

Олимпиада ИНХ – 2022.

Задача 1. Разминочная (30 баллов).

У страха глаза велики.

Вашему вниманию предлагаются 15 реакций, в которых не указаны коэффициенты и пропущена большая часть условий:

- | | |
|--|--|
| 1) $A + B_{\text{конц.}} \rightarrow V + G + H_2O$ | 9) $I + K_{\text{разб.}} \rightarrow L + M + H + H_2O$ |
| 2) $A + B_{\text{разб.}} \rightarrow V + D + H_2O$ | 10) $I + K_{\text{конц.}} \rightarrow H + O + H_2O$ |
| 3) $G \rightarrow E$ | 11) $J + M \rightarrow H$ |
| 4) $A + E \rightarrow V + D$ | 12) $K + M \rightarrow H + H_2O$ |
| 5) $D + J \rightarrow G$ | 13) $B + H \rightarrow G + K$ |
| 6) $G + J + H_2O \rightarrow B$ | 14) $K + L \rightarrow O$ |
| 7) $V \rightarrow G + J + Z$ | 15) $B + K \rightarrow P + H_2O$ |
| 8) $A + J \rightarrow Z$ | |

1. Расшифруйте вещества А – П, зная, что А, Ж и М являются простыми веществами с примерным отношением молекулярных масс 2:1:8, а И может быть получено из М в одну стадию.
2. Напишите уравнения всех реакций с указанием всех необходимых условий.

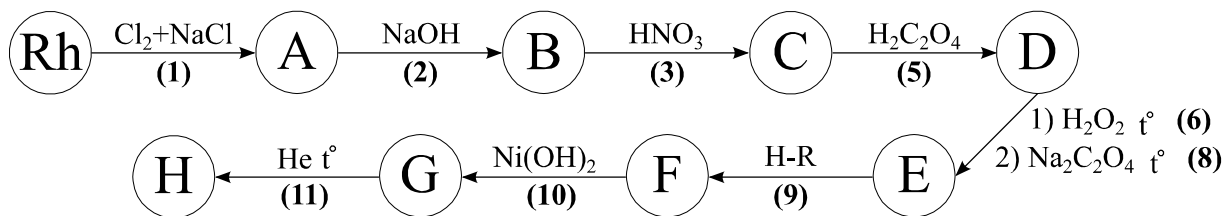
Задача 2. Любителям оксалатов посвящается (28 баллов).

Нужно делать так, как нужно. А как не нужно, делать не нужно.

© Винни-Пух

Большинство из вас уже успели поработать в химической лаборатории одного из институтов СО РАН, и наверняка осуществляемые вами синтезы под руководством научного руководителя казались очень простыми. Однако для того, чтобы синтетический путь был легок и ясен, а выходы ограничивались лишь вашим умением переносить вещество с фильтра в бюкс, требуются глубокие рассуждения, кропотливая работа, а зачастую и ряд неудачных экспериментов.

В лаборатории ХРПМ ИНХ СО РАН группа ученых разработала способ получения нанодисперсных биметаллических сплавов на базе родия и поздних 3d-металлов. Для этого металлический родий хлорировали при 600°C с избытком NaCl, получая А ($\omega(\text{Rh}) = 26.76\%$) (**реакция 1**). Затем А растворили в воде и отфильтровали от осадка. Полученный раствор прикапывали к 1М раствору NaOH для получения В (**реакция 2**), причем щелочь взята в 100-кратном избытке. Далее полученный раствор аккуратно нейтрализовали HNO₃ до pH = 7 (**реакции 3, 4**), отделили выпавший осадок С, промыли его несколько раз водой. После чего растворили С в избытке щавелевой кислоты с образованием D (**реакция 5**). Затем к раствору добавили избыток перекиси водорода и кипятили (**реакции 6, 7**), в результате чего оксалат частично окислился, и образовался раствор, содержащий преимущественно всего два иона, причем pH раствора стал практически равен 7. Если к полученному раствору добавить оксалат натрия в строгом соотношении $n(\text{Rh}) : n(\text{Na}) = 1 : 1$, а затем кипятить несколько часов (**реакция 8**), то единственным продуктом реакции будет соль Е с внутрисферной водой в транс-конфигурации. Из такой соли можно получить кислоту F на катионообменной колонке (**реакция 9**). В реакции раствора F со свежесажженным Ni(OH)₂ при медленном концентрировании образуется высокорастворимое координационное соединение G (**реакция 10**), разлагающееся в атмосфере гелия (**реакция 11**) с образованием единственного твердого продукта H ($\omega(\text{Rh}) = 77.81\%$).



