти парциальные давления водорода:

- 1) В каждом из аппаратов до их соединения с двадцатилитровым сосудом.
- 2) В системе, получившейся в результате соединения трёх сосудов, после установления в ней равновесия.

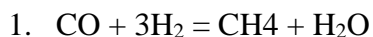
Объёмом введённого катализатора и расширением стенок сосудов при нагревании пренебречь. Все реакции считать равновесными!

Решение

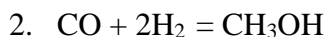
Мысленно нашу задачу можно разделить на 2 этапа: до и после соединения сосудов. Рассмотрим их по очереди:

- 1) Пусть начальное количество водорода, загруженного в первую установку, равно x моль, а аргона во вторую – z моль. Тогда $n(\text{H}_2 \text{ во втором нач}) = x+z$. И пусть количество метана, получившегося в первом аппарате, равно k , а метанола во втором – m

Напишем реакции в аппаратах, сопровождая их табличкой было/прореаговало/остаток:



1500	x	0	0
k	$3k$	k	k
$1500-k$	$x-3k$	k	k



1500	$x+z$	0
m	$2m$	m
$1500-m$	$x+z-2m$	m

Теперь можем посчитать суммарное число моль всех веществ в каждом из аппаратов при указанных условиях, используя уравнение Менделеева-Клапейрона: $pV = nRT$

$$1,5 \cdot 10^6 \cdot 10 = n \cdot 8,314 \cdot 600, \text{ а значит } n = 3006,9762 \text{ моль}$$

В первом аппарате теперь содержатся CO , H_2 , CH_4 и H_2O , а во втором – CO , Ar , H_2 , CH_3OH .

Получаем два уравнения на конечные условия (исходя из суммарного количества вещества – суммы всех последних значений в строке “остаток”, не забывая $+z$ от аргона для второго аппарата):

$$1500 + x - 2k = 3006,9762 \quad (1)$$

$$1500 + x + 2z - 4k = 3006,9762 \quad (2)$$

Очевидно, что эти уравнения линейно зависимы, а значит вырождаются в одно. Вычтем первое уравнение из второго:

$$2z - 2k = 0$$

$$k = z, \text{ его и оставим для системы} \quad (3)$$

$n_2(\text{CH}_4) = n_2(\text{H}_2\text{O}) = k$, а количество метанола, синтезированного во втором аппарате, равно суммарному количеству метана и воды, полученных на первой установке, значит

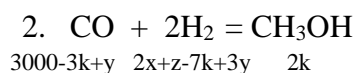
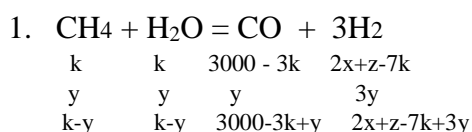
$$m = k + k = 2k \quad (4)$$

2) Сосуды соединили. Посчитаем суммарное количество вещества при заданных условиях по Менделееву-Клапейрону:

$$1,5 \cdot 10^6 \cdot 10 = n \cdot 8,314 \cdot 600, \text{ а значит } n = 6414,8825 \text{ моль}$$

Заметим, что $6414,8825 > 2 \cdot 3006,9762$. Судя по коэффициентам реакций, это означает, что увеличилось количество водорода. Т.к. количество метанола осталось неизменным, то удобно будет записать первое равновесие (с метаном) в обратном направлении.

Распишем табличку было/прореагировало/остаток. Не забудем учесть то, количество метанола не изменилось, а значит нас из второго (с метанолом) равновесия будет интересовать только последняя строчка, отображающая равновесие. Также равновесие, очевидно, будет предполагать, что в обоих “остатках” будет наличествовать равное количество метана и воды, т.к. они теперь находятся в одном сосуде, а их начальное количество в общем сосуде будет определяться суммой количеств веществ в двух сосудах по отдельности до их соединения:



$$\varphi(\text{CH}_4) = 0,05746 \Rightarrow n(\text{CH}_4) = k-y = 368,5991 - \text{первое уравнение системы} \quad (5)$$

Второе уравнение возьмём из общего числа молей всех веществ, равному сумме значений строки “остаток” (помним, что угарный газ и водород дважды считать не нужно):

$$3000 - 6k + 2y + 2x + 2z = 6414,8825 \quad (6)$$

Неизвестных всё ещё три, а уравнений два. Где взять третье? Возьмём одно из тех, которые вводились на суммарное количество вещества на первом этапе задачи (с учётом того, что $z = k$, эти два уравнения суть одно).

Тогда получаем ИТОГОВУЮ СИСТЕМУ:

$$k - y = 368,5991$$

$$3000 - 4k + 2y + 2x = 6414,8825$$

$$1500 + x - 2k = 3006,9762$$

Решая данную систему, получаем: (7)

$$x = 2645,1045$$

$$y = 200,4651$$

$$k = 569,0642 (= z)$$

И тогда:

$$n(\text{H}_2 \text{ в первом “до”}) = x - 3k = 937,9119$$

$$n(\text{H}_2 \text{ во втором “до”}) = x + z - 4k = 937,9119$$

$$n(\text{H}_2 \text{ в системе "после"}) = 2x + z - 7k + 3y = 2477,2191$$

Парциальные давления находим по Менделееву-Клапейрону ($p = nRT/V$, не забудем, что "до" и "после" температура и объёмы разные):

$$p(\text{H}_2 \text{ в первом "до"}) = 0,4678 \text{ (МПа)}, p(\text{H}_2 \text{ во втором "до"}) = 0,4678 \text{ (МПа)} \quad (8)$$

$$p(\text{H}_2 \text{ в системе "после"}) = 0,3707 \text{ (МПа)} \quad (9)$$

Разбалловка (на 25):

1. Расчёт общего количества вещества на обоих этапах - по 1 баллу (всего 2)
2. Получение уравнений (1), (2) и (6) - по 2 балла за каждое (всего 6)
3. Получение любым способом условий (3) и (4) - по 1 баллу (всего 2)
4. Уравнение (5) - 1,5 балла
5. Составление и решение в любом виде системы (7) - 7,5 баллов
6. Нахождение парциальных давлений - по 2 балла за каждое (всего 6)

10 КЛАСС

Задание 1. «Химик-синтетик»

В распоряжении Юного химика имеется следующий набор веществ: карбид *сладкого элемента* (низкотемпературная модификация), *купоросное масло*, *универсальный растворитель*, *селитряная водка*, *азурит*, *морская кислота*, *сулема*, *каустический поташ*, *хлорид кипрского элемента*. Покажите, как, используя только эти вещества и продукты их взаимодействия между собой, получить не менее 15 неорганических и 15 органических соединений. Все соединения должны быть выделены в виде индивидуальных веществ. Приведите уравнения соответствующих реакций и условия их протекания.

