

**Межрегиональная предметная олимпиада Казанского федерального университета
по предмету «Химия» (Решения)**

2014-2015 учебный год, очный тур

11 класс

I. Задача про закисление водоема (20 баллов) – решение.

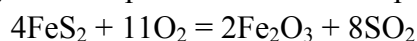
1. Для начала рассчитаем количество вещества серной кислоты, полученной на заводе. Целевое сырье для получения серной кислоты – это минерал пирит (FeS_2). Масса чистого пирита, исходя из условий, равна:

$$150000 \text{ кг} \cdot 0,80630 = 120945 \text{ кг}$$

Количество вещества FeS_2 равно:

$$\frac{120945 \text{ кг}}{120} = 1007,875 \text{ кмоль}$$

Далее запишем стадии получения серной кислоты из пирита:



Из уравнений видно, что 1 моль FeS_2 дает 2 моль H_2SO_4 . Поэтому, с учетом выходов всех стадий, количество вещества серной кислоты составляет:

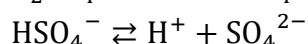
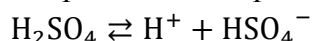
$$1007,875 \cdot 2 \cdot 0,8 \cdot 0,8 \cdot 0,95 = 1225,576 \text{ кмоль}$$

(можно рассматривать решение по ступеням).

Перейдем к титриметрическому анализу. Серная кислота – сильная двухосновная кислота, с сильными основаниями титруется по двум ступеням сразу. Фактор эквивалентности $f_{\text{экв.}} = 0,5$. Следовательно, можно записать формулу для расчета молярной концентрации кислоты:

$$C_{\text{м}}^{\text{к}} = \frac{C^{\text{т}} \cdot V^{\text{т}}}{V^{\text{к}}} \cdot \frac{1}{2} = \frac{0,0200 \cdot 14,706}{15 \cdot 2} = 0,00981 \text{ М}$$

Найдем концентрации ионов в растворе – запишем равновесия:



Обозначим равновесную концентрацию $[\text{SO}_4^{2-}]$ за x , концентрация протонов, образующихся во второй реакции, также будет равна x . Серная кислота по первой ступени диссоциирует полностью, поэтому концентрация протонов, образующихся в первой реакции, будет равна $[\text{HSO}_4^-]$ и отвечает исходной концентрации кислоты 0,00981 М. Итого: $[\text{H}^+] = 0,00981 + x$

$[\text{HSO}_4^-] = 0,00981 - x$ (так как x моль ионов HSO_4^- диссоциирует по второй ступени).

Записываем выражение для константы равновесия диссоциации по второй ступени:

$$K_{\text{a2}} = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} = \frac{x(0,00981 + x)}{0,00981 - x} = 0,0115$$

$$\text{p}K_{\text{a2}} = -\log K_{\text{a2}}, K_{\text{a2}} = 10^{-1,94} = 0,0115$$

Решая квадратное уравнение, получаем результаты:

$$[\text{H}^+] = 0,0142 \text{ М}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 0,00440 \text{ М}$$

$$[\text{HSO}_4^-] = 0,00541\text{М}$$

Титр вещества – это масса вещества в объеме раствора, выраженная в г/мл. Формула перехода от молярной концентрации к титру:

$$T = \frac{C_m \cdot M_r}{1000} = \frac{0,00981 \cdot 98}{1000} = 0,000961 \text{ г/мл.}$$

2. Мы нашли молярную концентрацию раствора кислоты и количество вещества серной кислоты. Отсюда можно найти объем водоема V :

$$C_m = \frac{\nu}{V}, \quad V = \frac{\nu}{C_m} = \frac{1225576}{0,00981} = 124931294,6 \text{ л} = 124931,3 \text{ м}^3$$

Это соответствует кубу с ребром примерно 50 м:

$$\sqrt[3]{124931,3 \text{ м}^3} = 49,991 \text{ м.}$$

3. Рассмотрим задачу восстановления среды.

