

11 класс

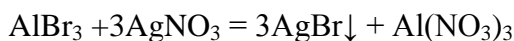
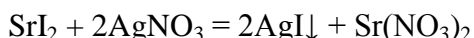
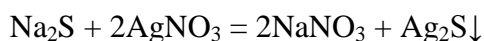
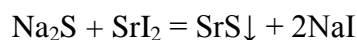
1. «Четыре раствора»

Студенту химического факультета Кириллу срочно требовалось провести качественный анализ для получения зачета по аналитической химии.

Кириллу выдали набор чистых пробирок и набор из четырех растворов, содержащих следующие вещества: сульфид натрия, иодид стронция, бромид алюминия и нитрат серебра. Каждый раствор находился в отдельной пробирке. Кирилл попытался отличить раствор сульфида по запаху, но вследствие недавно перенесенного Covid-19, потерял обоняние. Какое минимальное количество реакций, не используя никаких дополнительных реагентов, потребуется Кириллу для того, чтобы определить в какой пробирке раствор какого вещества находится? Запишите уравнения проведенных реакций.

Ответ: 2 сливания

Решение. Если рассмотреть все возможные пары взаимодействий, каждое оказывается уникальным с точки зрения визуального эффекта. Можно записать уравнения этих реакций и составить таблицу парных взаимодействий:



	Na_2S	SrI_2	AlBr_3	AgNO_3
Na_2S		Белый осадок	Газ + белый осадок	черный осадок
SrI_2	Белый осадок		Нет эффекта	Желтый осадок
AlBr_3	Газ + белый осадок	Нет эффекта		Светло-жёлтый осадок
AgNO_3	черный осадок	Желтый осадок	Светло-жёлтый осадок	

По условию задачи, на запах отличить раствор сульфида натрия невозможно, поэтому нужно ориентироваться только на визуальные эффекты.

Первое сливание двух произвольных растворов позволяет однозначно определить какие два вещества в этих растворах находятся (при этом по-прежнему неизвестно, какое вещество в каком растворе). Ниже рассмотрен **один** из возможных вариантов.

Предположим, что при сливании раствора №1 и раствора №2 образуется черный осадок. Значит, в этих растворах содержатся нитрат серебра и сульфид натрия.

Теперь возьмем раствор №1 и добавим к нему раствор №3.

А) Если в растворе №1 был нитрат серебра (а значит, в растворе №2 – сульфид натрия), а в результате образовался желтый осадок, значит в растворе №3 – иодид стронция, а в оставшемся растворе №4 – бромид алюминия. Таким образом, двух сливаний оказалось достаточно, чтобы определить все растворы.

Б) Если при добавлении к раствору №1 (где по-прежнему был нитрат серебра) раствора №3 образуется светло-жёлтый осадок, значит раствор №3 содержит бромид алюминия, а в растворе №4 – иодид стронция. В этом случае также достаточно оказалось двух сливаний.

В) Если в растворе №1 был, наоборот, сульфид натрия (а в растворе №2 нитрат серебра), а при добавлении раствора №3 образовался белый осадок и выделился газ, то в растворе №3 находится бромид алюминия. В оставшемся растворе №4 – иодид стронция. В этом случае также достаточно оказалось двух сливаний.

Г) Если при добавлении к раствору №1 (где по-прежнему был сульфид натрия) раствора №3 образуется только белый осадок, то в растворе №3 содержится иодид стронция, а в оставшемся растворе №4 – бромид алюминия. И опять оказалось достаточно двух сливаний.

Необходимо рассмотреть еще 5 вариантов первых сливаний под каждую возможную пару. Первое сливание — два произвольных раствора. Второе сливание — один из использовавшихся для первого сливания растворов и один из неиспользовавшихся (еще 4 варианта А-Г). Таким образом можно доказать, что всегда вне зависимости от того, какие растворы мы сливаем, достаточно двух действий.