Система оценивания:

За первые 10 неорганических и 10 органических веществ – по 0,5 балла

За последние 5 неорганических и 5 органических веществ – по 1,5 балла

При отсутствии уравнения реакции (или неправильном уравнении) вещества не засчитываются.

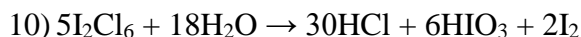
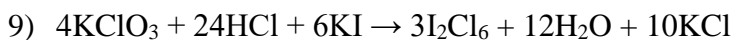
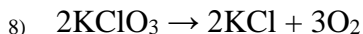
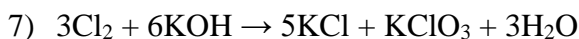
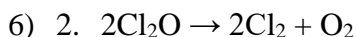
Неправильные коэффициенты в уравнениях реакций или отсутствие указаний на условия протекания – баллы за соответствующий этап уменьшаются в 2 раза

Задание 2. «Подобное с подобным»

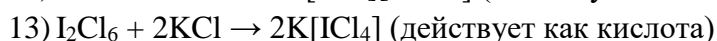
Желто-бурый газ А при нагревании со взрывом разлагается на газообразные простые вещества Б и В, при этом плотность газа Б при н.у. составляет 3,17 г/л. Вещество Б полностью поглощается при пропускании через горячий раствор щелочи, при этом объем газовой смеси увеличивается в полтора раза (объем приведен к одним и тем же условиям). Образующийся продукт Г в присутствии катализатора – диоксида марганца экзотермически разлагается на вещества В и Д. При взаимодействии холодного раствора вещества Г в соляной кислоте с иодидом калия образуется желтый осадок Е легко гидролизующийся до с образованием темно-коричневого раствора. Известно, что Е представляет собой интергаллоген в виде димера, в котором массовая доля элемента образующего газ Б составляет 45.596%.

- 1) Определите вещества А – Е;
- 2) Напишите уравнения упомянутых в задаче реакций;
- 3) Назовите вещество Е по номенклатуре. Что Вы можете сказать о кислотно-основных свойствах по Льюису вещества Е? Ответ поясните и проиллюстрируйте соответствующими уравнениями реакций.
- 4) *Решение:*
- 5) 1. Взаимодействие с раствором щелочи, образование экзотермически разлагающейся соли позволяют прийти к заключению, что вещество Б – хлор. Также вещество Б подтверждается расчетом молярной массы: $M = \rho \cdot V_m$ (при н.у.), $M = 71$, что соответствует молекулярному хлору. Исходя из объемного соотношения веществ Б и В легко увидеть, что А – Cl_2O , тогда В – кислород. Тогда Г – хлорат щелочного металла, а Д – его хлорид. Рассчитаем формулу интергаллогена, в реакции имеются только 2 галогена Cl и I, значит формула I_xCl_y , согласно массовым долям найдем простейшую формулу: $\omega(I)/Ar(I)$:

$\omega(\text{Cl})/\text{Ar}(\text{Cl})$, получается 1:3, тогда формула ICl_3 , однако в условии сказано, что E – димер, значит $\text{E} = \text{I}_2\text{Cl}_6$.



11) 3. Гексахлорид диiodа обладает окислительно-восстановительной двойственностью, т.к. может выступать и в качестве донора хлорид-иона, и в качестве акцептора такового:



Критерии оценивания:

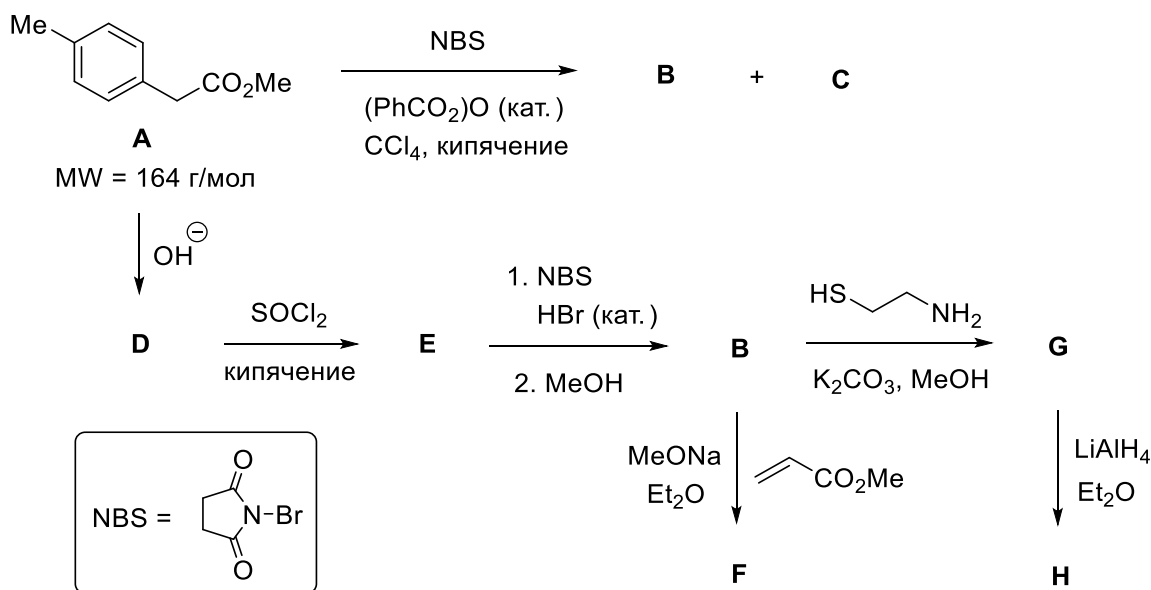
Определение веществ А-Е – 1 балл за каждое (6 баллов)

За правильно написанные уравнения реакций (1-7) – 2 балла за каждую ($7 \cdot 2 = 14$ баллов).