Вместе с 1000 м^3 из озера уходит 9810 моль кислоты. Кроме того, кислота нейтрализуется приходящим раствором гидрокарбоната натрия, содержание которого в 1000 м^3 составляет 100 кг, или 1190,476 моль. Это количество вещества нейтрализует 595,238 моль кислоты. Соответственно, ежедневный уход кислоты составляет:

$$595,238 + 9810 = 10405,238 \text{ моль}$$

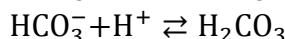
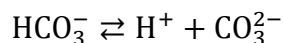
Отсюда можно записать условие полной нейтрализации:

$$1225576 - n \cdot 10405,238 = 0$$

$$n = \frac{1225576}{10405,238} = 117,784$$

где n – количество дней. Следовательно, для полной очистки необходимо минимум 118 полных дней (ответ 117 дней считается ошибочным).

4. После полного устранения кислоты в воде будет присутствовать только NH_4HCO_3 (NH_2SO_4 не влияет на кислотность среды и со временем вымывается из озера). Выведем формулу нахождения pH для раствора гидрокарбонат-иона. Гидрокарбонат выступает и донором, и акцептором протонов:



Отсюда концентрация протонов равна:

$$[\text{H}^+] = [\text{CO}_3^{2-}] - [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

Выразим равновесные концентрации $[\text{CO}_3^{2-}]$ и $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ из констант равновесия (концентрацию $[\text{HCO}_3^-]$ приближенно можем считать равной концентрации исходного гидрокарбоната C):

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}, \quad K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{[\text{H}^+] \cdot C}{K_{a1}}, \quad [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{a2} \cdot C}{[\text{H}^+]}$$

Подставляя последние два выражения в уравнение для $[\text{H}^+]$, получаем:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{a2} \cdot C}{[\text{H}^+]} - \frac{[\text{H}^+] \cdot C}{K_{a1}}, \quad [\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot C}{K_{a1} + C}}$$

Значение K_{a1} пренебрежимо мало по сравнению с C , поэтому формула для $[\text{H}^+]$ упрощается:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}}$$

Отсюда получаем окончательно:

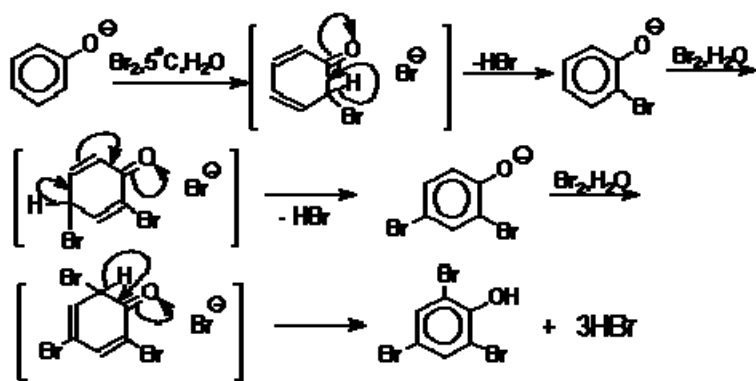
$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = \frac{\text{p}K_{\text{a1}} + \text{p}K_{\text{a2}}}{2}$$
$$\text{pH} = \frac{6,35 + 10,32}{2} = 8,335.$$