Критерии оценивания:

Написаны 5 уравнений реакций — по 1 баллу за каждую реакцию, итого $1 \cdot 5 = 5$ баллов

Определено минимальное количество сливаний — 3 балла

Рассмотрены 6 вариантов — по 2 балла за каждый вариант, $2 \cdot 6 = 12$ баллов

Всего 20 баллов

2. «Неорганические аналоги углеводов»

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

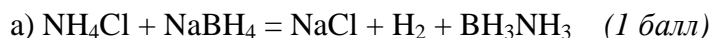
- 1) Напишите химические формулы соединений **A** и **B**, приведите их структурные формулы и опишите (изобразите) их пространственное строение;
- 2) Предложите способы синтеза соединений **A** и **B**, напишите уравнения соответствующих реакций;
- 3) Сопоставьте физические и химические свойства этана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

Решение:

1) Изоэлектронными являются соединения, имеющие в своём составе одинаковое число электронов (*1 балл*). Таким образом, **A** и **B** 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 B-N 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 (**A**):



б) Обмен основания Льюиса в комплексах гидрида бора:



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

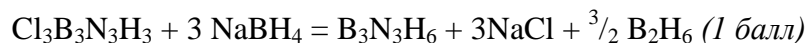
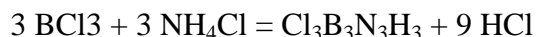


Способы синтеза боразина (**Б**):

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*).

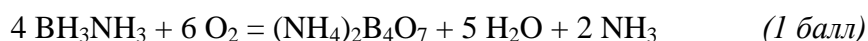
В отличие от этана, из-за наличия гидридных атомов водорода амминборан разлагается водой с выделением водорода:



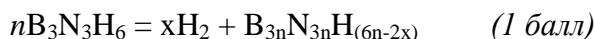
И бензол и боразин – жидкости при комнатной температуре, имеют практически одинаковую плотность и близкие температуры кипения (*1 балл*).

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:

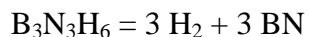
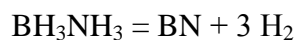


При длительном хранении боразина в инертной атмосфере он частично теряет водород и полимеризуется с образованием полиборазинов:



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).

3. «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 нитрилотриуксусной 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 А 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 В.

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.

4. «Неравновесное равновесие» (Скрипкин М.Ю.) (20 баллов)

В вакуумированный толстостенный вольфрамовый сосуд объемом 4,0 л поместили навеску 10 г карбоната магния и выдержали при заданной температуре в течение 3 суток. Определите, значение давления в ампуле, если ее выдерживали при 200 °С, 500 °С, 900 °С. Постройте график зависимости давления в ампуле от температуры. Опишите характер зависимости $P = f(T)$ на разных участках этого графика (линейный, параболический, экспоненциальный и т. д.), ответ аргументируйте. Оцените интервал температур, в котором меняется характер зависимости.

Для справки: константа равновесия и термодинамические характеристики реакции связаны соотношением $\Delta_r G^0 = -RT \ln K$, $\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S$. Стандартные энтальпии образования и стандартные энтропии веществ, а также значения насыпных плотностей приведены ниже в таблице.

	MgCO ₃	MgO	CO ₂
$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль	-1096,0	-601,5	-393,5
S^0_{298} , Дж/К·моль	65,1	27,1	213,7
ρ , г/см ³	3,04	3,58	

Решение



Определим равновесные давления углекислого газа

Для рассматриваемой реакции

$$\Delta_r H^0 = 101 \text{ кДж}, \Delta_r S^0 = 175,7 \text{ Дж/К}$$

Тогда

T, К	$\Delta_r G^0$, кДж	lnK	P, атм	P (Менд-Клап), атм
473,15	17,87	-4,54	0,011	0,12
773,15	-34,84	5,42	225,9	1,9
1173,15	-105,12	10,78	48050,1	2,89

Таким образом, в двух случаях давление равновесное давление превышает таковое, рассчитанное по уравнению Менделеева-Клапейрона в предположении полного разложения карбоната магния – в этой области пар будет ненасыщенным.