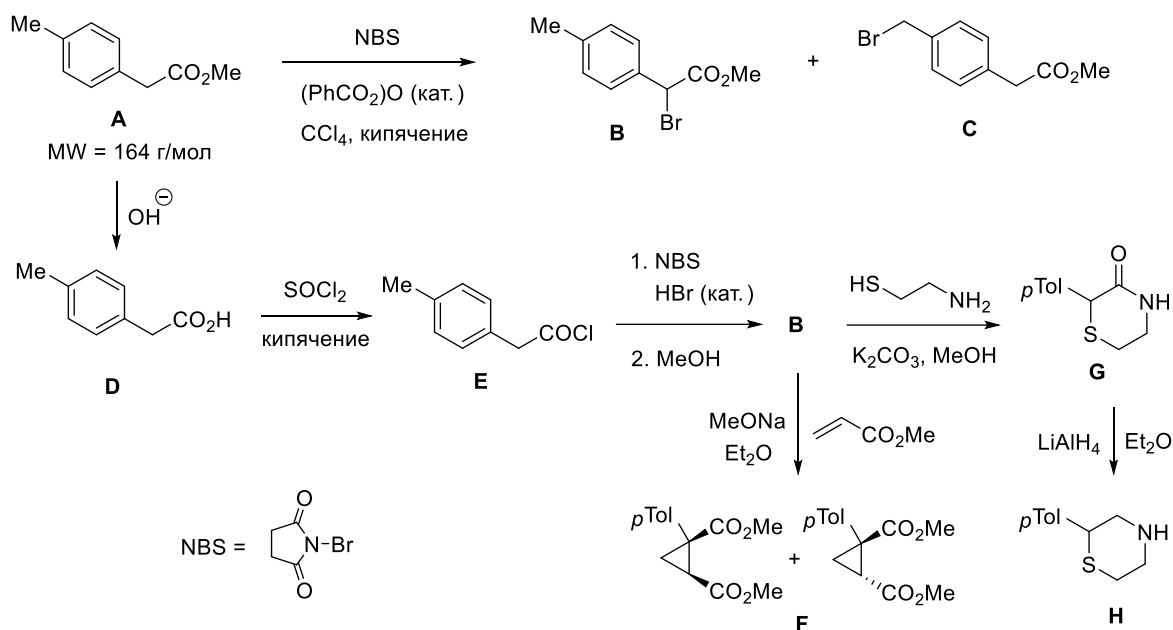
Задание 3

При бромировании соединения **A** *N*-бромсукцинимидом в присутствии перекиси была получена смесь целевого вещества **B** и изомера **C**. Для получения **B** воспользовались альтернативным методом (через промежуточные соединения **D** и **E**). Вещество **B** использовали в синтезе соединения **F** (в виде смеси двух диастереомеров; мол. вес на 5 ед. больше, чем у **B**) и соединения **H** (мол. вес на 50 ед. меньше, чем у **B**).

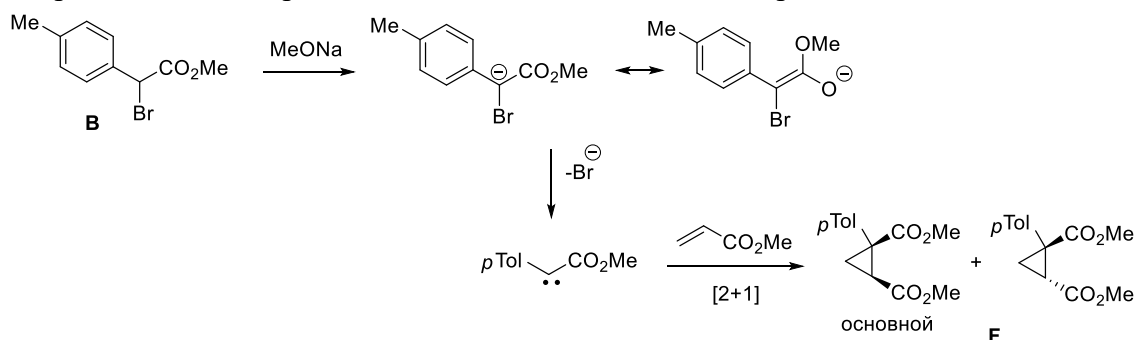
1. Расшифруйте структуры, обозначенные на схеме буквами **B-H**.
2. Изобразите диастереоизомеры для структуры **F**.
3. Предложите механизм образования **F**.



Решение:



Механизм образования соединения **F**: генерация карбена из бромида **B** под действием основания в результате последовательного отщепления протона и бромид-аниона; [2+1]-циклоприсоединение карбена к двойной связи C=C метилакрилата.



Задание 4. «Универсальный антидот»

В медицине антидотами называют вещества, которые способны нейтрализовать или приостановить действие яда в организме человека. Известно, что вещество **X** проявляет себя как тридентатный лиганд, содержит серу, углерод (19,14 %), водород (4,28 %), кислород (25,49 %), относится к универсальному типу антидотов (противоядий) и не обладает высокой токсичностью. Это соединение часто используется при отравлениях солями тяжелых металлов, и хлорированными углеводородами, а также при лечении болезни Вильсона-Коновалова, которая заключается нарушении обмена ионов меди за счет их накопления в подкорковых ядрах головного мозга.

Задания:

1. О каком веществе идет речь? Напишите структурную формулу соединения и назовите его.
2. Предложите метод синтеза вышеуказанного вещества из глицерина и других неорганических реагентов.
3. Напишите примеры уравнений реакций (не менее двух), определяющих возможность использовать данное вещество в качестве антидота (если в результате реакции может образоваться несколько изомерных продуктов, приведите их все).

4. Какие антидоты, нейтрализующие действие цианид-ионов Вам известны? Какие из них будут нетоксичны для организма человека? Приведите реакции, позволяющие нейтрализовать токсическое действие цианида при попадании его в организм (укажите как минимум два примера с разными антидотами).

5. Какие еще вещества, применяемые в качестве антидотов при отравлении тяжелыми металлами, Вам известны? Приведите уравнения соответствующих реакций (не менее двух).

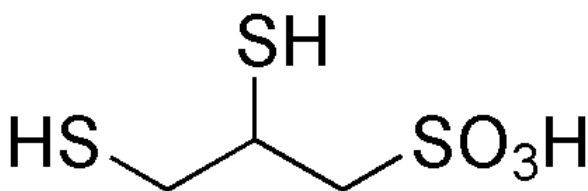
Решение:

1. Найдем соотношение индексов из формулы: $\omega = A \cdot n / M$.