II. Задача про ниобий-сульфидные кластеры (20 баллов) – решение.

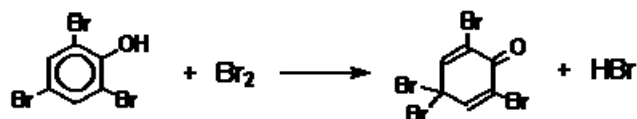
1. К нанобъектам можно отнести графен, углеродные (и другие) нанотрубки, фуллерены и т.д.
2. Кластерами в химии чаще всего называют вещества, содержащие несколько атомов металла, связанных между собой ковалентными связями (в последнее время это понятие стало расширяться и на объекты, содержащие несколько атомов неметаллов, также связанных ковалентными связями).
3. $6\text{Nb}(\text{OEt})_5 + 17(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S} + 4\text{Et}_4\text{NCl} + 3\text{CH}_3\text{CN} = (\text{Et}_4\text{N})_4[\text{Nb}_6\text{S}_{17}] \times 3\text{CH}_3\text{CN} + 30\text{Me}_3\text{SiOEt} + 4\text{Me}_3\text{CSiCl}$
4. И до, и после реакции степень окисления ниобия равна (+5), а серы – (–2), реакция не является окислительно-восстановительной.
5. Молярные массы исходных веществ и продукта: $M(\text{Nb}(\text{OEt})_5) = 318,21$ г/моль; $M((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}) = 178,45$ г/моль; $M(\text{Et}_4\text{NCl}) = 165,45$ г/моль; $M((\text{Et}_4\text{N})_4[\text{Nb}_6\text{S}_{17}] \times 3\text{CH}_3\text{CN}) = 1745,7$ г/моль. Так как необходимо получить 5 грамм целевого продукта, выход которого составляет 75%, расчет ведем на $5,00/0,75 = 6,67$ г: $\nu((\text{Et}_4\text{N})_4[\text{Nb}_6\text{S}_{17}] \times 3\text{CH}_3\text{CN}) = 0,0038$ моль; $\nu(\text{Nb}(\text{OEt})_5) = 0,0228$ моль; $\nu((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}) = 0,0646$ моль; $\nu(\text{Et}_4\text{NCl}) = 0,0152$ моль. $m(\text{Nb}(\text{OEt})_5) = 7,255$ г; $m((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}) = 11,53$ г; $m(\text{Et}_4\text{NCl}) = 2,51$ г.
6. Протокол реакции – запись всех условий (количества исходных веществ, способ их смешения, методики проведения реакции, выделения целевых продуктов и их очистки), позволяющая воспроизвести получение целевых продуктов.
7. Избыток реагентов (чаще всего в избытке берут более доступный и более дешевый реагент) требуется для увеличения выхода реакции, например за счет смещения равновесия, если эта реакция равновесная, за счет сокращения времени протекания реакций (скорость зависит от концентрации реагентов, и, если взять стехиометрическое соотношение реагентов, для необратимой реакции при больших глубинах превращения скорость будет существенно снижаться) и т.д.
8. Могут сказаться многие факторы. Во-первых, в реакции имеется 30 моль исходных веществ (суммарно всех; этилат ниобия в ацетонитриле не диссоциирует, а если принять во внимание возможную диссоциацию солей этиламмония, то ионов этиламмония добавится по 4 и справа и слева, что не влияет на суммарный процесс), продуктов же реакции 35 моль, так что можно говорить об увеличении энтропии, хотя и незначительном. Во-вторых, в ходе реакции образуются связи ниобий-сера, более прочные, чем связи ниобий-кислород, кроме того, образующиеся связи кремний-кислород и кремний-хлор также более прочные, чем связи кремний-сера, то есть движущей силой реакции может быть энтальпийный фактор.

III. Задача о карболке (20 баллов) – решение.

1. Обесцвечивание бромной воды. Эта реакция настолько чувствительна, что позволяет обнаружить фенол в концентрации 10^{-5} М в водном растворе.



2.

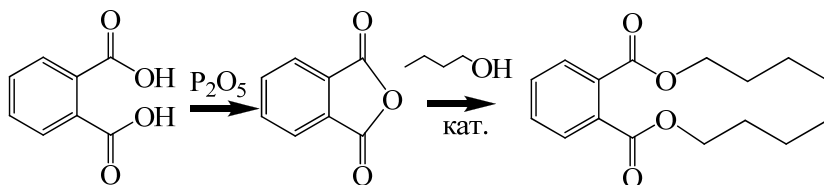


3. Прочность межмолекулярной водородной связи между 1,4-диоксаном и различными замещенными фенолами зависит от легкости отщепления водорода фенольной гидроксильной группы. При увеличении кислотности фенола взаимодействие с кислородным атомом 1,4-диоксана будет усиливаться. Если рассмотреть электроноакцепторные свойства заместителей в соответствии с их индуктивным и мезомерным эффектами, то водородная связь между 1,4-диоксаном и перечисленными соединениями должна ослабляться в следующем ряду:

