

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

Очный тур

2023-2024 учебный год

11 класс

Задача 1. Разделение соседей

Проблема разделения металлов-соседей **M** и **L** важна для химической промышленности. Для выделения чистых металлов из смешанного сульфида $L_{1-x}M_{1+x}S_2$, была предложена следующая схема:

- обжиг на воздухе (реакция 1);
- растворение образовавшихся твердых продуктов в H_2SO_4 (реакции 2 и 3);
- добавление раствора $NaOH$ и пропускание хлора (реакции 4 и 5); затем добавление HCl до слабокислой реакции среды раствора (реакция 6). В результате образуется раствор и осадок 1, содержащий **L**, который отделяют фильтрованием.

Далее раствор защелачивают до выпадения осадка 2, содержащего **M**, который тоже отфильтровывают. Затем осадки прокаливают (реакции 7 и 8) и восстанавливают углем (реакции 9 и 10). В результате из двух осадков получают два металла.

При $x = 0,11$ из 100,0 г $L_{1-x}M_{1+x}S_2$ при общем выходе процесса выделения металлов 83% удастся выделить 23,95 г **L**.

1. Определите **M** и **L**, состав осадков 1 и 2. Запишите уравнения реакций 1–10. Дополнительно известно, что **M** и **L** расположены в одном периоде Периодической системы.

Ниже приведена методика синтеза комплексного соединения **E**.

«Раствор, содержащий 0,31 г соединения **X** (содержит металл **M**), был добавлен к раствору 1,39 г калиевой соли HDPPN (KDPPN) в жидком **F** (раствор 1). При перемешивании начал образовываться осадок, который затем был отфильтрован, промыт **F** и высушен в низком вакууме 6 часов. Был получен желтый порошок **E**. Продукт диамагнитен, стабилен при температурах ниже 82°C. Хранится без изменений в атмосфере азота, на воздухе очень медленно разлагается.»

Металл **M** и его более тяжелый аналог **M₂** в характерной для них степени окисления $+n$ нередко образуют плоско-квадратные комплексы.

2. Определите **M** и **M₂**, n . Какой тип гибридизации орбиталей центрального атома соответствует описанной геометрии?

Раствор 1 может быть приготовлен в 2 этапа:

- вначале проводят растворение металлического калия в жидком **F** ($T_{\text{кип}} = -33^\circ\text{C}$; при этом образуется интенсивно окрашенный раствор 2);
- затем в раствор 2 добавляют HDPPN (при этом происходит выделение легкого газа).

При образовании необходимого для синтеза **E** раствора KDPPN выделилось 57,79 мл газа (при н.у.). Элементный анализ HDPPN показывает, что в нем содержится около 90% углерода и около 6% азота, а ИК-спектр содержит полосы колебаний тройных связей углерод-углерод и углерод-азот. HDPPN не является оптически активным. Раствор KDPPN дает нерастворимые осадки с соединениями одновалентной меди и серебра. ЯМР-¹H спектр HDPPN содержит сигналы протонов в ароматической области.

3. Определите **F**. Чем обусловлена интенсивная окраска раствора 2?

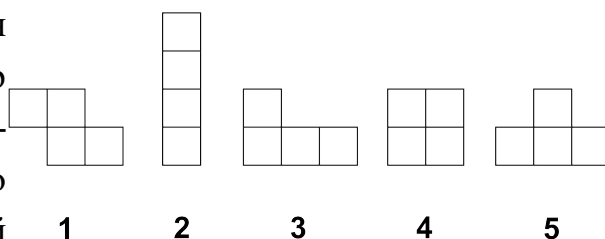
4. Определите молярную массу KDPPN и молекулярную формулу HDPPN. Изобразите все согласующиеся с условием структурные формулы HDPPN. Для ответа на следующие вопросы выберите любую.

Масса порошка **E** составила 0,927 г, а выход – 67%.

5. Определите соединения **X** и **E**. Изобразите структуры их анионов.

