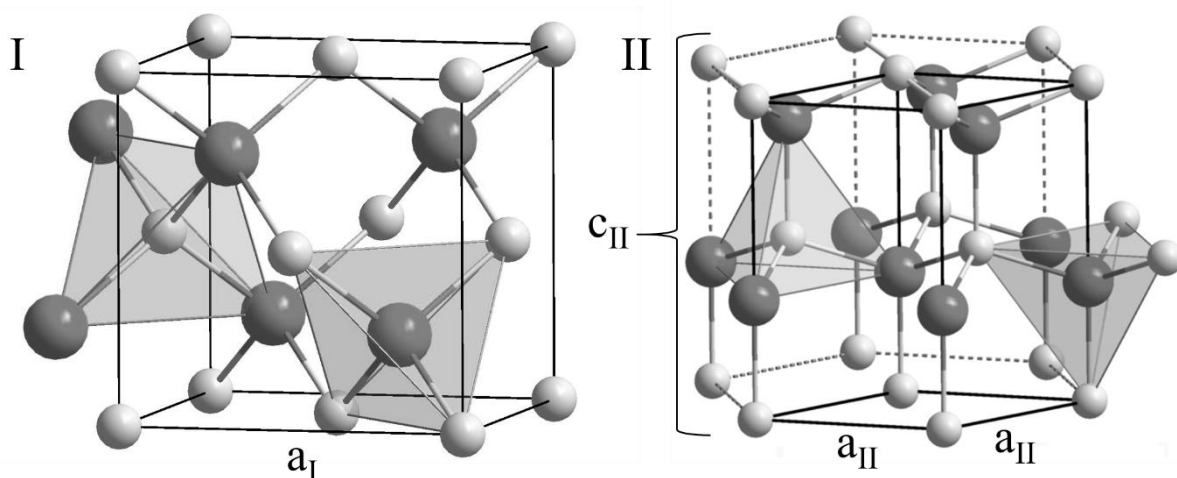


10 класс

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

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



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

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

Решение:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Критерии оценивания:

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

Итого 20 баллов

2. «От атомов к молекулам»

А) Ниже приведены теплоты образования ряда газообразных углеводородов.

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

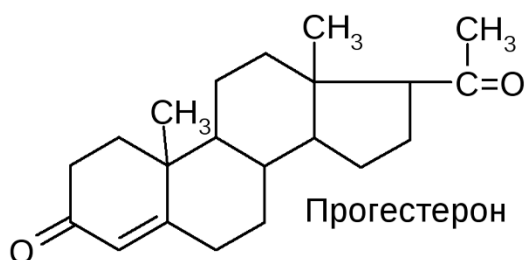
Исходя из этих величин, энергии связи в молекуле водорода ($435,0 \text{ кДж/моль}$) и энергии атомизации графита (718 кДж/моль), оцените:

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

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

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

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



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

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

Решение

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

Теплоту атомизации 1 моль графита – а

Энергию связи Н-Н – b

Энергию связи C-C – c

Энергию связи C-H – d

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

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

Решая данную систему уравнений получаем:

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

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

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

Обозначим энергию двойной связи C=C за e.

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

$$e = 637,7 \text{ кДж/моль}$$

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

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

Энергия связи O-H 463 кДж/моль

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

Энергия связи C-O 339,3 кДж/моль

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

Энергия связи C=O 694,3 кДж/моль

3. При сгорании одной молекулы прогестерона:

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

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

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

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

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

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

Тепловой эффект сгорания составил 152438 кДж

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

Критерии оценивания.

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

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

3. «Неорганические аналоги углеводов»

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

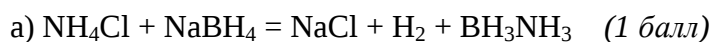
- 1) Напишите химические формулы соединений **А** и **Б**, приведите их структурные формулы и опишите (изобразите) их пространственное строение;
- 2) Предложите способы синтеза соединений **А** и **Б**, напишите уравнения соответствующих реакций;
- 3) Сопоставьте физические и химические свойства этана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

Решение:

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

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

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



б) Обмен основания Льюиса в комплексах гидрида бора:



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

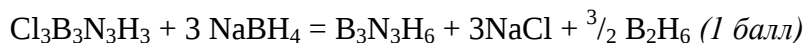
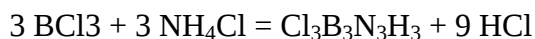


Способы синтеза боразина (**Б**):

а) Взаимодействие диборана с аммиаком при 180 °С:



б) Восстановление трихлорборазина, полученного из трихлорида бора:



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

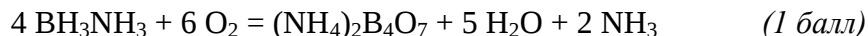
В отличие от этана, из-за наличия гидридных атомов водорода амминборан разлагается водой с выделением водорода:



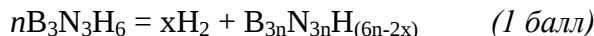
И бензол и боразин – жидкости при комнатной температуре, имеют практически одинаковую плотность и близкие температуры кипения (1 балл).