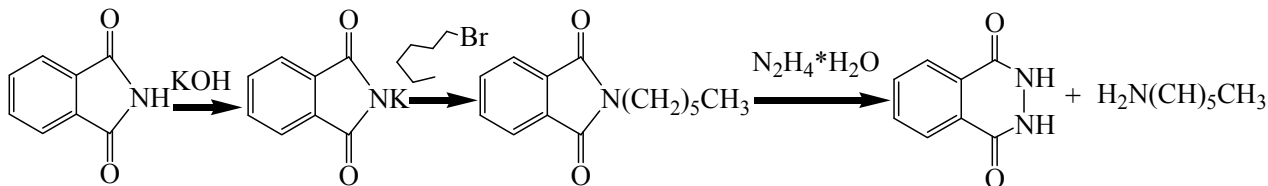


IV. Задача о «комарах» (20 баллов) – решение.

1. Способ получения дибутилфталата: превращение фталевой кислоты в ангидрид и этерификация бутанолом-1 в присутствии кислотного катализатора при 120-140°C:

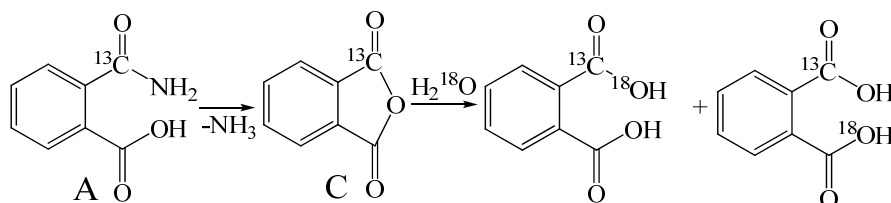


2. Уравнения реакций:



Название последовательности реакций – синтез Габриеля, основанный на использовании фталимида калия, и метод защитных групп.