- Расшифруйте аббревиатуру ХРПМ ИНХ СО РАН.
- Напишите формулы соединений А–Н и уравнения реакций 1 – 11, зная, что родий в комплексных соединениях имеет октаэдрическое окружение. Реакции 4 и 7 не указаны на схеме, поскольку не связаны с превращениями Rh, однако следуя тексту задачи, вам не составит труда их написать.
- Как всем известно, дьявол кроется в деталях. Попробуйте ответить на ряд синтетических вопросов, связанных с указанными превращениями в задаче:
 - Почему Н нецелесообразно получать напрямую из металлических Rh и Ni?
 - Для чего в реакции 1 берется избыток NaCl для получения А?
 - Как так получается в реакции 6, что перекись окисляет оксалат только частично, несмотря на избыток H₂O₂?
 - В чем необходимость нагревания в реакции 8 при получении Е?

Задача 3. Радость физхимика – страх неорганика (31 балл).

Мало создать шедевр. Надо еще найти людей, которые бы его оценили.

HF – кислота с очень необычными свойствами. Она является слабой кислотой ($K_a = 6.2 \cdot 10^{-4}$), однако ее кислотно-основные процессы не ограничиваются одной лишь диссоциацией. Плавиновая кислота способна присоединять фторид-ион с образованием гидрофторида HF₂⁻ ($K = 3.9$). Из-за этого ее растворы в определенном диапазоне концентраций превосходят по кислотности более сильные кислоты, например теллуридоводородную H₂Te ($K_{a1} = 2.3 \cdot 10^{-3}$, $K_{a2} = 6.9 \cdot 10^{-13}$).

- Определите начальную концентрацию C₀(HF), если известно, что раствор имеет pH = 1.
- Каким будет pH раствора H₂Te с такой же начальной концентрацией, какая получилась для C₀(HF) в пункте 1?

