

Задания олимпиады ИНХ-2024

Задача 1. Эквимольная смесь (33 балла).

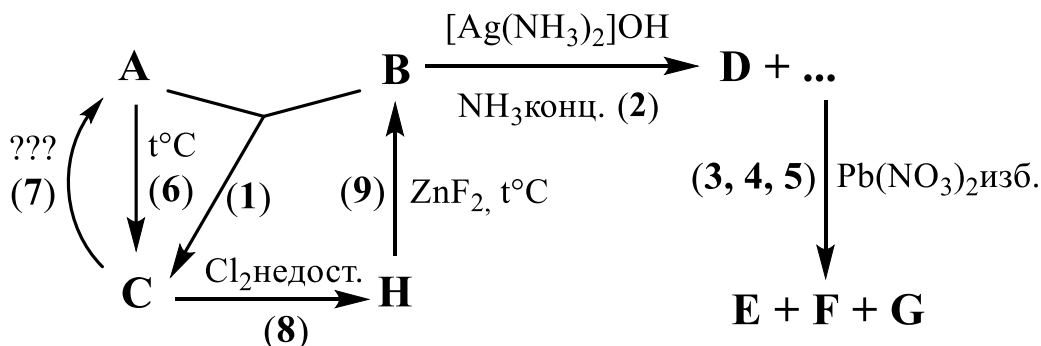
Александр Зосимович был поистине выдающимся педагогом. Каждый раз перед началом занятия он, готовясь, доставал из кармана своего потертого пиджака маленькую бумажку и внимательно перечитывал её раз за разом. После такой подготовки, на занятии он мог сходу решить любую сложную задачу и непринужденно объяснить её решение так, чтобы понял каждый. После смерти преподавателя, ученики решили найти его старый пиджак, чтобы взять из кармана тот самый листочек. Всем было очевидно, что на маленьком клочке бумаги скрыт источник великой мудрости, магические заклинания, которые помогали Маэстро быть лучшим в своём деле. Найдя наконец пиджак, достав из кармана и развернув заветный листок, ученики Александра Зосимовича увидели, что на нём были написаны всего лишь три слова: «Читайте условие задачи»

(с) старый анекдот, в котором любые совпадения с реальными людьми случайны

Эквимольная газовая смесь **A+B** имеет плотность по аргону 1,525. Смесь нестабильна при комнатной температуре из-за медленно протекающей реакции между её компонентами. Однако, при температуре сухого льда ($-78\text{ }^{\circ}\text{C}$) смесь устойчива продолжительное время и даже остаётся полностью газообразной. При нагревании (в полном отсутствии воздуха) 9,15 г этой смеси до полного окончания реакции [1] образуется 4,65 г твердого простого вещества **C**, состоящего из четырехатомных молекул, в то время как плотность газа ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$) по аргону снижается до 0,5.

9,15 г смеси удалось разделить при её охлаждении в инертной атмосфере до $-95\text{ }^{\circ}\text{C}$. Оставшееся при этой температуре газообразным вещество **B** медленно, но полностью поглощается при комнатной температуре аммиачным раствором оксида серебра [2] с образованием 16,2 г черного осадка **D**. При добавлении к оставшемуся раствору избытка нитрата свинца(II) выпадает белый осадок, содержащий трехэлементное **E** [3] и двухэлементное **F** [4] (суммарная масса **E+F** составляет 58,02 г), а также значительное количество **G** [5].

Полученное при низкотемпературном разделении смеси соединение **A** при нагревании в инертной атмосфере разлагается с образованием 2,325 г вещества **C** [6]. **A** может быть синтезировано из **C** в одну стадию по хорошо известной реакции [7]. Напротив, вещество **B** крайне сложно получить чистым из **C** одностадийным синтезом, несмотря на его кажущуюся простоту. Вместо этого **C** вводят в реакцию с недостатком хлора [8], после чего полученное **H** нагревают с безводным фторидом цинка [9].



1. Приведите формулы соединений **A–H**. Формулы **A–F** подтвердите расчетами. Дайте номенклатурное название веществу **A**.

2. Напишите уравнения реакций 1–9.

