

**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 см<sup>3</sup> раствора. На титрование 25,0 см<sup>3</sup> этого раствора требуется 18,79 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты с концентрацией 0,01 моль/дм<sup>3</sup>.

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

2) Напишите уравнения всех упомянутых реакций.

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.

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).

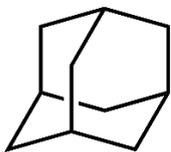
1) Напишите уравнения реакций 1–5 (в реакции 3 в качестве исходного вещества используйте  $Fe_3O_4$ )

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?

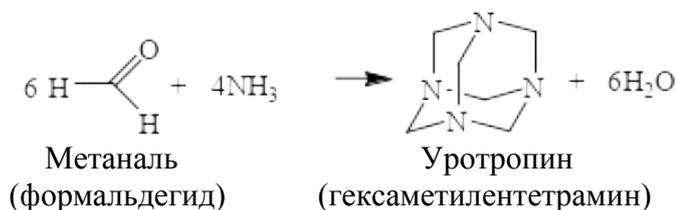
3) При проведении реакции исследуемой руды с йодидом калия в растворе следует избегать длительного контакта раствора с кислородом воздуха. Почему? Обоснуйте свой ответ.

4) Образец руды массой 10,0 г перевели в солянокислый раствор объемом 250,0 см<sup>3</sup>, отобрали 25,0 см<sup>3</sup> этого раствора, и прибавили к нему 10 см<sup>3</sup> раствора иодида калия с концентрацией 0,5 моль/дм<sup>3</sup>. Колбу поместили в темное место до окончания реакции, а затем добавили несколько капель крахмала и провели титрование раствором Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с концентрацией 0,05 моль/дм<sup>3</sup>. На титрование израсходовано 2,5 см<sup>3</sup> раствора Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Определите массовую долю меди (в расчете на Cu) в руде.

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



является базовым при синтезе разнообразных биологически активных соединений, например, уротропина, в котором четыре 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) H<sub>2</sub>C=O, 3 моль гидроксиламина NH<sub>2</sub>OH, 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:

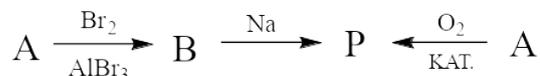
C: 22,5%  
 H: 4,375%  
 N: 26,25%  
 B: 6,875%  
 O: 40,0%

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).

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<sub>3</sub>. 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?

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 твёрдого 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 твёрдого остатка (соотношение продуктов **Y** и **Z**) для случая параллельного протекания реакций.

Приведите необходимые рассуждения и расчеты.