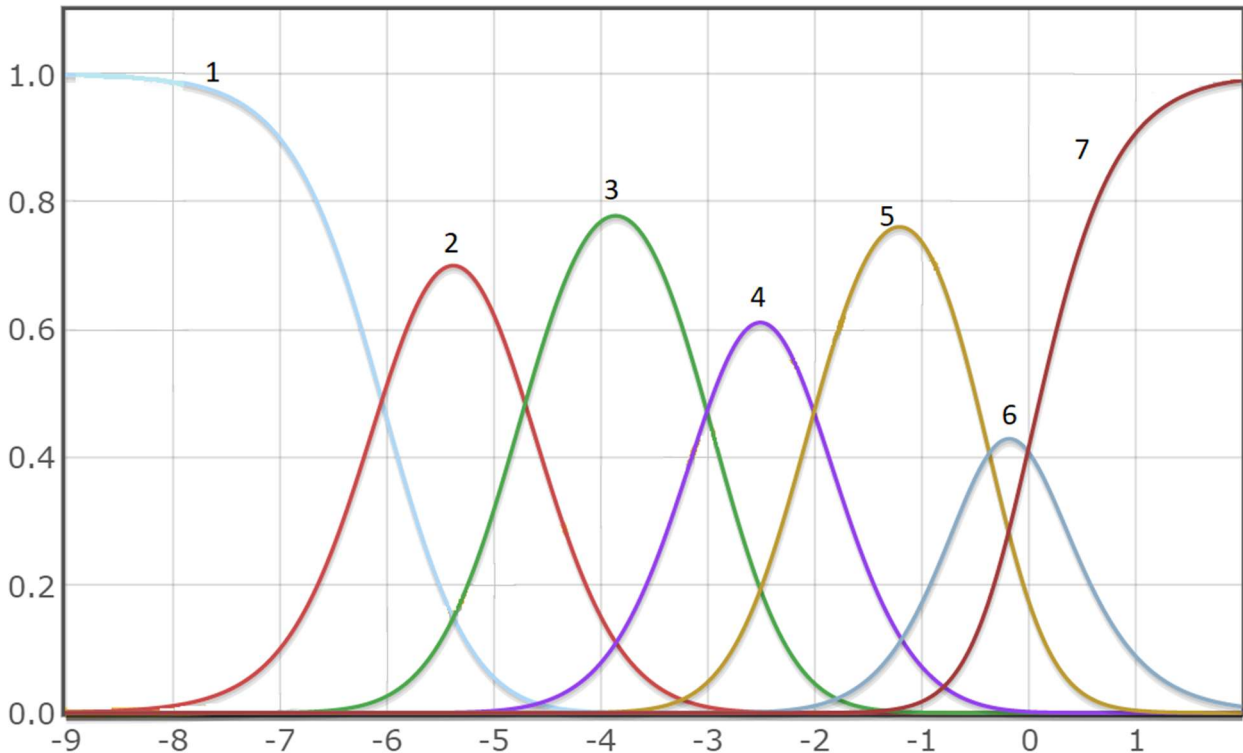
Попробуем разобраться в природе образования HF₂⁻. В гидрофторид-ионе энергия водородной связи настолько велика, что сама частица становится симметричной, и обе связи H–F – одинаковыми по энергии. Для эндотермической реакции H₂ + F₂ = HF₂⁻ + H⁺ изменение энергии составляет ΔE = 8.5 эВ. Известно, что при присоединении электрона к атому фтора выделяется 3.6 эВ, а для удаления электрона из водородоподобной (одноэлектронной) частицы необходимо затратить E = 13.6 · (z²/n²) эВ, где z – заряд ядра, а n – энергетический уровень, с которого удаляют электрон. Энергии связи в молекулах H₂ и F₂ равны соответственно E_{св}(H₂) = 4.5 эВ и E_{св}(F₂) = 1.6 эВ, а в молекуле HF E_{св}(HF) = 5.9 эВ.

- Рассчитайте E_{св} в HF₂⁻, считая разрыв гомолитическим (HF₂⁻ → H + F + F⁻).
- Чему будет равна E_{св} в HF₂⁻ в случае гетеролитического разрыва (HF₂⁻ → H⁺ + 2F⁻)?
- Какое из двух полученных значений E_{св} в HF₂⁻ истинное?

Кроме того, фторид-ион часто выступает лигандом в комплексах с катионами металлов. Значения полных констант образования (β_x) фторидных комплексов железа(III) по уравнениям Fe³⁺ + xF⁻ ⇌ [FeF_x]^{3-x} в логарифмическом виде приведены в таблице:

lgβ ₁	lgβ ₂	lgβ ₃	lgβ ₄	lgβ ₅	lgβ ₆
6.04	10.74	13.74	15.74	16.10	16.10

Таким образом, в зависимости от концентрации фторида в растворе, можно получить различные формы, распределение которых представлено на графике:



6. При какой равновесной концентрации $[F^-]$ концентрации $[FeF_5]^{2-}$ и $[FeF_6]^{3-}$ будут равны?
 7. Какие величины отложены по осям абсцисс и ординат на графике?
 8. Укажите каким формам соответствует каждая кривая на графике (1 – 7). Продуктами гидролиза, а также различными геометрическими изомерами предполагается пренебречь.