3. Перенесите в свою работу и заполните следующую таблицу, вставив в клеточки по одному числу из предложенного набора:

Возможные значения: 0,58; 1,02; 93,5; 96,3; 171; 185; 200			
Вещество	$T_{\text{кип}}, \text{K}$	Дипольный момент молекулы, Дб	Валентный угол, °
A			
B			

4. Укажите значения валентных углов, которые следовало бы ожидать от **A** и **B** в рамках теории гибридизации. Кратко поясните причину отличия валентных углов от теоретических, а также причину их различия между **A** и **B**.

Задача 2. Чудесная минеральная добавка (15 баллов).

*«Чудесная минеральная добавка» при приёме внутрь
излечивает ВИЧ, малярию, гепатит, грипп,
простуду, аутизм, акне, рак и другие заболевания.
Джим Хамбл, «The Miracle Mineral Solution of the 21st Century»*

Двухэлементный парамагнитный газ **X** можно легко получить в лабораторных условиях. При взаимодействии красно-розового простого вещества **A** с концентрированной кислотой **B** [1] образуется газ **X** с плотностью по водороду равной 33,75. Если поместить полученный таким образом газ в сосуд с постоянным давлением и сильно нагреть [2], то плотность газовой фазы по водороду снизится в 1,50 раза. Упомянутую «чудесную минеральную добавку» можно получить следующим способом: газ **X** пропускают через воду при этом он частично превращается в смесь кислот **B** и **C**. В полученный желто-оранжевый раствор вносят гидроксид бария, концентрированную перекись водорода [3] и встряхивают до обесцвечивания. Далее раствор нагревают до кипения и вносят сульфат натрия [4], образовавшийся осадок отфильтровывают, а фильтрат упаривают до выпадения кристаллогидрата, который полностью обезвоживается в эксикаторе над твердым КОН, превращаясь в **D**. Растворяя кристаллы вещества **D** в 10% водном растворе лимонной кислоты, получают «чудесную минеральную добавку».

1. Напишите формулу **X**, подтвердив свой ответ расчетом.
2. Напишите формулы веществ **A – D** и уравнения реакций 1–4.
3. Чем грозит человеку употребление внутрь упомянутой «чудесной минеральной добавки»?
4. Предскажите отношение к димеризации молекул газа **X**. Объясните свой ответ.

Задача 3. Zwerg, Gnom, Heinzelmännchen (36 баллов).

«Не трогай свечу!»
(с) Персонаж из вселенной Warcraft.

Металл **M** образует гидроксиды $M(OH)_2$ и $M(OH)_3$ со значениями произведений растворимости $1.6 \cdot 10^{-15}$ и $4.0 \cdot 10^{-45}$ соответственно. Если попытаться растворить по отдельности эти осадки в воде, то одного из этих осадков, в пересчете на формулу $M(OH)_x$, растворяется по массе в $1.556 \cdot 10^{18}$ раз больше, чем другого. Для $M(OH)_2$ вкладом OH^- от воды пренебречь.

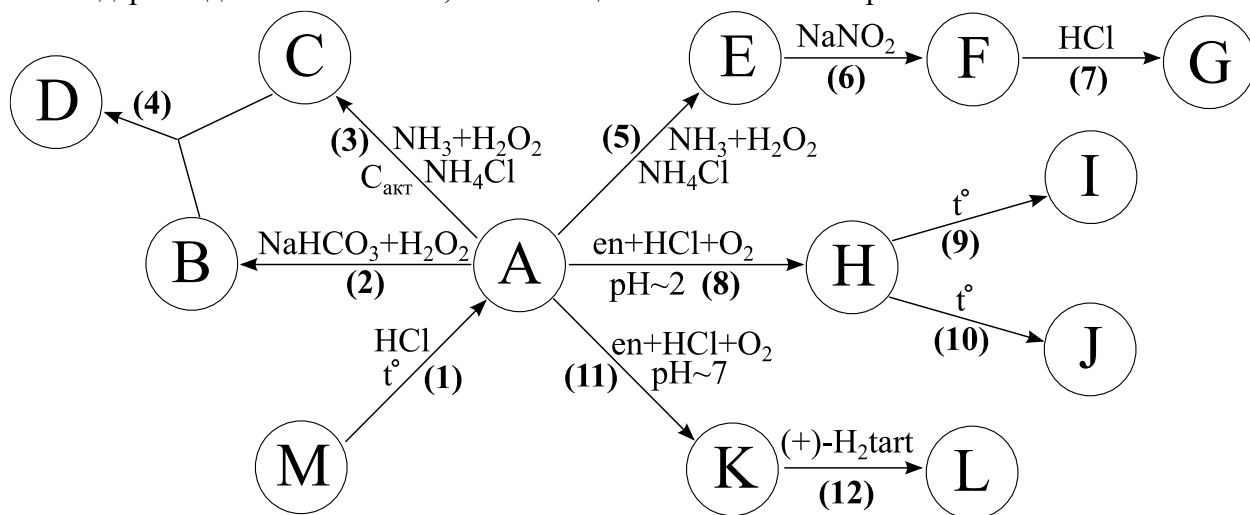
На примере соединений металла **M** можно рассмотреть различные типы изомерии в координационных соединениях.

