

Время выполнения заданий – 240 минут
Максимальное количество баллов – 100.

Напоминание: вычисления в расчетных задачах необходимо вести с точностью приведенных в условии значений

1. Каждый год химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова проводит День химика, посвященный очередному элементу Периодической таблицы Д.И. Менделеева. В этом Дне химика с удовольствием принимают участие и составители задач «Высшей пробы» – студенты и преподаватели кафедры РАН химфака МГУ, Высшего химического колледжа РАН, Факультета химии Высшей школы экономики; сотрудники институтов Российской академии наук. В 2020 году День химика посвящен элементу, проявляющего все характерные для его группы химические свойства. Обозначим его X.

Водный раствор соединения, содержащего элемент X и водород, разъедает стекло, а в присутствии кислорода – серебро и золото. Сам элемент в виде простого вещества легко реагирует с водородом и галогенами. В реакции с кислородом в зависимости от условий образуется ряд веществ – от X_2O_2 до XO_2 , а в присутствии озона — и XO_3 . Этот ряд соединений с кислородом при растворении в воде неизменно образует то самое соединение, которое (см. выше) разъедает стекло, растворяет серебро и золото.

При сгорании на воздухе 500 мг X получено 620,3 мг оранжево-желтого продукта. Продукт полностью растворили в теплой воде так, что образовалось 250,0 см³ раствора. На титрование 25,0 см³ этого раствора требуется 18,79 см³ раствора серной кислоты с концентрацией 0,01 моль/дм³.

1) Определите неизвестный металл и оранжево-желтый продукт, полученный при сгорании.

2) Напишите уравнения всех упомянутых реакций.

Решение:

1) Описанные свойства могут указывать на цезий. Проверим данное предположение расчетом

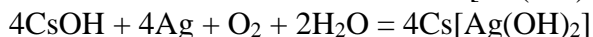
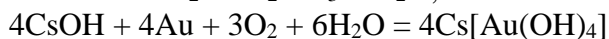
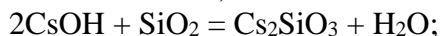
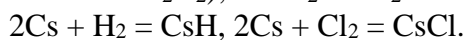
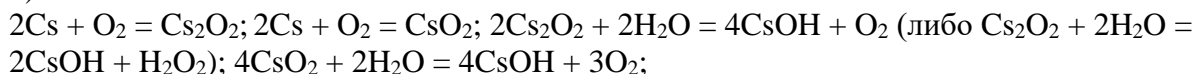
На титрование затрачено $18,79 \cdot 10^{-5}$ моль серной кислоты. Так как титровали одну десятую общего количества полученного раствора, то на весь раствор ушло бы $18,79 \cdot 10^{-4}$ моль серной кислоты. Считая, что в растворе гидроксид одновалентного металла, получаем, что этого гидроксида – $37,58 \cdot 10^{-4}$ моль.

Так как гидроксид получен из 0,5 г металла, легко определить, что атомная масса металла — 133, то есть это действительно цезий.

Определим оранжево-желтый продукт окисления:

На 0,5 г цезия он содержит 0,1203 г кислорода. Тогда на 133 г (1 моль) цезия в этом продукте приходится 32 г кислорода, его формула Cs_2O_2 .

2)



Критерии оценивания:

Пункт	Баллы
1. Расчет по данным титрования, определение цезия	4
2. Расчет по массам веществ, определение надпероксида	2
3. Реакции (образование продуктов окисления и растворение их в воде – по 1 за реакцию, всего не более 4; реакции с галогенами и водородом – всего 1;	8

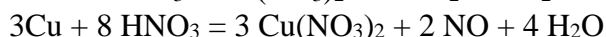
реакция с SiO ₂ – 2; реакции с Au и Ag – всего 1)	
ИТОГО	14

2. При растворении медной пластинки в избытке раствора азотной кислоты масса раствора после окончания реакции (и удаления всех газообразных продуктов) оказалась равной массе исходного раствора. Рассчитайте состав полученных газообразных продуктов (в процентах по массе). Атомную массу меди считайте равной 64.