Задача 4. Вернер этого не расскажет (29 баллов).

Я Не могу Решить уравнение, не зная переменных.

© Железный человек

В 1964 г. Ф.А. Коттон ввел термин «кластер» для обозначения веществ, молекулы которых содержат остов из ковалентно связанных друг с другом атомов металла. Первые работы Коттона в большинстве своем были посвящены изучению очень тугоплавкого d -металла **М**. Из-за низкой доступности и высокого спроса **М** входит в ТОП-10 самых дорогих (среди имеющих стабильные изотопы) металлов в мире.

Известно, что многие простейшие, с точки зрения состава, соединения металла **М** являются кластерными. Так, бинарное соединение **В** с массовой долей одного из элементов 67.1 % представляет собой полимер с треугольными фрагментами $\{M_3\}$ (Рис. 1) и может быть получено в две стадии из элементарного **М** (реакции 1 и 2;

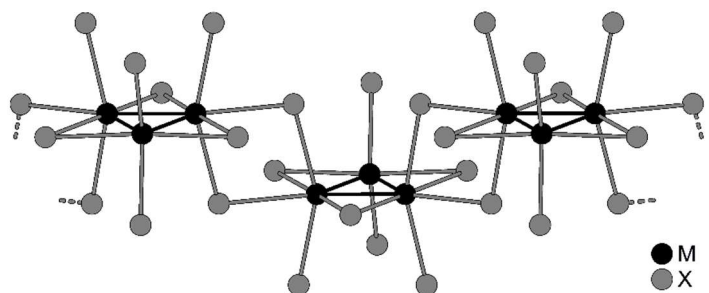
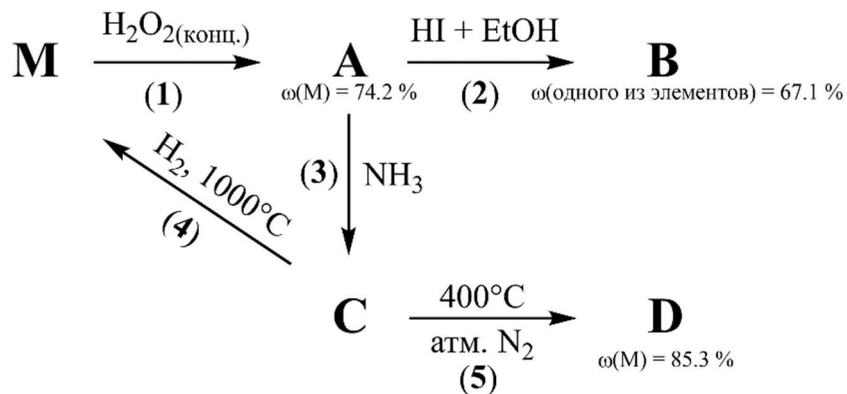


Рис. 1. Строение **В**.

А – желтоватая жидкость с массовой долей **М** 74.2%, которая существует только в водных растворах, максимальная концентрация достигает 70%.

При добавлении к **A** водного раствора аммиака происходит выпадение осадка белого малорастворимого соединения **C** (реакция 3), которое при нагревании до 1000 °С в токе водорода восстанавливается до металла (реакция 4), а при нагревании до 400 °С в атмосфере азота или под вакуумом превращается в черный порошок **D** с массовой долей **M** 85.3 % (реакция 5).



Совсем недавно в Лаборатории синтеза кластерных соединений и материалов ИНХ СО РАН было продемонстрировано, что **B** является удобным исходным соединением для получения кластерных комплексов различного состава. Например, в реакции **B** с халькогенами и избытком KCN при температуре 350 °С могут быть получены комплексы $\text{K}_4[\{\text{M}_4\text{Q}_4\}(\text{CN})_{12}]$ (где $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) с тетраэдрическим кластерным ядром $\{\text{M}_4\text{Q}_4\}$ по уравнению:



Комплексы $\text{K}_4[\{\text{M}_4\text{Q}_4\}(\text{CN})_{12}]$ имеют следующее строение: к каждой грани тетраэдра M_4 координирован внутренний μ_3 -мостиковый халькогенидный лиганд, дополнительно каждый атом **M** связан с тремя внешними цианидными лигандами (Рис. 2).