Металл **M** при нагревании растворяется в разбавленной HCl с образованием **A** [1]. В насыщенном растворе NaHCO₃ при добавлении пероксида водорода **A** переходит в растворимое соединение **B**, содержащее один тип лигандов [2]. Если же **A** растворить в концентрированном аммиаке с небольшим количеством NH₄Cl и добавить H₂O₂ в присутствии активированного угля, то происходит образование **C** [3]. Смешение растворов **B** и **C** приводит к выпадению двойной комплексной соли **D** [4].

Изменяя условия проведения реакции 3, можно получить плохо растворимое соединение **E**, это происходит в отсутствие активированного угля, а также при меньшей концентрации аммиака [5]. При добавлении к **E** раствора NaNO₂ происходит замещение последнего хлорид-иона в комплексе на нитрито-группу с образованием **F** [6]. В слабокислой среде **F** изомеризуется до **G** [7].

При добавлении к **A** этилендиамина NH₂CH₂CH₂NH₂ в кислой среде и последующим барботировании воздухом происходит образование **H** [8] с лигандами в транс-конфигурации. Кипячение водного раствора **H** приводит к образованию изомерного **I**, причем итоговое соотношение в растворе **H**:**I** оказывается 18:7 [9]. При этом еще происходит конкурирующий процесс образования **J**, где один хлорид замещается другим лигандом с сохранением конфигурации комплекса [10].

Если же изменить условия проведения реакции 8, можно получить рацемическую смесь **K** и **K'**, это происходит в избытке этилендиамина и, самое главное, в нейтральной среде [11]. Для разделения рацемической смеси можно добавить оптически активный изомер винной кислоты (+) - HO₂CCH(OH)CH(OH)CO₂H, тогда правовращающий изомер кристаллизуется из раствора в форме темно-оранжевых кристаллов **L** [12], а левовращающий остается в растворе. Известно, что соль **L** содержит два типа анионов, отличающихся по массе в 4.2 раза.



1. Определите металл **M**, если известно, что атом этого металла содержит нечетное количество протонов. Ответ подтвердите расчетом.
2. Определите вещества **A** – **L** и напишите уравнения описанных реакций 1–12.
3. Предложите формулу для изомера **D**.
4. Рассчитайте константу равновесия для процесса изомеризации из **H** в **I**.
5. Что произойдет при кипячении **L** в воде?

Задача 4. Третья пара на ФЕНе в 12:40 (40 баллов).

... Ответ на Великий вопрос Жизни, Вселенной и Всего Остального... Сорок Два, - с бесконечным спокойствием сообщил компьютер.

- Сорок два?! – завопил Лункаул. – И это все, что ты можешь нам сказать после семи с половиной миллионов лет работы?

- Я убежден в правильности ответа – холодно отрезал компьютер...

Дуглас Адамс «Автостопом по галактике»

Металл **X** широко используется в металлургии для создания различных сплавов, кроме того, он входит в состав катализаторов для ряда нефтехимических процессов и используется как материал для электродов. В природе **X** встречается в составе минерала **A**.

Для получения простого вещества минерал **A** прокачивают на воздухе с образованием **B** [1], которое отгоняют и растворяют в избытке концентрированного NH_3 с образованием соли **C** ($\omega(\text{X}) = 48,95\%$) [2]. При упаривании получившегося раствора образуются кристаллы вещества **D** ($\omega(\text{X}) = 54,34\%$) [3]. Его подвергают термическому разложению, при этом последовательно образуются **E** [4], **F** [5] и в конечном счете снова **B** [6].