Решение:

Можно легко обнаружить, что при растворении меди в азотной кислоте с образованием либо NO, либо NO₂ указанное условие не выполняется.

Условие выполняется, если азотная кислота восстанавливается частично до NO и частично до NO₂, т.е. две реакции идут параллельно



2) Пусть x моль Cu взаимодействует по первому уравнению, а y по второму.

Тогда масса меди (увеличение массы раствора) равно $64(x + y)$ г;

Масса выделившихся газов (уменьшение массы раствора) составит:

$$46(2x) + 30(2/3y) = 92x + 20y$$

По условию масса раствора не изменилась: $64(x + y) = 92x + 20y$, отсюда:

$$28x = 44y, x = 1,57y.$$

3) Пусть (например) $y = 1$. Тогда в газовой смеси содержится $2/3$ моль NO и 3,14 моль NO₂

4) По массе: 20 г NO и 144,44 г NO₂

5) Смесь содержит: 87,84% NO₂ и 12,16% NO по массе

Критерии оценивания:

Пункт	Баллы
Вывод о том, что должно параллельно идти две реакции	2
Мольное отношение NO и NO ₂ в продуктах реакции (расчет любым способом)	9
Ответ: доли NO и NO ₂ в процентах	3
ИТОГО	14

3. Йодометрическое определение меди основано на реакции восстановления двухвалентной меди йодидом калия до одновалентной (реакция 1). Выделившийся при этом йод титруют раствором тиосульфата натрия (реакция 2). Для проведения анализа руды указанным методом ее необходимо перевести в раствор. Для этого навеску руды растворяют при нагревании в соляной кислоте с добавлением азотной кислоты. Как правило, одновременно с медью в руде присутствует железо. Если пробу разлагают азотной кислотой, то железо переходит в исследуемый раствор (реакция 3) и мешает йодометрическому определению меди, так как тоже взаимодействует с йодидом калия (реакция 4). Чтобы сделать возможным йодометрическое определение меди в присутствии железа, к анализируемому раствору добавляют фторид калия или аммония, который связывает железо в комплексный ион, не реагирующий с йодидом калия (реакция 5).

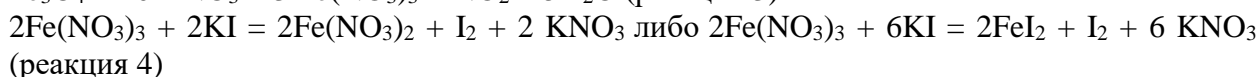
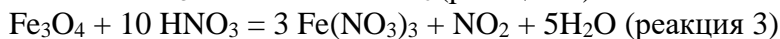
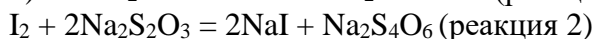
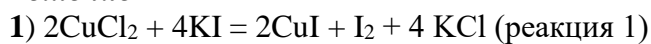
1) Напишите уравнения реакций 1–5 (в реакции 3 в качестве исходного вещества используйте Fe₃O₄)

2) Согласно окислительно-восстановительным свойствам ионов, реакция (1) должна протекать справа налево — как окисление меди(I) до меди(II). Однако этого не происходит, реакция полностью идет слева направо. Как это можно объяснить?

3) При проведении реакции исследуемой руды с иодидом калия в растворе следует избегать длительного контакта раствора с кислородом воздуха. Почему? Обоснуйте свой ответ.

4) Образец руды массой 10,0 г перевели в солянокислый раствор объемом 250,0 см³, отобрали 25,0 см³ этого раствора, и прибавили к нему 10 см³ раствора иодида калия с концентрацией 0,5 моль/дм³. Колбу поместили в темное место до окончания реакции, а затем добавили несколько капель крахмала и провели титрование раствором Na₂S₂O₃ с концентрацией 0,05 моль/дм³. На титрование израсходовано 2,5 см³ раствора Na₂S₂O₃. Определите массовую долю меди (в расчете на Cu) в руде.