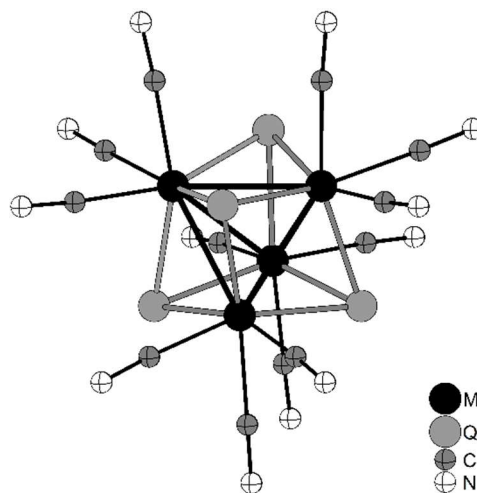


Рис. 2. Строение аниона $[\{\text{M}_4\text{Q}_4\}(\text{CN})_{12}]^{4-}$

Чуть позже было показано, что прямая реакция **B** с цианидом калия также приводит к образованию кластерных комплексов, причем в зависимости от условий реакций строение продуктов различается:

1. При проведении реакции **B** с KCN в водном растворе образуется ионный комплекс **E** с зарядом кластерного аниона 5- (реакция 7). При этом треугольное кластерное ядро (металлоостов $\{\text{M}_3\}$ и внутренние мостиковые лиганды) соединения **B** сохраняется. Ниже для **E** приведены фрагмент масс-спектра, показывающего для вещества продукты его разложения при ионизации, имеющие определенное отношение молекулярной массы и заряда m/z (а), и ^{13}C -ЯМР-спектр (б). На последнем наблюдается два сигнала с соотношением интегральных интенсивностей 1 : 2, что говорит о двух группах неэквивалентных атомов углерода в составе **E** с отношением их количеств, равным 1 : 2. Согласно результатам CHN-анализа содержание углерода и азота составляет 7.9 и 9.2 масс. %, соответственно.

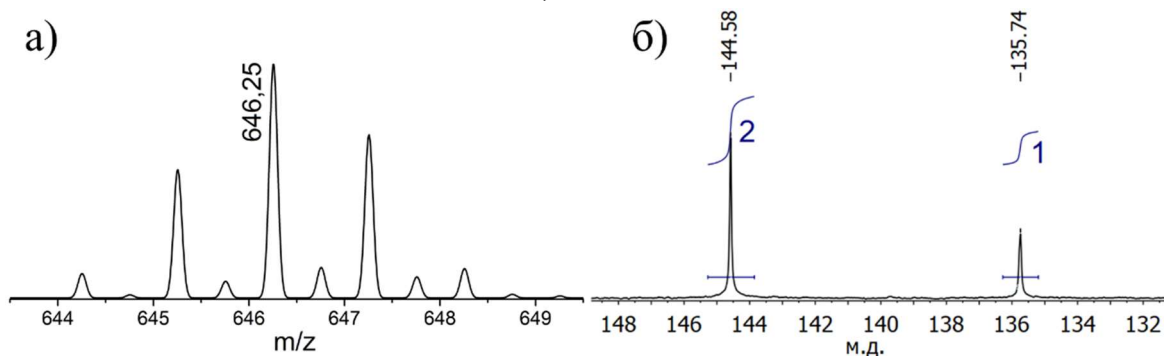


Рис. 3. Фрагмент масс-спектра (а) и ЯМР-спектр ^{13}C (б) для комплекса **E**.