Задача 2. Химический тетрис

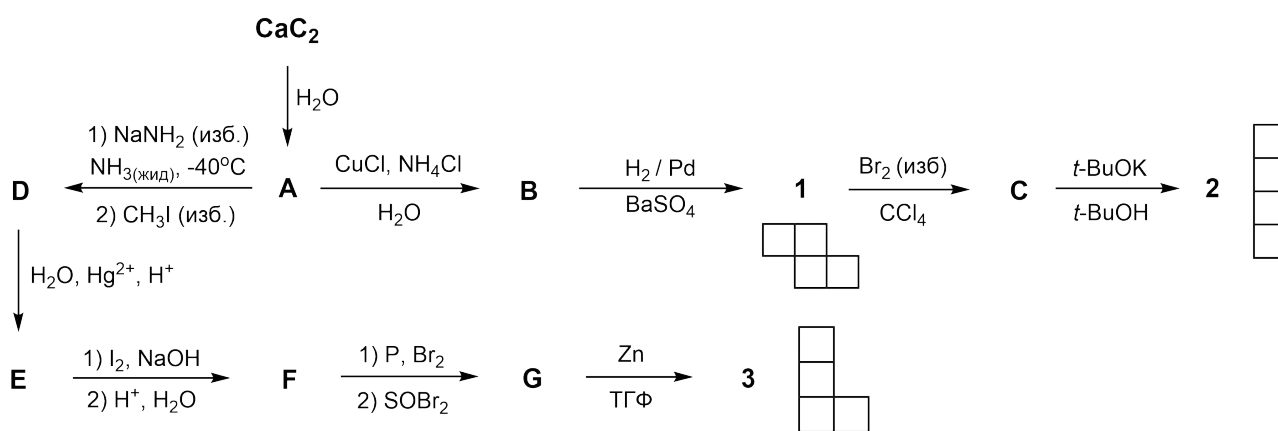
Почти 40 лет назад был выпущен тетрис – одна из самых популярных игр во всем мире. В этой задаче мы предлагаем вам синтезировать молекулы, чем-то напоминающие фигуры из всем известной игры. Всего вам предстоит получить 5 соединений соответствующих форм.



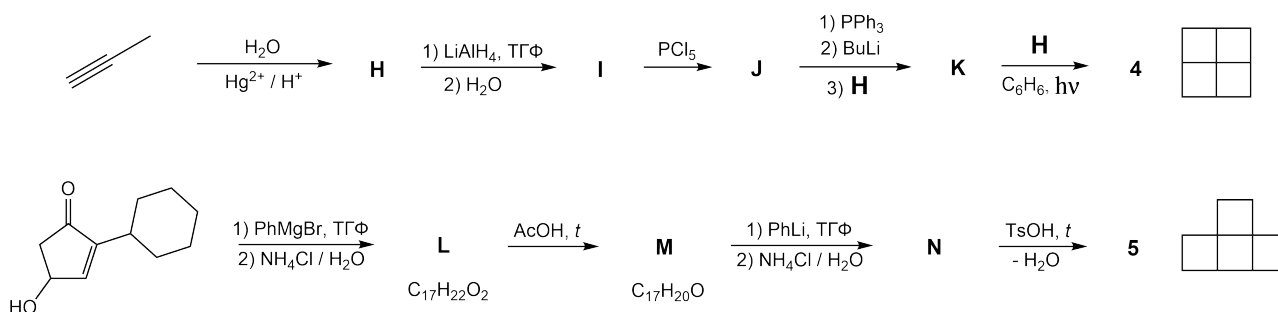
1 2 3 4 5

«Правила игры»: каждый квадратный элемент фигуры соответствует атому углерода, гетероатому или циклическому фрагменту, которые могут быть соединены одинарными, двойными или тройными связями. Атомы водорода при описании формы фигур не учитываются. При этом молекулы-фигуры 1-3 имеют ациклическое строение, а в составе соединений 4 и 5 присутствуют циклы. Поскольку в органических соединениях валентный угол равный 90° практически недостижим, в молекулах соединений 1-5 углы между структурными фрагментами фигуры могут быть больше или меньше 90° , но общее направление связей сохраняется.