Решение



2) CuI выпадает в осадок, поэтому равновесие реакции 1 сдвигается вправо и обратной реакции не происходит.

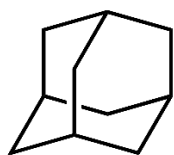
3) кислород окисляет иодид в кислой среде, получается дополнительный иод, он тоже вступает в реакцию с тиосульфатом натрия, в результате метод дает завышенные результаты (содержание меди, полученное данным методом, может оказаться выше, чем реальное).

4) Йодид калия взят в избытке и для расчета не используется. На титрование израсходовано 0,000125 моль Na₂S₂O₃. Так как аликвота составила 0,1 от всего раствора (25 мл от 250 мл), то на весь раствор потребовалось бы 0,00125 моль тиосульфата натрия. Из двух первых уравнений реакций (реакции 1 и 2) видно, что количество моль меди равно количеству моль тиосульфата. Умножение на 64 дает 0,08 г, или (от навески в 10 г) 0,8%.

Критерии оценивания:

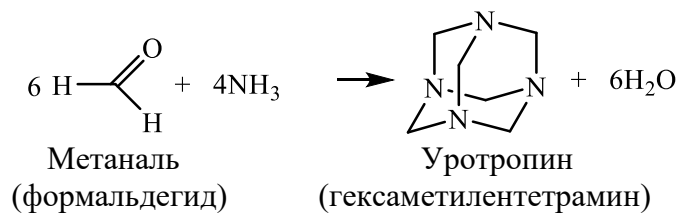
Пункт	Баллы
1) Реакции (2 за каждую реакцию. Если в реакции не расставлены коэффициенты, то 1 балл за реакцию)	10
2) пояснение	2
3) пояснение	2
4) расчет	6
ИТОГО	20

4. Каркас структуры адамантана, у которого циклы состоят из атомов



углерода: является базовым при синтезе разнообразных биологически активных соединений, например, уротропина, в котором три атома углерода заменены на азот. Уротропин – антисептический препарат с более чем 100-летней историей. Впервые

получен русским химиком А.М.Бутлеровым в 1859 году. Синтез уротропина описывается следующим уравнением:



Как можно заметить, атомы азота из 4 молекул аммиака в результате реакции оказываются в вершинах многогранника, а атомы углерода из 6 молекул метаналья соединяют эти вершины.

Группа исследователей (включая студентов вузов, в том числе, студентов 1 курса) Института органической химии им. Н.Д.Зелинского Российской академии наук попробовала синтезировать совершенно новое соединение, включив в состав реагентов сразу три потенциальных замены углерода в каркасе адамантана – атомы азота, кислорода и бора. В реакцию ввели 3 моль метаналья (формальдегида, альдегида муравьиной кислоты) $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$, 3 моль гидроксиламина NH_2OH , 1 моль борной кислоты – и все это перемешивали 24 часа при комнатной температуре в водном растворе карбоната калия.

С выходом 86% получили кристаллы соли калия, анион которой показал в элементном анализе следующие значения:

C: 22,5%

H: 4,375%

N: 26,25%

B: 6,875%

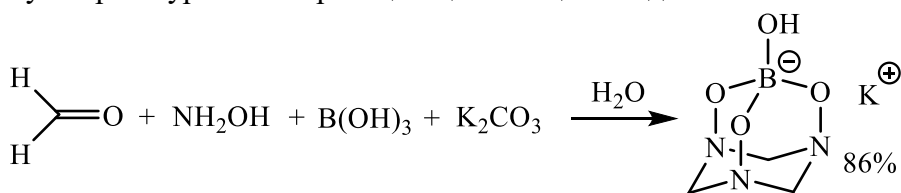
O: 40,0%

Нарисуйте структуру вещества, полученного в данном синтезе; объясните природу соли и почему она образовалась; в отличие, например, от приведенного синтеза уротропина (там ведь тоже есть потенциальный катион – ион аммония из аммиака и воды).