2. В реакции **B** с избытком KCN при температуре 480 °С аналогично реакциям с халькогенами образуется тетраэдрический комплекс **F**, формулу которого вместе с противоионами можно записать следующим образом: $K_x[\{M_4L_4\}(CN)_{12}]$ (**реакция 8**). Его строение схоже со строением комплекса в $K_4[\{M_4Q_4\}(CN)_{12}]$ за исключением внутренних μ_3 -мостиковых лигандов, вследствие чего комплекс имеет другой заряд. Лиганд **L** образуется в ходе реакции из цианид-ионов и представляет собой депротонированную молекулу органического растворителя, широко используемого в лабораториях. Ниже приведены ^{13}C - и ^{14}N -ЯМР-спектры для комплекса **F** (разные сигналы относятся к разным типам атомов углерода и азота в его составе).

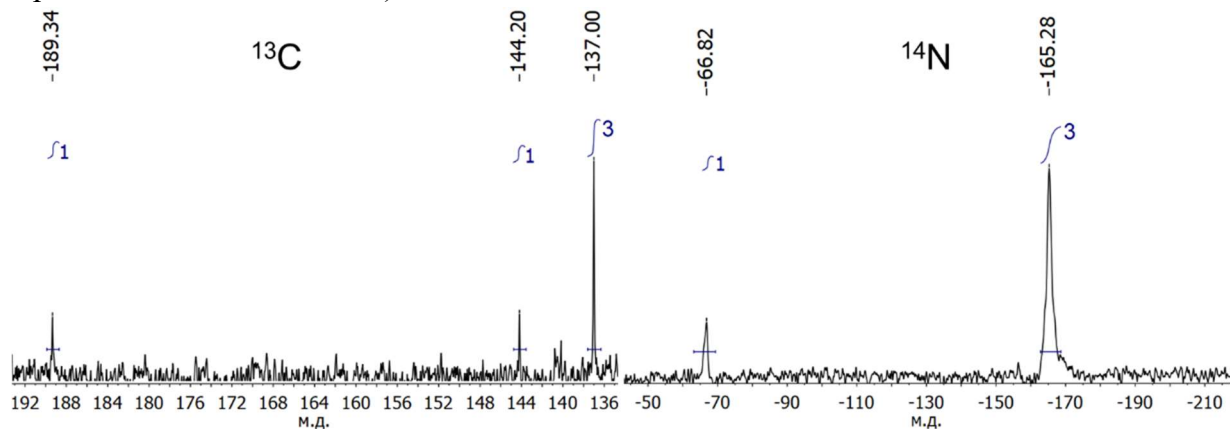


Рис. 4. ^{13}C - и ^{14}N -ЯМР-спектры для комплекса **F**.

1. Определите соединения **M**, **A**, **B**, **C**, **D** и напишите реакции **1** – **5**. Рассчитайте кратность связи металл-металл в соединении **B**. Назовите соединение **C**.

Подсказка: в образовании связей металл-металл участвуют только d-электроны.

2. Рассчитайте кратность связи в $K_4[\{M_4Q_4\}(CN)_{12}]$ и закончите уравнение реакции **6**.

3. Определите состав кластерного комплекса **E**, нарисуйте его строение. Напишите уравнение реакции **7**. Соотнесите сигналы на ЯМР-спектре с атомами углерода в составе комплекса **E**. Изменяется ли кратность связи металл-металл при переходе **B** → **E**?

4. Определите лиганд **L**, количество катионов x в комплексе **F** и напишите его формулу. Предложите остальные продукты образования лиганда **L** из цианид-ионов. Соотнесите сигналы на ЯМР-спектрах с атомами углерода и азота в составе комплекса **F**. Напишите уравнение реакции **8**.

Задача 5. 15 оттенков зеленого (32 балла).

Все зеленые цвета зелены. Но некоторые из них более зелены, чем другие.