На первом участке справедливым будет соотношение $P = A \exp(-B/T)$, а на втором – будет линейно зависеть от T .

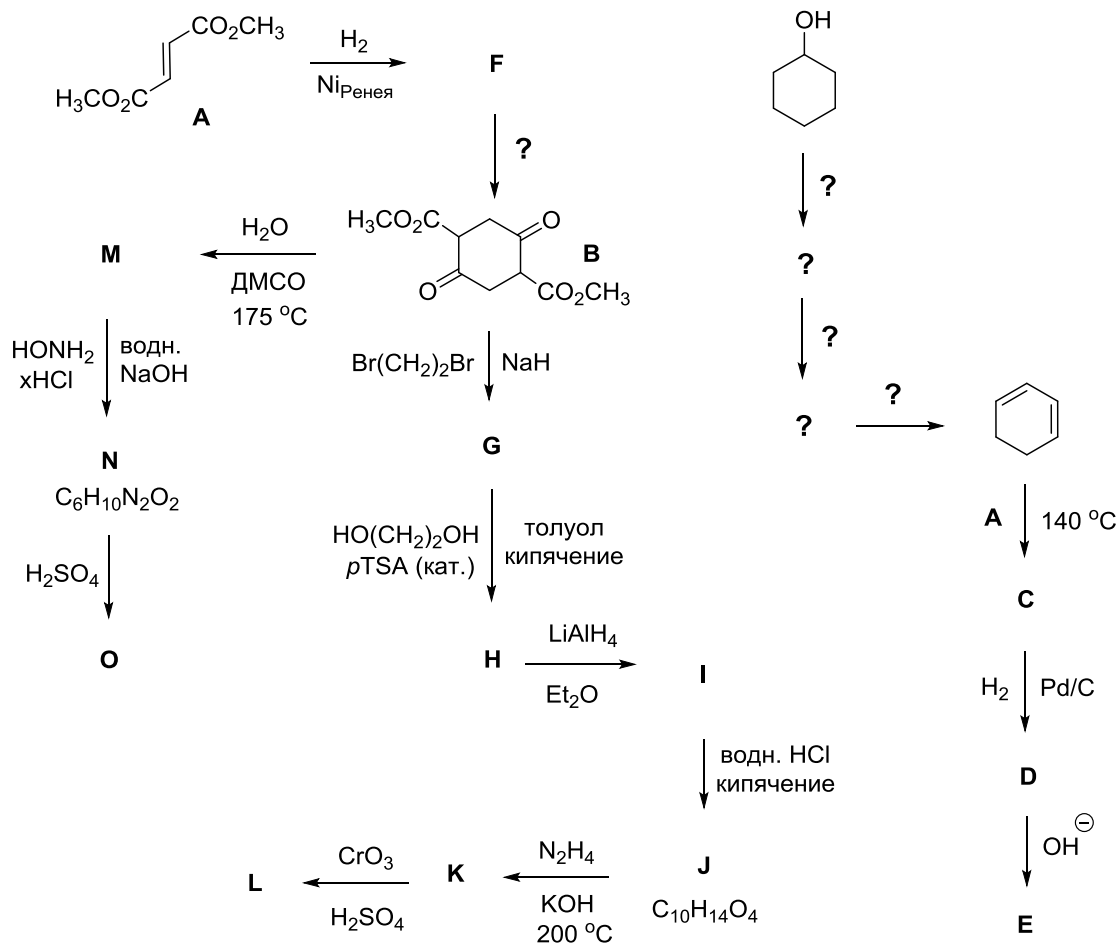
Критерии оценивания:

1. Расчет $\Delta_r H^0$ и $\Delta_r S^0$ – по 1 баллу – итого 2 балла
2. Расчет равновесного давления при трех температурах – по 2 балла – итого 6 баллов
3. Расчет давления ненасыщенного пара в предположении полного разложения карбоната – по 1 баллу – 3 балла
4. Сопоставление полученных данных – 3 балла
5. Описание вида графика – 4 балла
6. Попытка оценить точку (интервал) перехода (переход от одного вида зависимости к другому) – 2 балла