Решение

Соотношение атомов дает состав $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_3\text{BO}_4$.

Очевидно, что соль – это соль калия и органического аниона, где отрицательный заряд находится на атоме бора. Конструирование уротропина (по схеме реакции в условии) происходит соединением 4 атомов азота через 6 атомов углерода. В случае наличия в системе 3 атомов азота, одного атома бора и 3 углеродов (вместо шести), логично предположить, что этот атом бора занимает одну из вершин, а кислороды – 3 из 6 вершин; вместо азота и 3 углеродов (в уротропине), соответственно. Атомы кислорода между атомов азота дадут химически нестойкое соединение, а вот между атомами азота и бора им находиться химически вполне уместно. «Лишние» 1O и 1H – в гидроксил. В этом случае остаток борной кислоты в цикле будет иметь отрицательный заряд, а противоион – конечно, K^+ . С мостиковым азотом уротропина, имеющего неподеленную пару электронов, гидроксил так взаимодействовать не может, и анион там не образуется. Суммарное уравнение реакции циклизации тогда можно написать так:

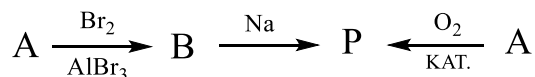


Критерии оценивания:

Пункт	Баллы
Расчет брутто-формулы	4
Логика состыковки атомов в цикле, описание последовательности образования цикла, графическая структура аниона	5
Уравнение реакции образования цикла	2
Непротиворечивое пояснение разницы в описанных свойствах цикла с бором и цикла с азотом уротропина	3
ИТОГО	14

5. В середине XIX века немецким химиком Рудольфом Фиттигом было получено весьма необычное соединение **Р**. Оно кристаллизуется в виде белых кристаллов со специфическим запахом, которые хорошо растворяются в органических растворителях, но не растворяются в воде. Для получения **Р** ученый смешал соединение **А** (продукт многотоннажного производства) с бромом и добавил в реакционную смесь немного безводного $AlBr_3$. Полученное в ходе реакции вещество **В** он ввёл в реакцию с металлическим натрием, в результате чего и образовалось соединение **Р**, хотя и с довольно низким выходом.

На данный момент в промышленности **Р** получают каталитическим окислением **А** кислородом воздуха. При этом, помимо **Р**, образуется ещё и вода. Краткая схема всех процессов приведена ниже.



Массовые доли углерода в соединениях **А** и **Р** соответственно равны 92.31% и 93.51%, а вещество **В** содержит 50.96% брома по массе.

1) Установите вещества **А**, **В**, **Р** и подтвердите свою позицию расчётами. Напишите уравнения всех описанных реакций.

2) Как из неорганических соединений получить вещество **А**? Напишите уравнения всех реакций.

3) Почему при получении **В** из **А** необходимо использовать безводный бромид алюминия?

Решение

1) С помощью массовой доли можно рассчитать простейшую формулу соединения **А**.