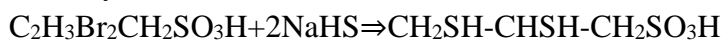
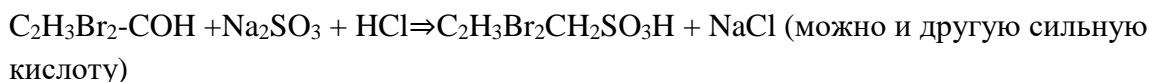
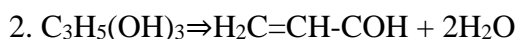
$$n(C):n(H):n(O):n(S) = \omega(C)/A(C) : \omega(H)/w(H) : \omega(O)/A(O) : \omega(S)/A(S)$$

$$0,1914/12,01 : 0,0428/1,01 : 0,2549/15,99 : 0,5109/32,06$$

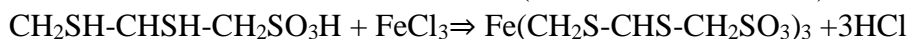
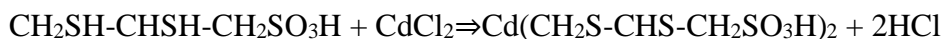
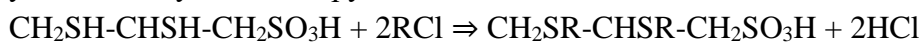
0,0159 : 0,0428 : 0,0159 : 0,0159, разделим все на 0,0159, получаем 1 : 2,7 : 1 : 1, домножим на 3, в итоге будет 3:8:3:3, запишем $C_3H_8O_3S_3$ и составим для структурную формулу. Возможно 2 изомера, однако окончательный выбор можно сделать после исходя из подсказки, что синтез проводится из глицерина.

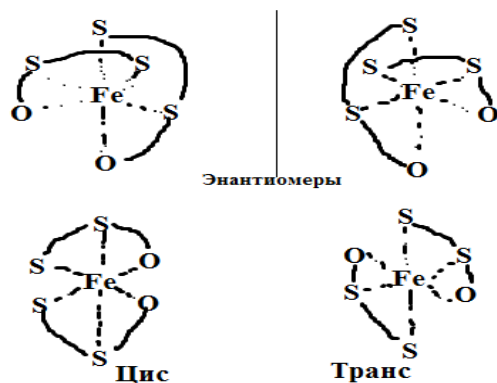


Унитиол. 2,3-меркапто-1-пропансульфоновая кислота.

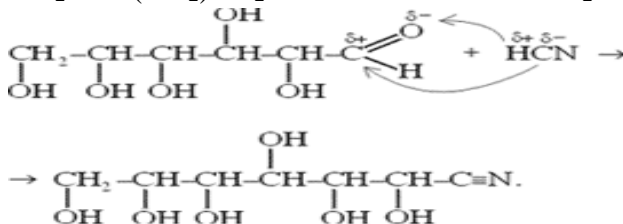
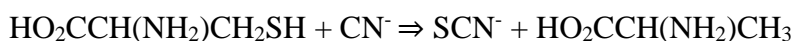
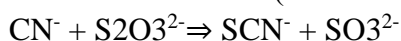


3. В случае взаимодействия с металлами образуются хелатные комплексы, в случае взаимодействия с хлорорганикой происходит алкилирование серы за счет образования устойчивой уходящей группы.

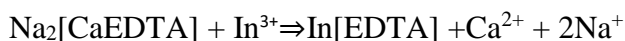
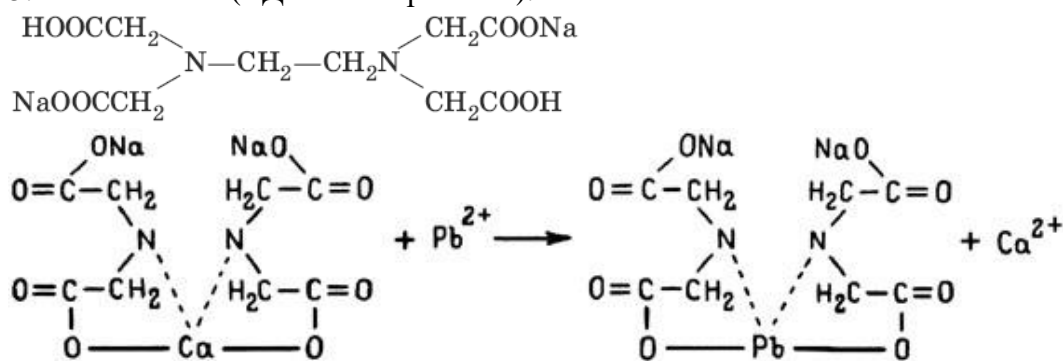




4. Меркаптаны, цистеин (нетоксичен), тиосульфат натрия (нетоксичный), тиосульфаны, метиленовый синий (нетоксичный), глюкоза (нетоксичный).



5. Комплексоны (ЭДТА или трилон Б).



Критерии оценивания:

За вывод формулы с указанием структуры (с подтвержденными расчетами) – 4 балла,

За правильную методику синтеза – 4 балла,

В заданиях 3,4,5 за каждое уравнение реакции – 2 балла, должно быть минимум 2 уравнения для каждого задания. Всего 6 уравнений, $2 \cdot 6 = 12$ баллов).

Итого 20 баллов.

Задание 5. «Превращения горного духа»

Нерастворимый в воде черный оксид **А** с массовой долей металла 73.44% сплавили на воздухе со щелочью и получили продукт **Б**, который растворили в соляной кислоте. При

этом образовался розовый раствор соли **В**, приобретающий синюю окраску при добавлении ацетона, и выделился газ с плотностью по воздуху 2.45. При пропускании этого газа через раствор иодида калия раствор сначала становится желто-коричневым, а затем – бесцветным. Обработкой раствора **В** нитритом натрия и уксусной кислотой получают вещество **Г**, которое используется как реагент для качественного обнаружения ионов калия. При действии на раствор соли **В** раствором щелочи образуется темно-синий осадок, розовеющий со временем, который при растворении в водном аммиаке окисляется на воздухе до вещества **Д**. Если на этот продукт подействовать небольшим количеством разбавленной соляной кислоты, а затем избытком щелочи, то образуется темно-коричневое нерастворимое в воде вещество **Е**, разлагающееся на свету.

Задания:

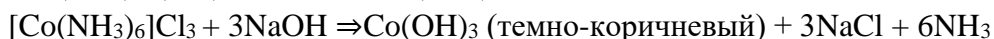
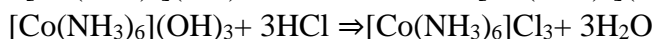
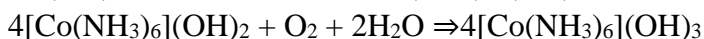
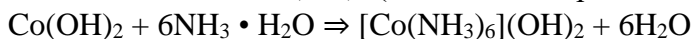
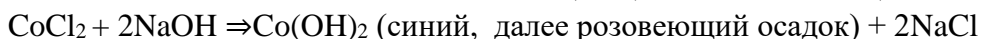
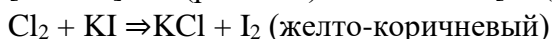
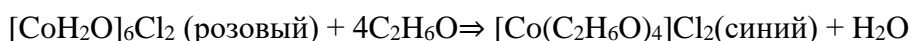
- 1) Определите вещества А-Е. Напишите уравнения всех упомянутых в задаче реакций.
- 2) Почему при добавлении ацетона окраска раствора соли **В** меняется именно с розовой на синюю, а не наоборот? Как это связано с пространственным строением соответствующих частиц?
- 3) Каково пространственное строение вещества **Г** (если есть изомеры, укажите их все)?