5. «Параллельный синтез изомеров»

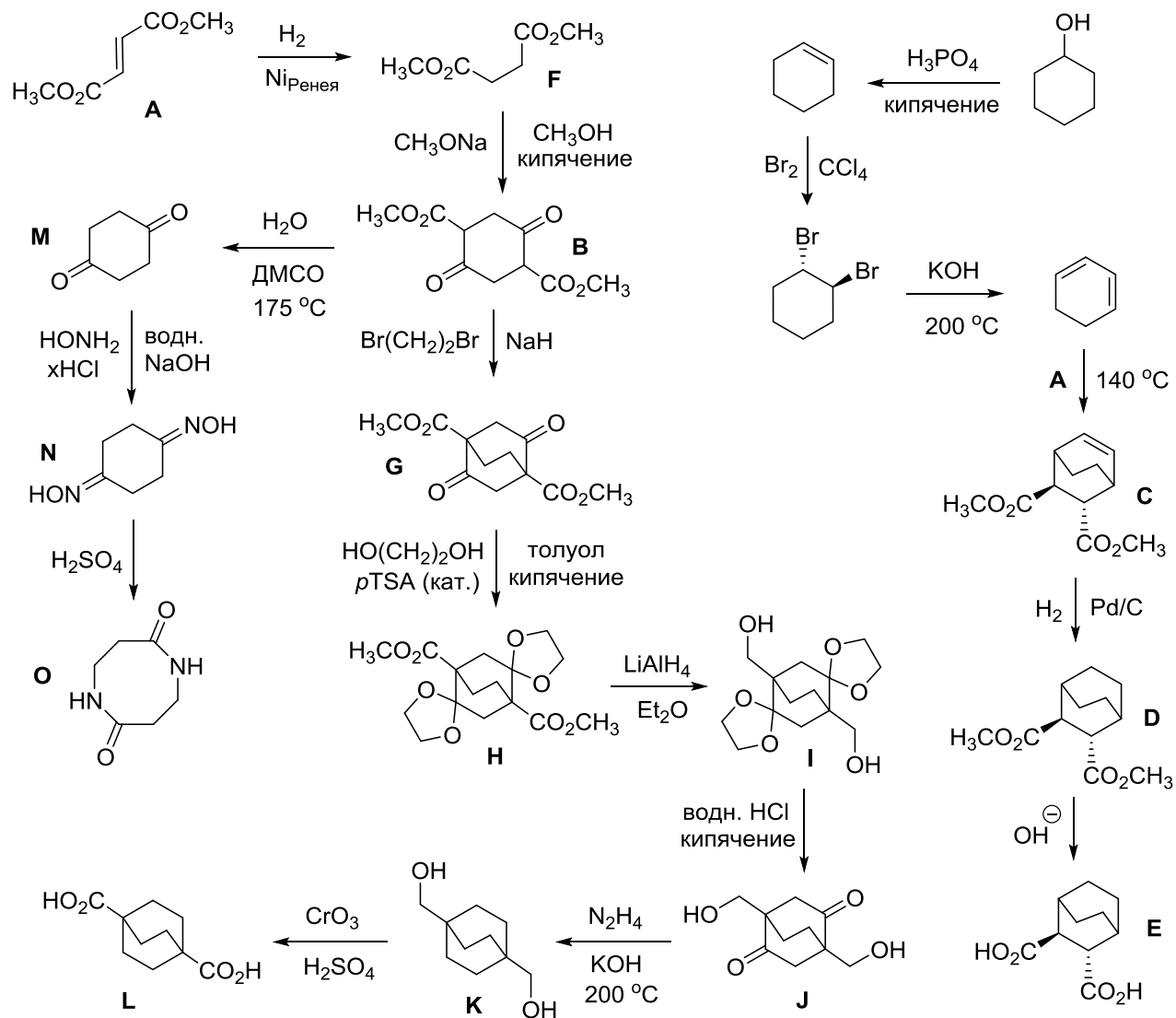
Из диметилового эфира фумаровой кислоты (**A**) можно получить два изомерных соединения (**E** и **L**), при этом молекула одного из них ахиральна, другое же получается в виде смеси оптических изомеров. Соединение **O**, получаемое из **B**, имеет цикл большего размера, ось симметрии второго порядка, перпендикулярную плоскости молекулы и является изомером соединения **N**.