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

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

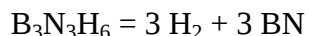
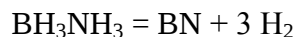


При длительном хранении боразина в инертной атмосфере он частично теряет водород и полимеризуется с образованием полиборазинов:



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

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



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

4. «Все тайное становится явным»

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

Исходный раствор (раствор до разбавления) Оптическая плотность

0.3 М Na_3PO_4 0.38

0.4 М Na_3PO_4 0.56

0.5 М Na_3PO_4 0.74

Исследуемый раствор 0.65

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

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

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

Решение.

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

Данные титрования позволяют установить концентрацию ионов железа:

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

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

Уравнения реакций:



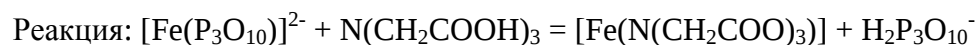
Высокая устойчивость комплекса обусловлена образованием хелатных циклов. Учитывая, что комплекс образуется с соотношением металл:лиганд 1:1, а все координационные позиции один лиганд занять не сможет, комплекс должен быть полиядерным.



Реакция синтеза трифосфата натрия:



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



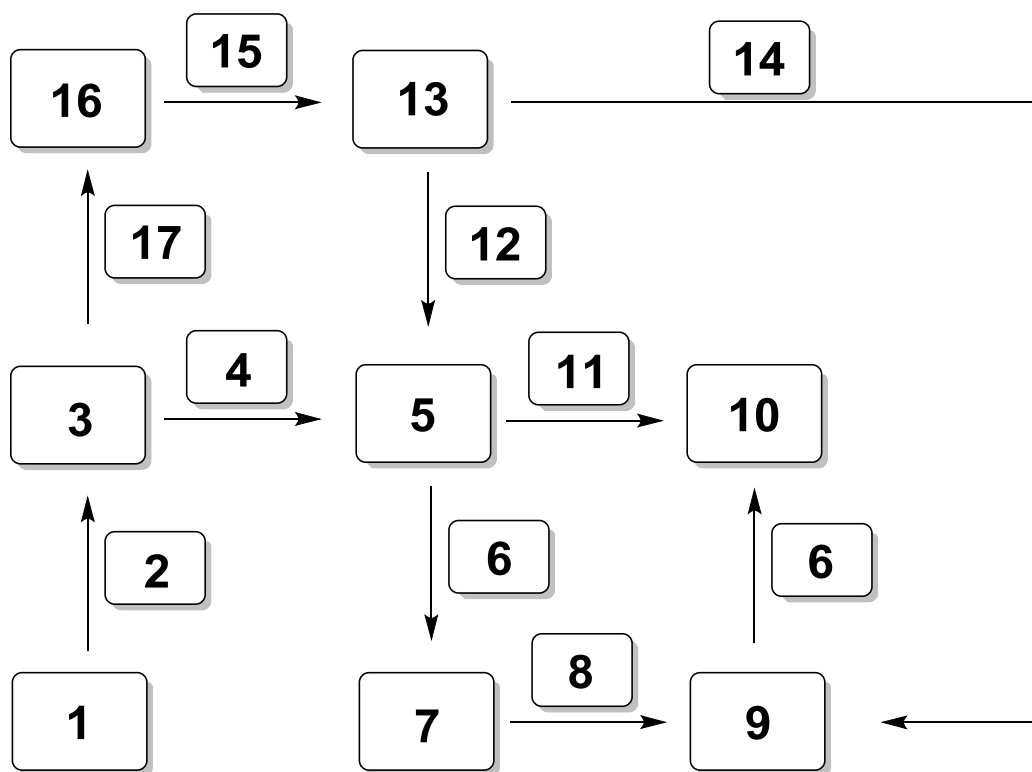
Критерии оценивания

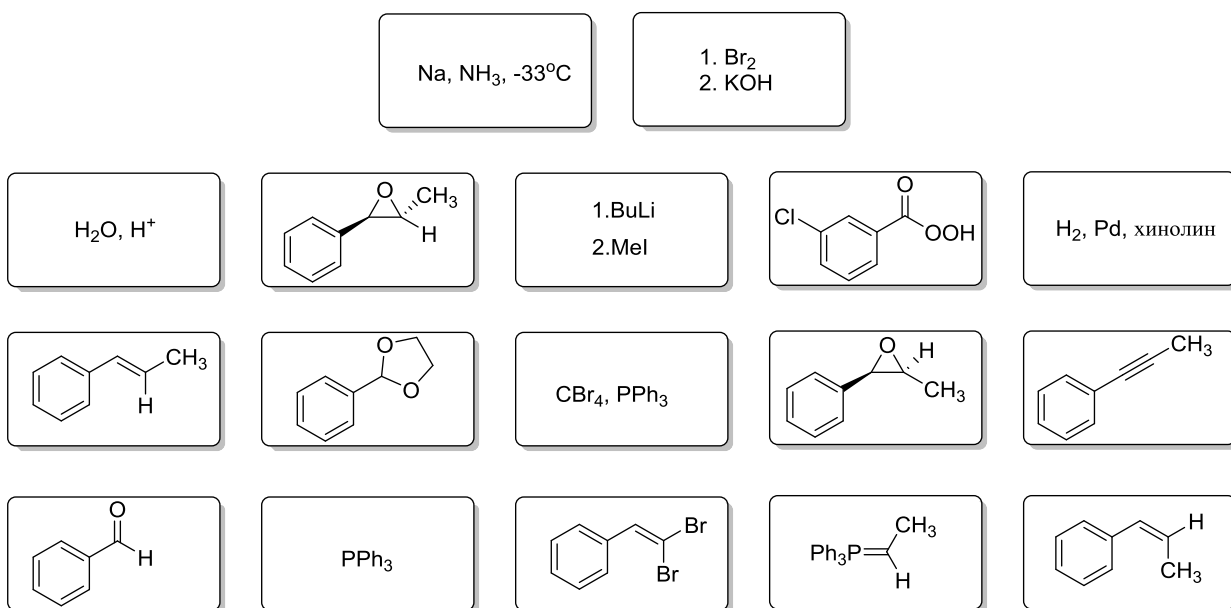
1. Определение концентрации фосфора (в пересчете на фосфат-ион) - 4 балла
2. Определение концентрации железа – 2 балла
3. Определение полифосфата – 3 балла.
4. Структурная формула полифосфата – 3 балла.
5. Реакция с гидроксидом железа и формула комплекса железа – по 1 баллу
6. Реакция с гидроксидом бария.-1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

7. Предположение о наличии хелатных циклов – 1 балл.
8. Предположение о полиядерности комплекса – 1 балл.
9. Формула нитрилотриуксусной кислоты – 1 балл.
10. Реакция нитрилотриуксусной кислоты с комплексом железа – 1 балл.
11. Реакция получения триполифосфата натрия – 1 балл.

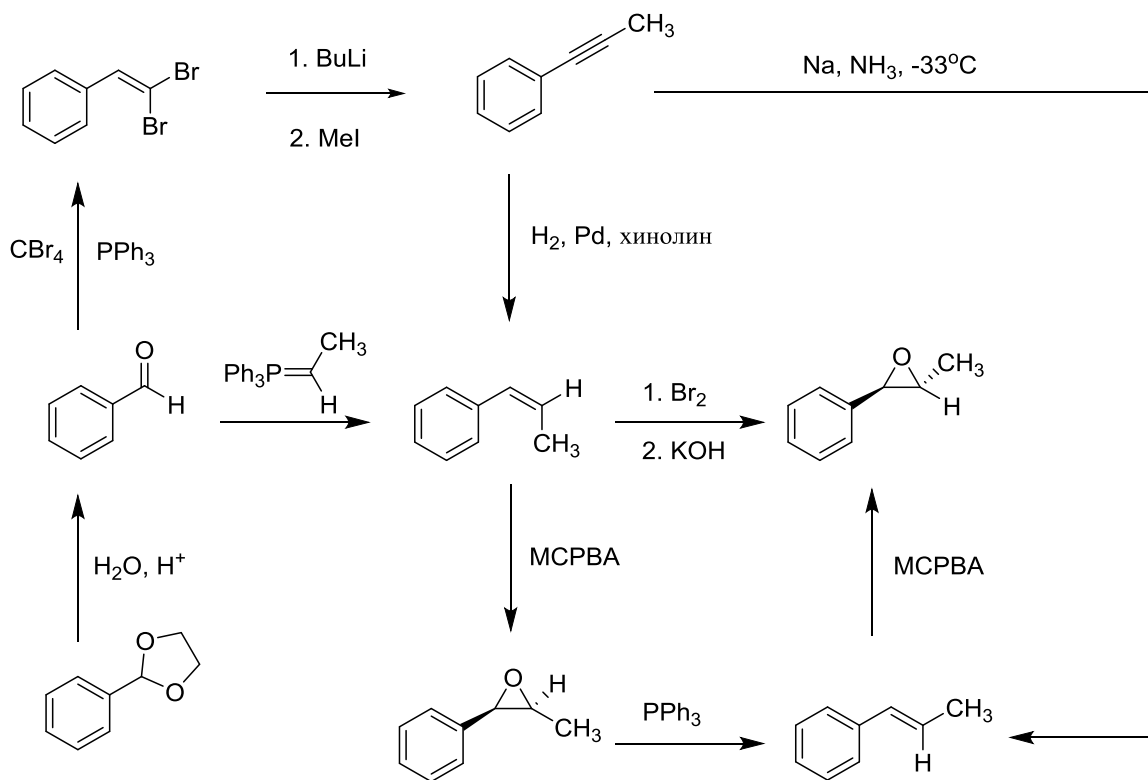
5. «Конструктор химических реакций»

Из предложенного перечня реагентов и катализаторов составьте синтетическую схему превращений.





Решение



Критерии оценивания:

По 1 баллу за 1-4, 6, 8, 11-16, всего $1 \cdot 12 = 12$ баллов

По 2 балла за 5, 7, 9, 10, всего $2 \cdot 4 = 8$ баллов

Итого 20 баллов