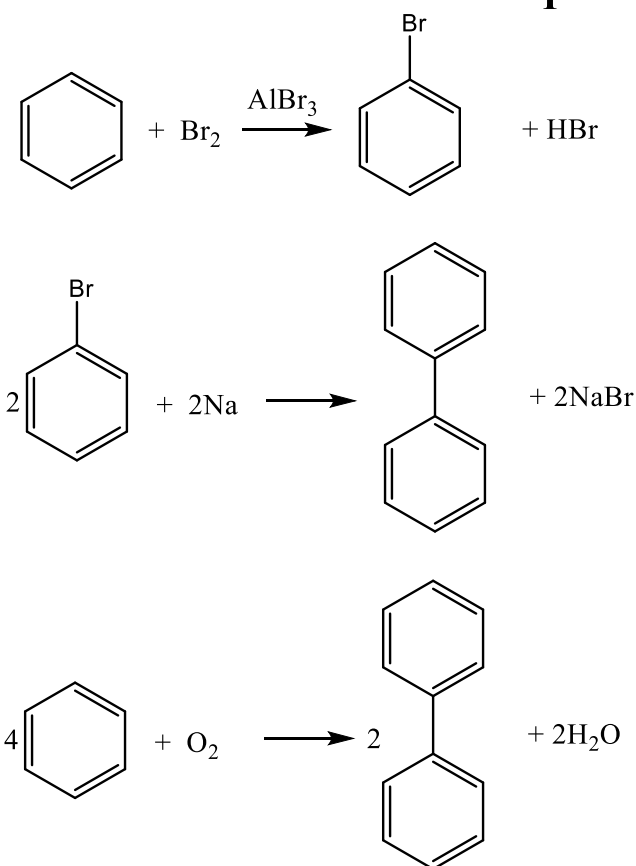
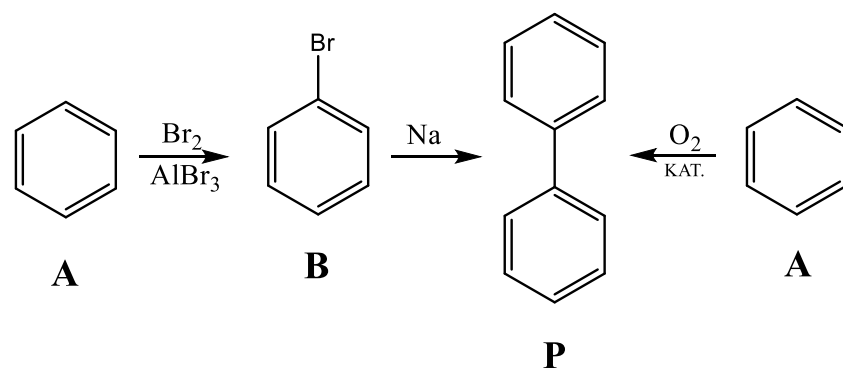
$$M(A) = 12 / 0.9231 = 13.$$

Значит брутто-формула **А** – $(CH)_n$.

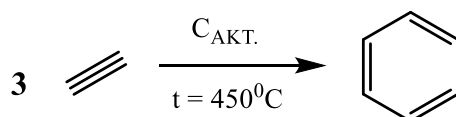
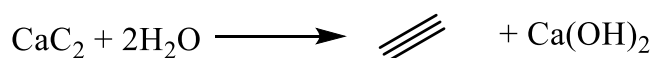
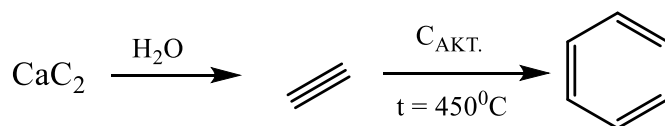
Продуктами многотоннажного производства с такой брутто-формулой являются ацетилен (C_2H_2) и бензол (C_6H_6). Внимательно посмотрев на первую реакцию, можно заметить, что это каталитическое бромирование в присутствии кислоты Льюиса, характерное для ароматического ряда, откуда следует предположение, что **А** – бензол.

В – продукт замещения одного из водородов бензола на бром, также подтверждается расчётом: $80 / 0.5096 = 157$ г/моль (C_6H_5Br).

Соединение **Р** получают по реакции Вюрца-Фиттига, а полученный дифенил полностью соответствует заявленной массовой доле: $12 \cdot 12 / (12 \cdot 12 + 10) = 0.9351$ (схема и уравнения реакций представлены ниже).



2) Путь получения бензола из неорганических соединений – классическая школьная задача. Ниже приведен один из вариантов. С помощью карбида кальция получаем ацетилен, а затем проводим его тримеризацию в бензол.

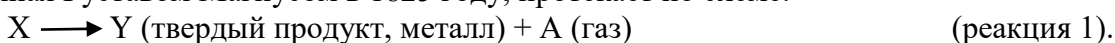


3) В присутствии воды бромид алюминия перестанет быть кислотой Льюиса, так как вакантная орбиталь будет занята неподелённой парой электронов кислорода воды.