С опозданием придя на пересдачу зачета по неорганической химии, Сонливый Химик получил от Профессора весьма необычное задание. На столе перед ним стоял штатив с восемью пронумерованными пробирками, в шести из которых находились растворы с зелеными окрасками совершенно разной интенсивности и глубины – от едва заметной до ярко-изумрудной. Однако раствор **7** был интенсивно фиолетовым, а **8** – оранжевым.

«Тебе необходимо определить соль, находящуюся сейчас в каждом пронумерованном растворе, с помощью имеющихся дополнительных растворов и свободных пробирок». – сказал Профессор. – «Известны периоды элементов, образующих катионы, а массовая доля одного из элементов в безводной соли **3** равна 61.36%. Приступай.»

Период, в котором находится элемент, образующий катион в соли								
Соль	1	2	3	4	5	6	7	8
Период	4	4	6	6	4	4	5	7

Сонливый Химик, быстро прикинув, какие соли могут иметь зеленые окраски, спросил:

– Как я определю анионы?

– Хороший вопрос. – загадочно улыбнулся Профессор. – В семи из восьми растворов анион одноэлементный. И этот элемент образует зеленоватое простое вещество.

Проведя все манипуляции с использованием дополнительных растворов, студент составил таблицу наблюдаемых эффектов:

№ р-ра	Добавленный дополнительный раствор		
	NaOH (10% р-р)	NH ₃ (12% р-р)	H ₂ O ₂ (3% р-р)
1	Зеленый осадок [1]	Зеленый осадок; затем – ярко-синий раствор [2]	Нет изменений
2	Серо-зеленый осадок [3]; затем – изумрудно-зеленый раствор [4]	Серо-зеленый осадок	Нет изменений
3	Светло-зеленый осадок [5]	Светло-зеленый осадок	Нет изменений
4	Светло-зеленый осадок [6]	Светло-зеленый осадок	Нет изменений
5	Голубой осадок [7]	Голубой осадок; затем – ярко-синий раствор [8]	Нет изменений; затем – голубой раствор [9]
6	Грязно-зеленый осадок [10]; быстро буряющий на воздухе [11]	Серо-зеленый осадок; быстро буряющий на воздухе	Желто-коричневая суспензия [12]; обильное выделение газа [13]
7	Нет изменений	Нет изменений	Исчезновение окраски, бурый осадок, обильное выделение газа [14]
8	Оранжевый осадок [15]	Желтый осадок [16]	Светло-желтый осадок [17]

После некоторых раздумий и расчетов, Сонливый Химик смог верно написать формулы семи первых солей. Тем не менее, его очень смутил покрывавший стенки пробирки 7 тонкий слой бурого осадка, который он обнаружил только тогда, когда начал расходовать раствор из неё. Что касается пробирки 8, то студент не смог предложить ни одной толковой идеи. Он был крайне раздосадован последней неудачей, хотя и с треском получил свой зачет за семь верных формул и аккуратно написанные уравнения реакций.

– Зачем вы дали мне два незеленых раствора? – прямо задал последний вопрос Сонливый Химик, уже собираясь уходить из лаборатории. – Они не вписываются в очень красивую идею задачи.

– Не зачем, а почему. – ухмыльнулся Профессор. – Потому что ты сегодня опять опоздал.

1. Напишите формулы восьми солей, находившихся в проанализированных студентом растворах, и напишите все уравнения реакций [1 – 16], обозначенных в таблице. Формулу соли 3 подтвердите расчетом.

2. Поясните с помощью уравнений реакций, какое отношение содержимое пробирок 7 и 8 имеет к «зеленым растворам».

3. С учетом загаданных солей, простого вещества и продуктов из таблицы, в условии упомянуты 14 зеленых соединений. Следуя названию задачи, предложите формулу *еще одной соли*, зеленую окраску которой обеспечивает частица, отсутствующая в четырнадцати уже встретившихся веществах.

4. Назовите писателя, известная цитата которого «обыграна» в эпиграфе к данной задаче.