Решение:

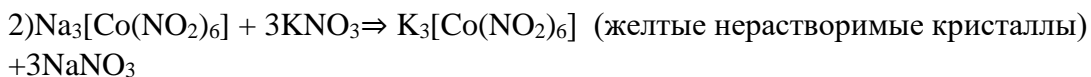
Исходя из данных можно посчитать предположительную молярную массу перебирая разные n из формулы $\omega = n \cdot Ar / M$, $M = Ar \cdot n / \omega$. Черные оксиды нерастворимые в воде это некоторые оксиды переходных металлов. Это могут быть оксиды железа, кобальта никеля или меди. Розовый окраску раствора может иметь только ион кобальта, поэтому А - оксид кобальта. При подборе n получаем массу 241, значит формула оксида - Co_3O_4 .



Кислота, в которой растворили продукт Б - соляная, так как выделившийся газ - хлор, так как можно посчитать его молярную массу $M = 29 \cdot 2.228 = 71$.



А – Co_3O_4 ; Б – $NaCoO_2$; В – $CoCl_2$; Г – $Na_3[Co(NO_2)_6]$; Д – $[Co(NH_3)_6](OH)_3$; Е – $Co(OH)_3$



3) $Na_3[Co(NO_2)_6]$ - октаэдрическая структура, координация лиганда происходит через атом азота. Изомеров нет.

Критерии оценивания:

Определение вещества А с подтвержденными расчетами – 2 балла

Вещества Б-Е по 1 баллу ($1 \cdot 5 = 5$ баллов)

Правильное уравнение реакцию по 1 баллу ($1 \cdot 11 = 11$ баллов).

Задание 2 и 3 по 1 баллу.

Итого 20 баллов.

11 КЛАСС

Задание 1. «Быть донором – почетно!»

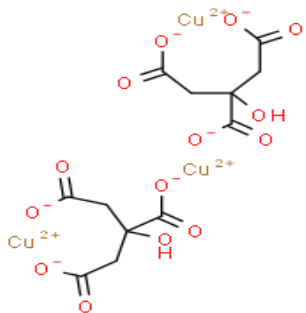
Безводная соль **X** трехосновной органической кислоты **A**, в которой массовые доли углерода и водорода составляют 37,5% и 4,17%, используется в пищевой промышленности в качестве консерванта, а в медицине как антикоагулянт для аппаратного забора тромбоцитарной массы у доноров. Известно, что раствор соли **X** можно оттитровать соляной кислотой с добавлением диэтилового эфира и индикатора метилоранжа. На титрование 0,1032 г соли **X** расходуется 12,0 мл 0,1н кислоты. Кислота **A** может взаимодействовать как с этанолом, так и ацетилхлоридом, образуя соединения **B** и **B** соответственно. Также **A** реагирует с оксидом меди(II) с образованием соединения **Г синего цвета**.

Задания:

1. Укажите формулу и название вещества **X** (ответ подтвердите расчетами), **A-Г**. Для вещества **Г** изобразите структурную формулу.
 2. Напишите уравнения всех упомянутых реакций.
 3. Объясните, почему для титрования **X** используется диэтиловый эфир и метилоранж? Как при этом фиксируется конечная точка титрования?
 4. Рассчитайте, сколько всего нужно взять (в граммах) дигидрата соли **X** для приготовления антикоагулянта по 500 мл с массовой долей 3,2% ($\rho = 1,0014$ г/мл) для троих доноров?
 5. Объясните, пригоден ли вышеупомянутый раствор соли **X** для непосредственного вливания в кровоток человека, используя следующие данные: $\text{pH}_{(\text{крови человека})} = 7,4-7,5$; константы диссоциации кислоты **A** равны:
 $K_1 = 1,3 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 5,8 \cdot 10^{-4}$, $K_3 = 2,4 \cdot 10^{-6}$, $K_w = 10^{-14}$.
- Если нет, то предложите, какие вещества можно добавить для достижения полной биологической совместимости?

Решение:

1. Исходя из данных, можно найти молярную массу $M(X) = m(X)/n(X)$.
Запишем схематично уравнение: $C_xH_y(\text{COO})_3M + 3\text{HCl} = C_xH_y(\text{COOH})_3 + 3\text{MCl}$;
 $n(\text{HCl}) = 0,1 \cdot 12 \cdot 10^{-3} = 1,2 \cdot 10^{-3}$ моль; $n(X) = 4 \cdot 10^{-4}$ (согласно уравнению реакции); $M(X) = 0,1032 / 4 \cdot 10^{-4} = 258$ г/моль. Предположим, что соль **X** растворимая, т.е. металл должен быть щелочной или щелочноземельный. Допустим это натрий, то $M(R) = 258 - 3 \cdot (23 + 44) = 57$. Количество атомов С может быть 4, то C_xH_y будет C_4H_9 , однако есть подсказка, что реакция с кислотой, которая образует данную соль, идет не только со спиртом, но и с кислотой, значит присутствует группа $-\text{OH}$. Тогда остается $C_3H_4\text{OH}$ и кислота **A** – лимонная $C_3H_4\text{OH}(\text{COOH})_3$, а соль **X** – цитрат натрия $C_3H_4\text{OH}(\text{COONa})_3$.
Также для расчета брутто формулы можно использовать массовые доли, предварительно вычислив массовую долю кислорода:
 $\omega(C)/Ar(C) : \omega(H)/Ar(H) : \omega(O)/Ar(O) = 37,5/12 : 4,17/1 : 58,3/16$, делим на наименьшее число получаем простейшую формулу: 1:1,3344:1,1661, чтоб получить целые числа, нужно домножить на 6, тогда получаем $C_6H_8O_7$. При построении структурной формулы согласно условию получаем лимонную кислоту.
Далее, согласно уравнениям реакций **B** – $C_3H_4\text{OH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)$; **B** – $C_3H_4(\text{OOCCH}_3)(\text{COOH})_3$; **Г** – $\text{Cu}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$



Г – структурная формула $\text{Cu}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$

2. $\text{C}_3\text{H}_4\text{OH}(\text{COOH})_3 + 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_4\text{OH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ (засчитывается вариант с $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{COOC}_2\text{H}_5)_3$)

$\text{C}_3\text{H}_4\text{OH}(\text{COOH})_3 + \text{CH}_3\text{COCl} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_4(\text{OOCCH}_3)(\text{COOH})_3 + \text{HCl}$

$2\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COOH})_3 + 3\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ – посинение осадка

3. Диэтиловый эфир необходим для экстракции лимонной кислоты, чтоб она не создавала кислую среду в процессе титрования:

$\text{C}_3\text{H}_4\text{OH}(\text{COONa})_3 + 3\text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{C}_3\text{H}_4\text{OH}(\text{COOH})_3$

Конечную точку титрования определяют при переходе от одной капли титранта (кислоты) от желтого цвета к оранжевому.