1. Расшифруйте структуры, обозначенные на схеме буквами **C-O**.
2. Сколько и какие стереоизомеры есть у структуры **N**?
3. Предложите трехстадийный путь синтеза циклогексан-1,3-диена из циклогексанола.
4. Предложите условия и механизм превращения **F** в **B**.



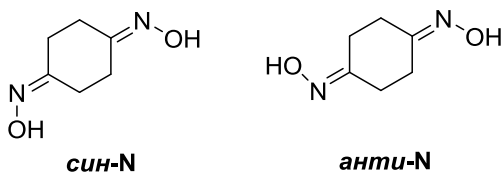
pTSA - *p*-толуолсульфоислота

Решение:

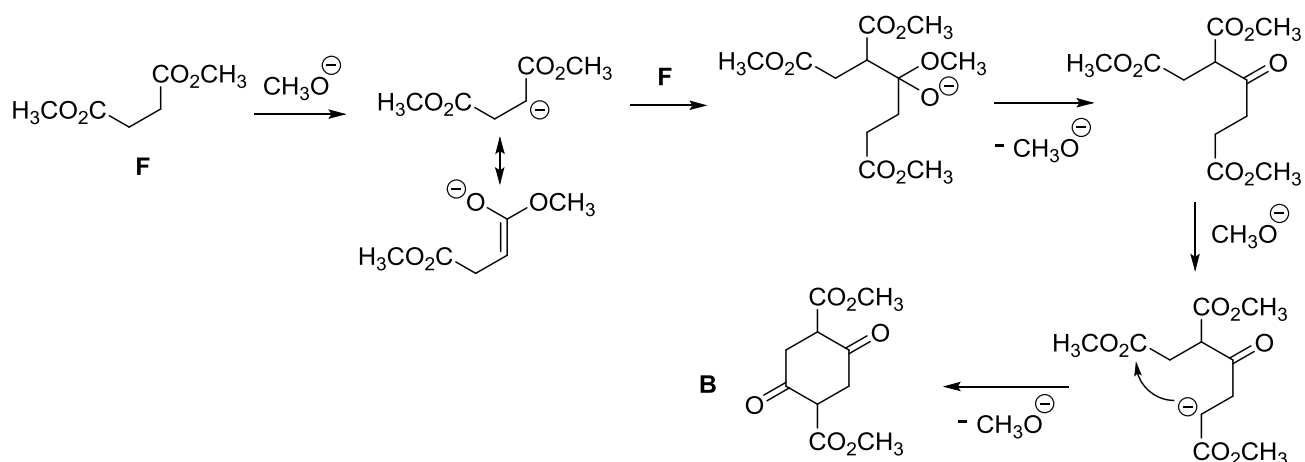


$p\text{TSA}$ - *p*-толуолсульфокислота

Структуре **N** соответствуют 2 стереоизомера (*син* и *анти*):



Механизм образования соединения **B** – двойная сложноэфирная конденсация диметилового эфира янтарной кислоты, протекающая на первой стадии как межмолекулярная реакция, а на второй – внутримолекулярно:



Критерии оценивания

По 1 баллу за структуры **C-O**, всего $1 \cdot 12 = 12$ баллов

За стереоизомеры структуры **N** 1 балл

По 1 баллу за каждую стадию синтеза циклогексан-1,3-диена из циклогексанола с указанием реагентов и условий (могут отличаться от представленных в решении), всего $1 \cdot 3 = 3$ балла

4 балла за правильный механизм превращения **F** в **B**.

Итого 20 баллов