Превращение	Температура, °С	Потеря массы, %
D → E	110	5,83
E → F	200	?
F → B	~ 400	8,29

Дальнейшее восстановление **B** водородом при нагревании протекает в 2 стадии. На первой ($T \sim 600$ °С) образуется вещество **G** фиолетового цвета [7]. Повышение температуры до 1100 °С в атмосфере водорода приводит к образованию металлического **X** [8].

1. Определите металл **X**, а также соединения **A** – **G**, напишите уравнения реакций **1–8**. Известно, что молярная масса **D** превышает 1200 г/моль. С какой целью вещество **B** растворяют в аммиаке, если дальнейший пиролиз получившихся продуктов вновь приводит к его образованию? Рассчитайте потерю массы на стадии превращения **E** → **F**.

В курсе неорганической химии низким степеням окисления элемента **X** уделяют неоправданно мало внимания, тем не менее химия его комплексных и кластерных соединений полна интересных примеров и особенностей. Например, восстановление **C** раствором гидразина с избытком цианида калия приводит к образованию **H** желтого цвета [9], в котором металл проявляет ту же степень окисления, что и в минерале **A**. При добавлении к **H** концентрированной HCl возможно образование желтых игольчатых кристаллов вещества **I** ($\omega(\text{X}) = 23,05\%$), имеющего тот же анион, что и **H**, однако в этом случае еще и внешнесферную воду. Металл **X** в обоих соединениях проявляет $KЧ = 8$.

При взаимодействии **C** с иодидом аммония в концентрированной HCl образуется светло-зеленое соединение **J** ($\omega(\text{X}) = 29,50\%$, $\omega(\text{N}) = 8,61\%$) [10], дальнейшее восстановление которого порошком цинка (также в среде HCl) приводит к получению **K** розового цвета ($\omega(\text{X}) = 26,45\%$) [11]. Если к соединению **K** добавить гидросульфат цезия, цвет раствора изменится на светло-желтый [12], при аккуратном же выпаривании можно выделить кристаллы вещества **L**, имеющего структуру квасцов.

2. Определите состав **H – L**, напишите реакции **9–12**. Предположите строение аниона **H**, если известно, что он обладает осью вращения 4 порядка, при этом центр инверсии отсутствует.

Подкисление растворов, содержащих одновременно **C** и фосфат-ионы приводит к образованию желтого кристаллического осадка. Это был первый пример образования гетерополианиона, причем данную реакцию стали использовать для количественного определения фосфора. Со временем был получен целый ряд гетерополианионов со многими другими металлами и неметаллами, зачастую в нехарактерных степенях окисления. Принято выделять несколько классов гетерополианионов, названия которых отражают число гетероатомов и число исходных атомов **X** в составе соединения (обозначают соотношением $x:y$ в названии класса).

Представители 1:12 тетраэдрического класса образуются с небольшими гетероатомами (P^V , Si^{IV} , ...). Для их получения к раствору **C**, подкисленного азотной кислотой, добавляют фосфорную кислоту [13] или силикат натрия [14]. При этом образуются соединения **M** и **N**, соответственно.

C некоторыми более крупными d-металлами образует 1:9 октаэдрический класс. Например, к раствору хлорида никеля добавляют **C** в присутствии пероксодисульфата аммония с получением **O** темно-красного цвета [15].

3. Определите соединения **M**, **N** и **O**, если известно, что в их состав входят 3, 4 и 6 катионов аммония, соответственно, а в соединении **O** никель проявляет степень окисления +4. Напишите уравнения реакций **13–15**.

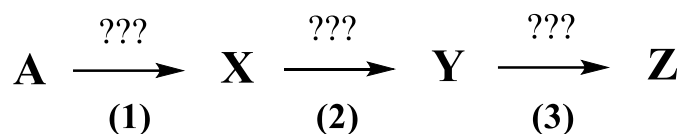
4. Предположите, какое отношение к задаче имеет ее название, а также эпиграф?

Задача 5. По мотивам практикума (26 баллов).

"Властителю Пруссии вручает корону Бог. Потому завтра я возьму её с господнего стола и надену на голову. Это знак божьей милости, посланный королевству, и в этом святость короны, которая неприкосновенна".