Синтез первых трех соединений представлен в виде схемы, где принятые нами «правила игры» соблюдаются строго:



Далее предлагаем вам синтезировать оставшиеся две фигуры 4 и 5. Учтите, что молекула 4 будет иметь дополнительные углеродные заместители, которые не подходят под «Правила», а соединение L содержит только одну гидроксильную группу:

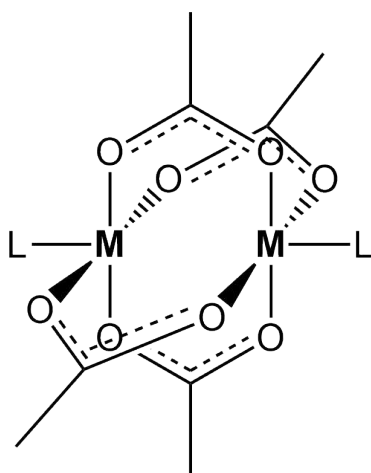


1. Напишите структурные формулы соединений А–N.

2. Определите структурные формулы веществ 1–5.

Задача 3. Китайские фонарики

Нередко встречающимся структурным фрагментом в кристаллах координационных соединений является биядерный центр, в котором четыре ацетат-аниона связывают два иона комплексообразователя, а два оставшихся координационных положения могут быть заняты лигандами (или нет). Такой фрагмент в научной литературе носит название «китайского фонарика» (или «гребного колеса»), и его структура представлена на рисунке ниже, а в таблице приведены некоторые сведения о комплексах K_1 – K_4 , содержащих подобный фрагмент.



Комплекс	Массовая доля М, %	Массовая доля С, %	Магнитные свойства	Расстояние М–М в металле, Å	Расстояние М–М в комплексе, Å
K_1	31,83	24,06	диамагнетик	2,56	2,64
K_2	27,64	25,54	диамагнетик	2,54	2,36
K_3	44,83	22,45	диамагнетик	2,80	2,11
K_4	39,01	18,54	парамагнетик (1 несп. \bar{e})	2,67	2,28

1. Пользуясь данными таблицы установите формулы комплексов K_1 – K_4 , ответ подтвердите расчетами. При написании формул ацетат-ион в координационной сфере можете обозначить как AcO .

Такие биядерные фрагменты представляют интерес с точки зрения магнитных свойств, поскольку число неспаренных электронов меньше, чем у свободных ионов комплексообразователя. Уменьшение числа неспаренных электронов при образовании таких биядерных структур обычно связано либо с образованием связи металл-металл, либо с антиферромагнитным взаимодействием через мостиковые лиганды (при этом связь металл-металл отсутствует).

2. С помощью электронно-ячеечных формул оцените максимально возможную целочисленную кратность связи металл-металл в комплексах K_1 – K_4 , а также число неспаренных электронов, приходящихся на два свободных иона комплексообразователя в каждом из четырех случаев.

3. Используя данные по расстояниям из вышеприведенной таблицы укажите комплексы с наличием связи металл-металл и комплексы, в которых связь металл-металл отсутствует, но есть антиферромагнитное взаимодействие. Ответ поясните.

Интересной особенностью подобных биядерных фрагментов является способность к образованию координационных полимеров, когда биядерные фрагменты «сшиваются» друг с другом мостиковым лигандом. Причем в качестве мостиков могут выступать как нейтральные органические молекулы, так и различные анионы (неорганические и органические).

Так, при взаимодействии солей цинка и меди(II) с ароматическими дикарбоновыми кислотами в среде распространенных органических растворителей получены соединения **A** ($ZnC_{11}H_{13}NO_6$) и **B** ($CuC_{17}H_{11}NO_4$). **A** содержит простейший возможный ароматический дикарбоксилат, причем каждый анион является мостиковым. Кроме того, лиганды **L** в **A** — простые неорганические молекулы, а молекулы органического растворителя, использованного в синтезе, располагаются в порах структуры **A**. **B** содержит более сложный ароматический дикарбоксилат, который выполняет аналогичную функцию. Позиции **L** в структуре **B** занимают одинаковые шестичленные ароматические N-донорные лиганды, которые в виде жидкости с неприятным запахом также используются как растворитель.

4. Изобразите структуры дикарбоксилата, входящего в состав **A**, и органического растворителя, заполняющего пустоты в его структуре. Качественно опишите форму пустот, которые образуются в структуре **A** и заполняются молекулами растворителя. Какие неорганические молекулы занимают позиции **L** в его составе?