4. $m(\text{X} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \omega(\text{X} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V_p \cdot \rho = 0,032 \cdot 500 \cdot 1,0014 = 16,0224$ г. Для троих доноров $m = 3 \cdot 16,0224 = 48,0672$ г.

5. pH считаем по следующей формуле: $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 14 - (-\lg[\text{OH}^-])$, но для начала нужно посчитать молярную концентрацию из предыдущих данных. $C = n/V = 0,0545/0,5 = 0,109$ моль/л. ($n = 16,0224/294 = 0,0545$ из п.4)

Запишем уравнение гидролиза:

$\text{C}_3\text{H}_4\text{OH}(\text{COO})_3^{3-} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_3\text{H}_4\text{OH}(\text{COOH})(\text{COO})_2^{2-} + \text{OH}^-$

Запишем константу гидролиза двумя способами:

$K_r = [\text{C}_3\text{H}_4\text{OH}(\text{COOH})(\text{COO})_2^{2-}] \cdot [\text{OH}^-] / [\text{C}_3\text{H}_4\text{OH}(\text{COO})_3^{3-}]$ - помножим и разделим выражение на $[\text{H}^+]$, получим: $K_r = K_w/K_3$

$K_r = C^2 h^2 / c - ch = Ch^2 / 1 - h$ (h – степень гидролиза, C – начальная концентрация цитрата натрия), h в знаменателе можно пренебречь из-за ее малой величины.

Приравняем выражения и найдем $h = \sqrt{(K_w/C \cdot K_3)}$

Найдем $[\text{OH}^-] = c \cdot h = c \cdot \sqrt{(K_w/C \cdot K_3)} = 0,109 \cdot 1,955 \cdot 10^{-4} = 2,13 \cdot 10^{-5}$

Затем $\text{pH} = 14 - 4,67 = 9,33$

Данное значение не укладывается в диапазон 7,4 – 7,5, поэтому нужна добавка. Для доведения до данного pH необходимо частично нейтрализовать цитрат натрия HCl или лимонной кислотой.

Критерии оценивания:

Правильное нахождение X – 2 балл, за А-Г по 1 баллу (6 баллов всего)

За структурную формулу комплексного единения Г – 1 балл

Правильные уравнения реакций в задании 2 – 1 баллов (3 балла всего).

Правильное объяснение выбора способа титрование в задании 3 – 2 балла.

Правильные расчеты навески в задании 4 – 2 балл.

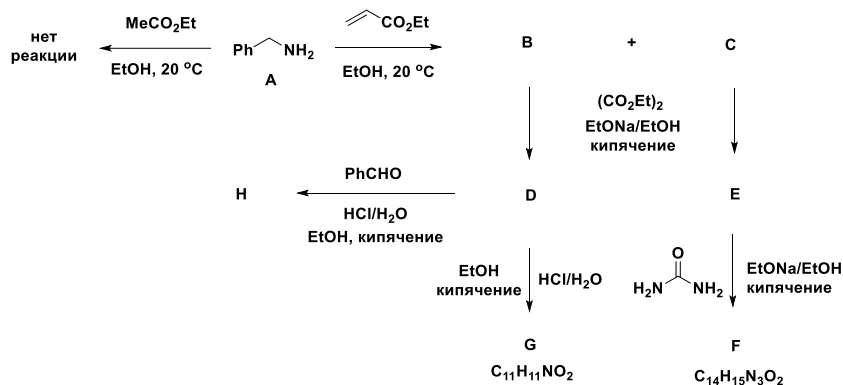
В задании 5 за расчет С – 2 балла, за правильное уравнение гидролиза – 1 балл, правильный расчет рН – 2 балла, за сопоставление с рН крови и предложенные нетоксичные для человека добавки в раствор цитрата натрия – 1 балл (всего – 6 баллов).

Итого 20 баллов.

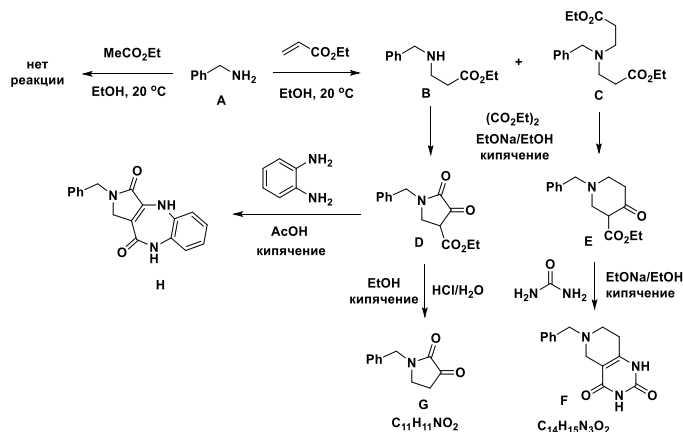
Задание 2

При изучении взаимодействия аминов со сложными эфирами студент приготовил две смеси, растворив в этиловом спирте бензиламин (**A**) и добавив в одну эквивалентное количество этилацетата, а в другую – этилакрилата. Выяснилось, что в первом случае реакция не происходит, а во втором получается основной продукт **B** и побочный **C** (с большей мол. массой). Полученную смесь кипятили с добавлением раствора этилата натрия и диэтилоксалата, после чего при подкислении выделили два продукта **D** и **E**, получившиеся из **B** и **C**, соответственно (причем мол. масса **D** возросла на 54 ед., а мол. масса **E** уменьшилась на 46 ед.). Вещество **E** в реакции с мочевиной образует продукт **F**. Вещество **D** при кипячении в спирте в присутствии соляной кислоты подвергается частичной деструкции, превращаясь в **G**, а при нагревании в уксусной кислоте с *орто*-фенилендиамином – в ахиральную структуру **H**.

1. Расшифруйте структуры соединений **B–H**.
2. Предложите условия проведения реакции бензиламина с этилакрилатом, в которых а) соединения **C** получалось бы как можно меньше и б) наоборот, получалось бы только соединение **C**.