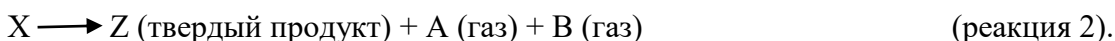
Критерии оценивания:

Пункт	Баллы
1) Определение соединений (А и Р по 2,5 балла, В — 2 балла если, есть расчет; каждое по 1 баллу, если нет расчета)	7
Реакции (по 2 балла)	6
2) Получение бензола	2
3) Пояснение	3
ИТОГО	18

6. При нагревании без доступа воздуха соль X, состоящая из трех элементов, может разлагаться с образованием разных продуктов при разных температурах. Реакция, описанная Густавом Магнусом в 1825 году, протекает по схеме:



Другое направление реакции обнаружил Юстус Либих в 1855 году, оно описывается схемой:



В большинстве случаев процесс протекает параллельно по обоим направлениям, образуя смесь продуктов реакций 1 и 2.

При проведении реакций разложения X в определенных условиях были получены следующие результаты.

Направление реакции	Масса исходного вещества, г	Масса твердого остатка, г	Объем газа, мл (н.у)
реакция (1)	1,000	0,389	311,1
реакция (2)	1,000	0,500	311,1
реакции (1) + (2)	1,000	0,444	311,1

Пользуясь количественными данными, приведенными в таблице, определите:

- 1) вещество X, продукты Y и Z, газообразные продукты A и B
- 2) количественный состав твердого остатка (соотношение продуктов Y и Z) для случая параллельного протекания реакций.

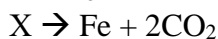
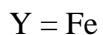
Приведите необходимые рассуждения и расчеты.

Решение:

1) В реакции (1) получается индивидуальный газ A. Его масса 0,611 г, а объем (н.у.) 311,1 мл. Отсюда молекулярная масса газа A = 44, скорее всего это CO₂ (N₂O вряд ли получится при разложении соли металла)

Аналогичным образом, пользуясь данными из второй строки таблицы, получаем молярную массу газообразных продуктов, равную 36. Так как один из газов, CO₂, то B = CO.

Определим металл по первой строке таблицы. При разложении соли образуется 0,139 моль газа. Количество металла может быть 0,0139, 0,00695 или 0,00463 моль (для соотношений 1:1, 1:2 и 1:3). Молярные массы металла для этих случаев составляют 28, 56 и 84. Подходит только железо при соотношении 1 : 2.



X = оксид железа, Fe

Реакция (1) $\text{FeC}_2\text{O}_4 = \text{Fe} + 2 \text{CO}_2$

Реакция (2) $\text{FeC}_2\text{O}_4 = \text{FeO} + \text{CO}_2 + \text{CO}$ (молярная масса Z действительно составляет 72), что можно подтвердить расчетом по второй строке таблицы.

Таким образом, X = FeC_2O_4 , Y = Fe, Z = FeO, A = CO_2 , B = CO.

2) Масса газовой смеси составляет 0,556, таким образом средняя молярная масса 40.

Рассмотрим 1 моль оксалата, пусть по реакции (1) разложилось x моль, а по реакции (2) — (1 – x) моль.

По реакции (1) получено 2x моль CO_2 , а по реакции (2) получено (1 – x) моль CO_2 и столько же CO

В газовой смеси (x + 1) моль CO_2 и (1 – x) моль CO, общее количество смеси = 2 моль.

Тогда среднюю молекулярную массу газа можно записать как

$$44(x + 1) + 28(1 - x) = 40 \times 2$$

Отсюда выходит x = 0,5, y = 0,5 реакции идут в соотношении 1 : 1, твердый продукт Fe и FeO в мольном отношении 1 : 1

Критерии оценивания:

Пункт	Баллы
1) Определение веществ (A = 2, B = 2, X = 3, Y = 3, Z = 3, при наличии расчетов)	13
2) Расчет состава твердого остатка по строке 3	7
ИТОГО	20