5. Изобразите одну возможную структуру дикарбоксилата, входящего в состав **B**. Изобразите структуру лигандов **L** в его составе.

6. Кроме описанных случаев двумерных полимеров, модификация лиганда **L** позволяет синтезировать и линейные полимеры на основе ацетатных фонариков. Приведите пример двух нейтральных органических ароматических N-донорных лигандов, которые способны выступать мостиками между биядерными фрагментами при образовании линейных полимеров $[M_2(OAc)_4L]_n$.

Задача 4. Как дела? СносNO

Взаимодействие формальдегида (CH_2O) с диоксидом азота (NO_2) протекает преимущественно по двум путям, в результате чего основные продукты, которые удастся обнаружить в реакционной смеси – это NO , CO , CO_2 и H_2O .

1. Запишите уравнения реакций, описывающих два описанных пути взаимодействия формальдегида с NO_2 .

Несмотря на протекание двух реакций, их кинетика такова, что начальная скорость суммарного процесса хорошо описывается простым кинетическим законом:

$$r_0 = k[\text{NO}_2]_0^a[\text{CH}_2\text{O}]_0^b.$$

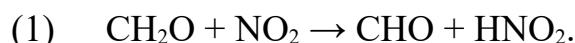
В таблице приведены данные о начальной скорости траты NO_2 в разных условиях проведения процесса.

r_0 , моль/(л·с)	$[\text{NO}_2]_0$, моль/л	$[\text{CH}_2\text{O}]_0$, моль/л	T , °C
$5,56 \cdot 10^{-5}$	$3,74 \cdot 10^{-3}$	$4,67 \cdot 10^{-3}$	177
$1,56 \cdot 10^{-5}$	$3,74 \cdot 10^{-3}$	$1,31 \cdot 10^{-3}$	177
$1,89 \cdot 10^{-4}$	$9,38 \cdot 10^{-3}$	$6,33 \cdot 10^{-3}$	177
$1,37 \cdot 10^{-5}$	$8,88 \cdot 10^{-3}$	$1,12 \cdot 10^{-3}$	157

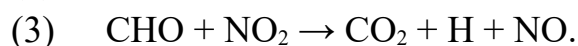
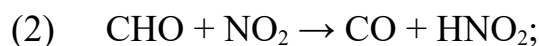
2. Рассчитайте порядки реакции по реагентам (a и b), константы скорости k при температурах 177 и 157°C. Не забудьте указать единицы измерения константы скорости.

3. Рассчитайте энергию активации реакции формальдегида с NO_2 .

Ключевой стадией в механизме данного процесса является стадия 1:



Образующийся радикал CHO вступает в 2 параллельные элементарные реакции (стадии 2 и 3):



При проведении реакции концентрация неустойчивых радикалов CHO остается почти постоянной и очень низкой из-за того, что общая скорость его траты в быстрых стадиях (2) и (3) оказывается фактически равна скорости достаточно медленной стадии (1). Кроме того, независимо от температуры количество образующегося CO в 2.0 раз больше количества образующегося CO_2 , так как константы скорости k_2 и k_3 не зависят от температуры. Независимым методом было установлено, что $k_2 + k_3 = 2,57 \cdot 10^{10}$ л/(моль·с).

4. Рассчитайте k_2 , k_3 и энергии активации стадий 2 и 3.

5. Рассчитайте концентрацию радикалов СНО в сосуде при проведении реакции, если $k_1 = 1,5$ л/(моль·с), $[\text{CH}_2\text{O}] = [\text{NO}_2] = 10^{-3}$ моль/л.

Хотя приведенных стадий 1–3 достаточно для примерного описания кинетики процесса, механизм протекающих процессов не исчерпывается тремя элементарными реакциями. Так, молекулы азотистой кислоты неустойчивы к распаду на устойчивые частицы, некоторые из которых уже присутствуют в сосуде (стадия 4). Кроме того, в сосуде из атомов водорода и NO_2 генерируются ОН-радикалы (стадия 5), а сами ОН-радикалы вступают в быстрые реакции с формальдегидом, превращающие его в 2 стадии в угарный газ (стадии 6, 7).