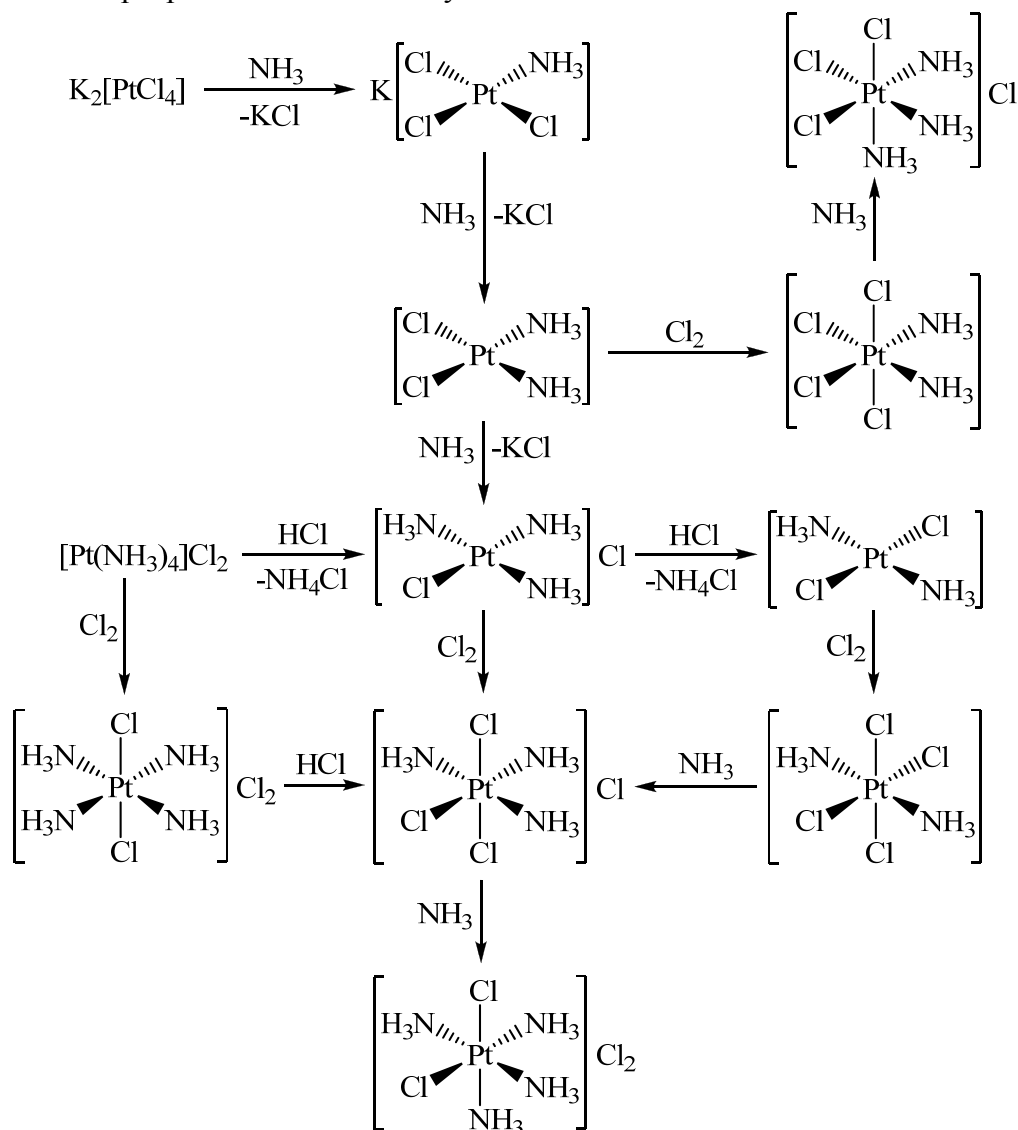
3. Гидролиз амида А протекает иначе, чем амида Б, так как в противном случае только одна из карбоксильных групп содержала бы ^{18}O . Фталевая кислота получается из промежуточного продукта, не содержащего групп COOH , но при взаимодействии его в H_2^{18}O образуются с одинаковой вероятностью сразу две карбоксильные группы. Таким промежуточным продуктом может быть ангидрид С – результат внутримолекулярного пушпального замещения аминогруппы моноамида А его карбоксильной группой:



Карбоксильная группа моноамида **A** ведет себя как бифункциональный катализатор, проявляющий в процессе замещения и нуклеофильные, и электрофильные свойства. Вследствие внутреннего электрофильного катализа соединение **A** менее чувствительно к изменению каталитических свойств среды, чем вещество **B**. Уменьшение pH приведет к более значительному росту скорости гидролиза бензамида **B** по сравнению с моноамидом **A**.

V. Задача про непростые превращения (20 баллов) – решение.

1. Схема превращений имеет следующий вид:



Внутренняя координационная сфера комплексов **A**, **C**, **E** и **F** имеет плосквадратное строение, а комплексов **B**, **D**, **J-I** – октаэдрическое.

Названия веществ:

A – трихлороамминплатинат(II) калия

- B** – хлорид *гран*-трихлоротриамминплатины(IV)
C – *цис*-дихлородиамминплатина
D – *цис*-тетрахлородиамминплатина(IV)
E – хлорид хлоротриамминплатины(II)
F – *транс*-дихлородиамминплатина
G – хлорид *транс*-дихлоротетраамминплатины(IV)
H – хлорид *ос*-трихлоротриамминплатины(IV)
I – *транс*-тетрахлородиамминплатина
J – хлорид *цис*-дихлоротетраамминплатины(IV)