Вильгельм I, первый правитель Германской империи.

Вещество **X**, синтезируемое в практикуме по неорганической химии, представляет собой при н.у. газ, достаточно легко конденсирующийся в жидкость при охлаждении. **X** является бинарным соединением, а массовые доли обоих элементов в нём примерно равны. В промышленности **X** получают из известного минерала **A** золотистого цвета [1]. В основном, промышленное **X** расходуется на синтез кислоты **Z** [последовательные реакции **2** и **3**]:



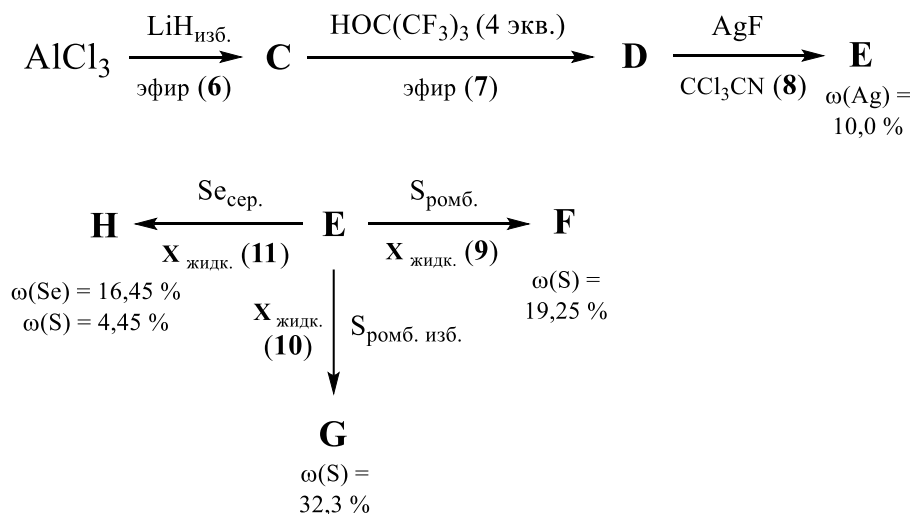
1. Напишите уравнения реакций **1–3**, укажите необходимые условия. Назовите вещество **A**.

В лаборатории **X** получают действием концентрированной кислоты **Z** на белую соль **B** [4], либо на медь [5]. **Z** в этом процессе расходуется много – она используется не только как реагент, но и для очищения **X** на его пути в U-образную трубку, в которой происходит дальнейшая конденсация **X**.

2. Напишите уравнения реакций 4 и 5. Назовите вещество В. Объясните, от какой примеси очищают X с помощью Z, и назовите химическую посуду, в которой это происходит.

3. Чем в практикуме по неорганической химии охлаждают U-образную трубку для сжижения X?

С фундаментальной точки зрения X представляет интерес как сильнополярный, но при этом ненуклеофильный (слабодонорный) растворитель. В растворах X могут существовать крайне реакционноспособные частицы, нестабильные в обычных условиях, суперкислоты Бренстеда и Льюиса и т.д. Например, из X были выделены комплексы, содержащие нейтральные молекулы халькогенов в качестве лиганда:



Лиганды в катионной части F и G одинаковые и имеют такое же строение, как молекулы в исходной ромбической сере. Молекулярная масса похожего лиганда в H выше примерно в 1.85 раза. При этом в катионной части H к каждому иону металла дополнительно координированы две молекулы растворителя.

4. Напишите уравнения реакций 6–11. Назовите вещество С. Изобразите пространственное строение катионных комплексов в F, G и H. Учтите, что «необычный» лиганд в G содержит всего лишь два типа неэквивалентных атомов халькогена, а в аналогичных лигандах в F и H они эквивалентны все.

X является достаточно слабым нуклеофилом для того, чтобы в его растворах было возможно существование карбокатионов. Например, катион I, образующийся при растворении n-бутана в смеси HSO₃F/SbF₅/X [12] устойчив в полученном растворе до –30 °С. Еще более примечательна реакция между тетраиодидом углерода и E в растворе X [13], приводящая к образованию Льюисовской (апротонной) суперкислоты J.

5. Напишите уравнения реакций 12 и 13. Считайте, что все реагенты вступают в эти реакции эквимольно. Назовите частицу I.