6. Запишите уравнения элементарных стадий 4–7. Коротко объясните, почему стадия 7 как дополнительный источник СО в системе не влияет на соотношение $\text{CO}:\text{CO}_2$, остающееся постоянным независимо от времени реакции, температуры и соотношения реагентов в сосуде.

Есть и другие элементарные реакции, трудно обнаруживаемые, но протекающие в данной системе, например: $\text{H} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CHO}$. Независимые исследования этой реакции показывают, что константа скорости этой реакции хорошо описывается зависимостью от температуры:

$$k = 3 \cdot 10^9 \cdot T^{1,27} \cdot e^{-\frac{1330}{T}}.$$

Зависимости такого типа можно описывать как аррениусовские зависимости с переменной энергией активации, причем энергия активации E_A при температуре T может быть рассчитана из уравнения:

$$\frac{d(\ln(k))}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}.$$

7. Получите и упростите выражение для зависимости энергии активации E_A данной реакции от температуры и рассчитайте ее при температуре 298 К.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

Li, Rb, K, Cs, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Be, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Pb, (H), Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au

РАСТВОРИМОСТЬ СОЛЕЙ, КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ В ВОДЕ

анион катион	OH ⁻	NO ₃ ⁻	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	S ²⁻	SO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	SiO ₃ ²⁻	PO ₄ ³⁻	CH ₃ COO ⁻
H ⁺		P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	P	P
NH ₄ ⁺	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	-	P	P
K ⁺	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
Na ⁺	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
Ag ⁺	-	P	P	H	H	H	H	H	M	H	-	H	P
Ba ²⁺	P	P	M	P	P	P	P	H	H	H	H	H	P
Ca ²⁺	M	P	H	P	P	P	M	H	M	H	H	H	P
Mg ²⁺	H	P	M	P	P	P	M	H	P	H	H	H	P
Zn ²⁺	H	P	M	P	P	P	H	H	P	H	-	H	P
Cu ²⁺	H	P	P	P	P	-	H	H	P	-	-	H	P
Co ²⁺	H	P	P	P	P	P	H	H	P	H	-	H	P
Hg ²⁺	-	P	-	P	M	H	H	-	P	-	-	H	P
Pb ²⁺	H	P	H	M	M	H	H	H	H	H	H	H	P
Fe ²⁺	H	P	P	P	P	P	H	H	P	H	H	H	P
Fe ³⁺	H	P	P	P	P	-	-	-	P	-	-	H	P
Al ³⁺	H	P	P	P	P	P	-	-	P	-	-	H	P
Cr ³⁺	H	P	P	P	P	P	-	-	P	-	-	H	P
Sn ²⁺	H	P	H	P	P	M	H	-	P	-	-	H	P
Mn ²⁺	H	P	P	P	P	P	H	H	P	H	H	H	P

P – растворимо **M** – малорастворимо (< 0,1 M) **H** – нерастворимо (< 10⁻⁴ M) **-** – не существует или разлагается водой

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	1 H 1.008																	2 He 4.0026	
2	3 Li 6.941	4 Be 9.0122												5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.180
3	11 Na 22.990	12 Mg 24.305												13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.066	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
4	19 K 39.098	20 Ca 40.078	21 Sc 44.956	22 Ti 47.867	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.845	27 Co 58.933	28 Ni 58.693	29 Cu 63.546	30 Zn 65.39	31 Ga 69.723	32 Ge 72.61	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.80	
5	37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc 98.906	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.91	54 Xe 131.29	
6	55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.9	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.20	83 Bi 208.98	84 Po [209]	85 At [210]	86 Rn [222]	
7	87 Fr [223]	88 Ra [226]	89 Ac [227]	104 Rf [265]	105 Db [268]	106 Sg [271]	107 Bh [270]	108 Hs [277]	109 Mt [276]	110 Ds [281]	111 Rg [280]	112 Cn [285]	113 Nh [284]	114 Fl [289]	115 Mc [288]	116 Lv [293]	117 Ts [294]	118 Og [294]	
*	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm [145]	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97					
**	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.029	93 Np [237]	94 Pu [242]	95 Am [243]	96 Cm [247]	97 Bk [247]	98 Cf [251]	99 Es [252]	100 Fm [257]	101 Md [258]	102 No [259]	103 Lr [262]					