Решение:



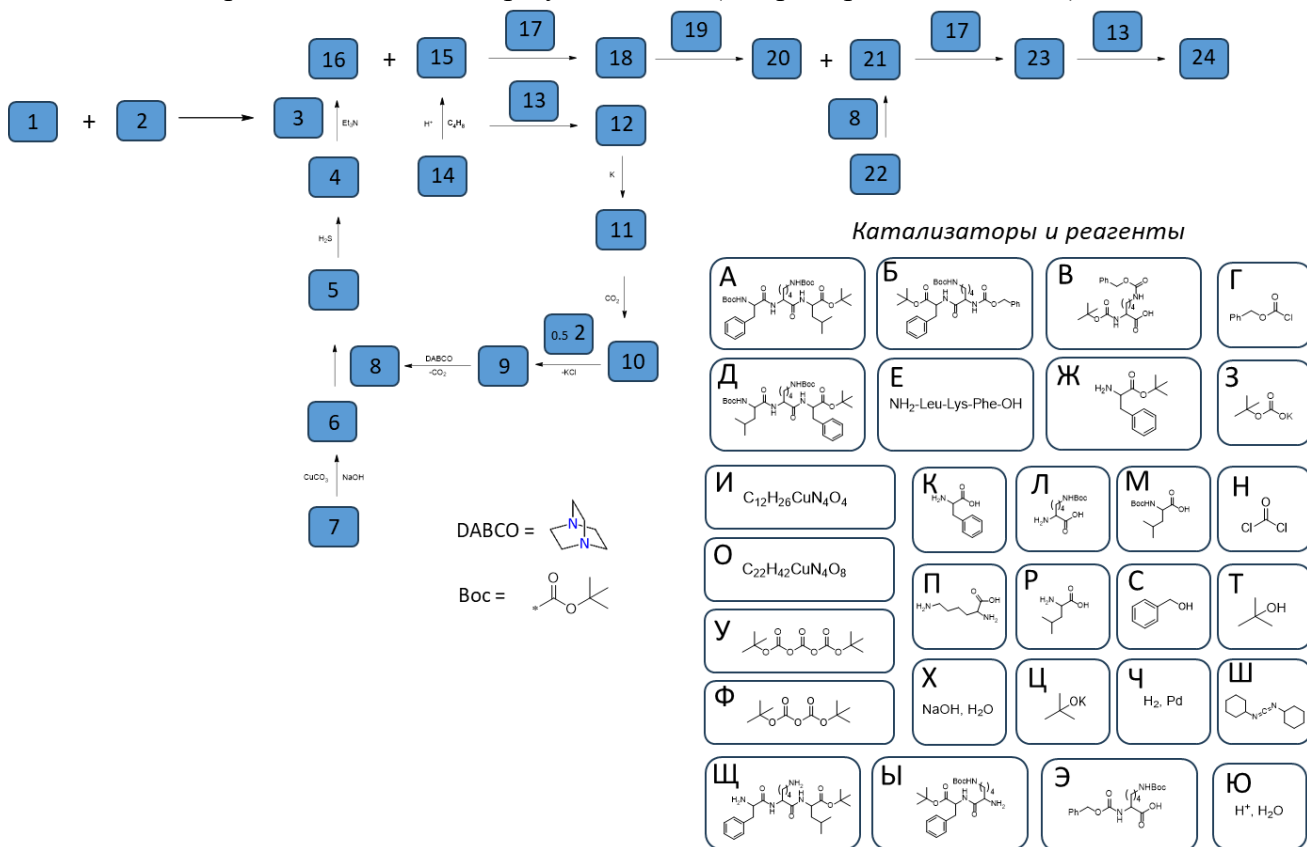
Условия а) – медленное добавление этилакрилата к амину

Условия б) двухкратный (или немного больше) избыток этилакрилата

Задание 3. «Конструктор химических реакций»

Защитная группа — функциональная группа, временно вводящаяся в молекулу химического соединения для обеспечения хемоселективности протекания необходимой химической реакции. Зачастую в процессе синтеза в молекулу приходится вводить несколько разных защитных групп, которые удаляются в разных условиях. Такие защитные группы называют — ортогональными.

В представленной схеме зашифрован метод синтеза трипептида (NH₂-Leu-Lys-Phe-OH) с использованием ортогональных защитных групп. Из предложенного перечня реагентов и катализаторов составьте синтетическую схему превращений обратите внимание, что четыре позиции из перечня реагентов или катализаторов являются лишними. Обратите внимание, что в спектре ЯМР ¹³C для соединения **2** присутствует единственный сигнал. Объясните причину селективного протекания постановки защитной группы для лизина. Ответ представьте в виде пар буква-число. (Например: А-1, Б-2 и т.п.)



ОТВЕТЫ	
1	С
2	Н
3	Г
4	Л
5	О
6	И
7	П
8	Ф
9	У
10	З
11	Ц
12	Т
13	Ю
14	Р
15	Ж
16	Э
17	Ш
18	Б
19	Ч
20	Ы
21	М
22	К
23	Д
24	Е
--	Х
--	В
--	Щ
--	А

Задание 4

Бинарное соединение **I**, образованное соседними элементами Периодической системы, является весьма реакционноспособным и во время второй мировой войны использовалось в зажигательных бомбах, которые было невозможно потушить песком. При комнатной температуре **I** представляет собой бесцветный газ, который в 3.19 раза тяжелее воздуха (температура кипения **I** составляет 12 °С). Соединение **I** энергично реагирует с металлами и неметаллами, воспламеняет асбест и древесину. Горячей водой **I** полностью разлагается с образованием раствора, содержащего три кислоты.

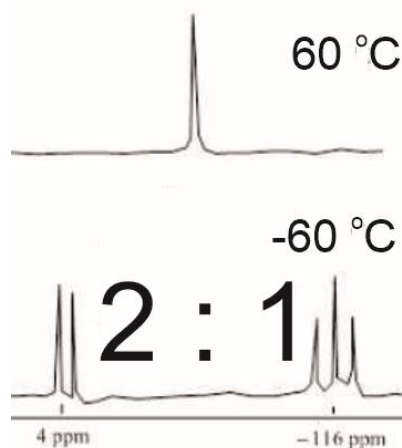


Рисунок 1. ЯМР-спектр соединения **I** на ядрах одного из элементов.

В ЯМР-спектре соединения **I** на ядрах одного из элементов (рис. 1) при 60 °С наблюдаются один сигнал, а при -60 °С две группы сигналов с соотношением интегральных интенсивностей 2(дублет):1(триплет).

Вопросы:

1. Определите химическую формулу соединения **I**, укажите способ его получения.
2. Напишите реакции соединения **I** с водой, серой, железом, ураном, песком и асбестом.
3. Определите геометрию молекулы соединения **I** и тип гибридизации центрального атома в этом соединении.

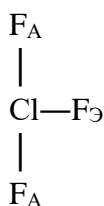
Объясните наблюдаемый ЯМР-спектр соединения **I** при -60 и +60 °С.

Решение с разбалловкой (20 баллов).

1. Поскольку **I** в 3.19 раза тяжелее воздуха, его молекулярная масса $3.19 \cdot 29 \text{ г/моль} = 92.5 \text{ г/моль}$ (**1 балл**). С песком реагируют фтор-содержащие соединения из-за образования газообразного тетрафторида кремния, тогда **I** содержит фтор (**1 балл**), общая формула ЭF_x , при $x = 3$ получаем $92.5 - 3 \cdot 19 = 35.5$. Соседний элемент – это хлор (**1 балл**). Соединение **I** – трифторид хлора ClF_3 (**3 балла**). Основной способ получения ClF_3 – прямое фторирование хлора в газовой фазе при 200-300 °С в аппаратуре из меди, никеля или молибдена-металла. (**1 балл**).
2. $3\text{ClF}_3 + 6\text{H}_2\text{O} (\text{горячая}) = 9\text{HF} + \text{HCl} + 2\text{HClO}_3$ (**1 балл**)
 $2\text{ClF}_3 + \text{S} = \text{SF}_6 (\text{газ}) + \text{Cl}_2$ (**1 балл**)
 $\text{ClF}_3 + \text{Fe} = \text{FeF}_3 (\text{тв}) + 0.5 \text{Cl}_2$ (**1 балл**)
 $2\text{ClF}_3 + \text{U} = \text{UF}_6 (\text{газ}) + \text{Cl}_2$ (**1 балл**)
 $4\text{ClF}_3 + 3\text{SiO}_2 (\text{тв}) = 3 \text{SiF}_4 (\text{газ}) + 2\text{Cl}_2 + 3\text{O}_2$ (**1 балл**)
 $16 \text{ClF}_3 + \text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2 (\text{тв}) = 8 \text{SiF}_4 (\text{газ}) + 7 \text{MgF}_2 (\text{тв}) + 2\text{HF} (\text{газ}) + 12 \text{O}_2 + 8 \text{Cl}_2$ (**1 балл**).

У атома хлора 7 валентных электронов, каждый атом фтора для образования связи дает 1 электрон, итого 10 электронов или 5 электронных пар в валентной оболочке хлора (**1 балл**). Из этих 5 пар 3 связывающих и 2 неподеленных. Тип гибридизации – sp^3d (**2 балла**), неподеленные пары и один атом фтора $\text{F}_\text{Э}$ занимают экваториальные позиции, оставшиеся атомы фтора $\text{F}_\text{А}$ – аксиальные позиции; геометрия молекулы Т-

образная (**1 балл**). Из-за большого отталкивания неподеленных пар, углы $F_Э-Cl-F_A$ чуть меньше 90° , а угол F_A-Cl-F_A чуть меньше 180° (**1 балл**).



3. В ЯМР-спектре на ядрах ^{19}F при $-60^\circ C$ наблюдаются два сигнала, отвечающие T-образной структуре, в которой атомы фтора сохраняют свои позиции (**1 балл**): при 4 ppm сигналы F_A (дублет) и при -116 ppm $F_Э$ (триплет). При нагревании до $+60^\circ C$ атомы фтора F_A и $F_Э$ быстро обмениваются друг с другом (псевдовращение Берри) и в ЯМР-спектре на ядрах ^{19}F наблюдается только один усредненный сигнал. (**1 балл**)

Задание 5

В химической лаборатории была обнаружена банка с кристаллами красно-коричневого цвета. Этикетка с названием на банке отсутствовала. Обнаруживший банку студент решил сам определить, что это за кристаллы. Он взял навеску вещества массой 0,5180 г и обработал его водой – вещество растворилось полностью, при этом получился красно-коричневый раствор с сильно кислой реакцией. Раствор студент осторожно нейтрализовал гидроксидом цезия – образовалось 0,674 г желтого осадка. Взяв другой кристалл, студент растворил его в воде, добавил карбонат натрия и прокипятил раствор в течение нескольких минут. При этом выпал осадок коричневого цвета, обладающий следующими свойствами:

а) при действии избытка концентрированного раствора гидроксида натрия образовывался светло-желтый раствор;

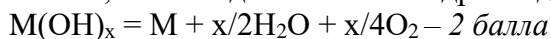
б) при действии избытка концентрированной соляной кислоты регенерировался исходный красно-коричневый раствор; если к этому красно-коричневому раствору добавить избыток раствора нитрата серебра, образуется светло-бурый осадок, содержащий 34,6 масс.% серебра;

в) при нагревании образуется смесь газов с плотностью по воздуху около 0,78 и получается металл, масса которого в 1,35 раз легче, чем масса осадка до прокаливании. Анализ газовой смеси показал, что она состоит из водяного пара и кислорода.

Определите формулу исходного вещества и напишите уравнения всех упомянутых реакций.

Решение:

Поскольку при прокаливании коричневого осадка получают водяной пар, кислород и металл, этот осадок является гидроксидом какого-то из благородных металлов:



Тогда можно составить следующее уравнение:

$$(M + x \cdot 17)/M = 1,35 \quad (M - \text{молярная масса металла})$$

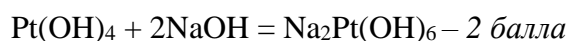
$$M = 48,57x$$

При $x = 3$ металл – прометий или неодим, но их гидроксиды при нагревании не разлагаются до металла, при $x = 4$ $M = 194,2$, что соответствует платине или иридию – 3 балла

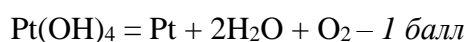
Поскольку под действием соляной кислоты регенерировался исходный сильно кислый раствор, можно предположить, что исходный раствор представлял собой раствор сильной комплексной кислоты H_2MCl_6 . Такие кислоты образуют золото и платиновые металлы. Поскольку иридий в степени окисления +4 является сильным окислителем, искомым металл, скорее всего, платина. – 3 балла

При осторожной нейтрализации этого раствора гидроксидом цезия получается соль, комплексный хлорид Cs_2PtCl_6 . – 1 балл

При кипячении с избытком раствора соды получается гидроксид:



t°



Очевидно, при нейтрализации гидроксидом цезия образовался осадок Cs_2PtCl_6 . Исходя из его массы легко вычислить, что в реакцию вступило 0.001 моль H_2PtCl_6 . Однако молярная масса этой кислоты составляет 410,1 г, а не 518 г. Следовательно, исходное вещество представляло собой кристаллогидрат, $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ – 3 балла