

Олимпиада по неорганической химии “ИНХ – 2015”

Задача 1. Медно-никелевая металлургия. (24 балла)

В земной коре медь и никель встречаются преимущественно в сульфидных рудах. Те, в свою очередь, кроме вышеуказанных элементов, дополнительно содержат значительное количество железа и цветные металлы. Справа представлена упрощенная схема переработки обогащенного медно-никелевого концентрата.

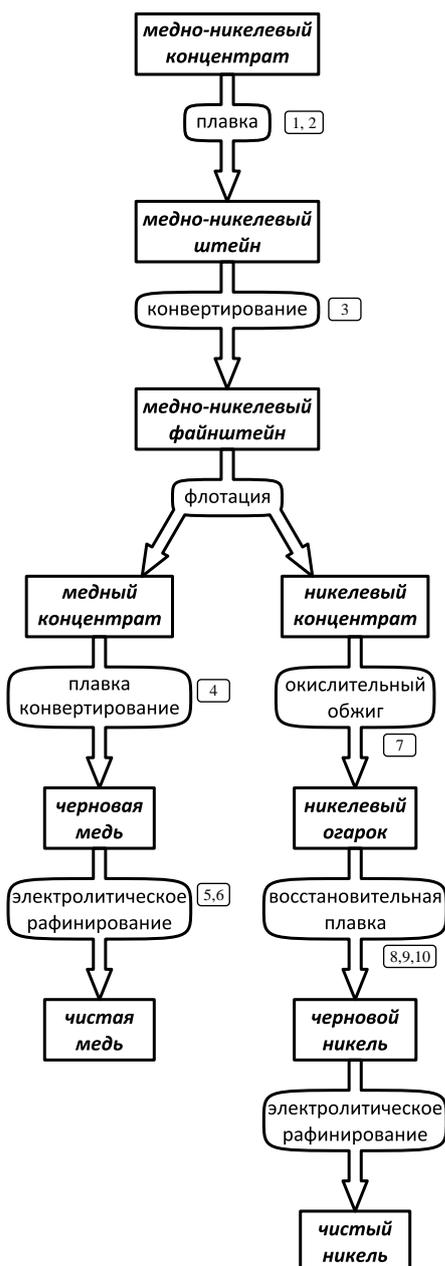
Сначала проводится плавление шихты, при котором избавляются от примесей оксидов железа, кальция и других металлов путем добавления песка (р1, р2).

Полученный штейн отправляется в конвертер, где продувкой горячего воздуха удаляется большая часть железа (р3). На выходе получают медно-никелевый файнштейн, представляющий собой смесь сульфидов меди (~20% S) и никеля (~27% S), которые разделяют флотационным методом.

Выделенный медный концентрат конвертируют путем продувки расплава воздухом при высокой температуре (~1400°C) (р4).

Выделяющуюся при этом медь очищают электрохимическим растворением медных анодов с параллельным восстановлением на катодах (р5, р6).

Для выделения никеля его концентрат обжигают (р7), а полученную закись восстанавливают до металла углеродсодержащим сырьем (р8). При этом в некотором количестве образуется карбид (~6,5% C) (р9), для разложения которого дополнительно добавляют никелевый огарок (р10). В дальнейшем никель также подвергается электрохимическому рафинированию.



1. На гербе Норильска полярный медведь держит над головой ключ, головка которого состоит из трех колец, символизирующих медь, никель и еще один металл – их извечный спутник. Что это?

2. Халькопирит, никелин, пентландит, халькозин – некоторые минералы, из которых под Норильском добывают медь и никель. Совместите названия с формулами: Cu_2S , CuFeS_2 , NiS , $(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$.

3. Почему при продувке медно-никелевого штейна воздухом в реакцию вступает именно железо, а не целевые компоненты?

4. Установите примерную стехиометрию сульфидов в медно-никелевом файнштейне.

5. Напишите уравнения р1–р10, заодно установив формулу карбида никеля. (Примечание: некоторые процессы стоит описывать в полуреакциях)

6. Для приготовления электролита при рафинировании меди используют раствор соединения с массовой долей кислорода 65,3 %. Определите соединение и объясните его функцию.

7. Электрохимическое рафинирование никеля организовано заметно сложнее, чем у меди. С чем в первую очередь это связано?

8. В той же очистке никеля для предотвращения оседания меди и некоторых других примесных тяжелых элементов на катодах применяют их цементацию (восстановительное осаждение) из раствора электролита с помощью одного простого вещества. Предложите вещество и напишите уравнение реакции. (Подсказка: прием по-химически изящен)

9. За кражу «отходов» от очистки никеля дают сроки, большие, чем за кражу самих никелевых катодов. Почему?

Задача 2. Карбюратор. (28 баллов)

Основано на реальных событиях

Одному молодому студенту-химику Пете в подарок от родителей достался советский автомобиль «Москвич». Разумеется, он требовал ремонта, который юноша решил осуществить самостоятельно. Перебирая карбюратор¹, Петя обнаружил внутри него серый порошок, которого там не должно было быть. Решив установить природу этого порошка, Петя разделил его на несколько частей и обработал концентрированными азотной (1), соляной (2) и серной (3) кислотами при нагревании. Во всех случаях по завершению реакции присутствовало твердое вещество, выделялся один и тот же бесцветный негорючий газ без запаха, причем в твердом остатке после завершения реакции находилось 66, 66 и 105,9 % вещества по массе, соответственно. После охлаждения из солянокислого раствора выпали белые кристаллы массой 36,6% от исходной (4). Остаток после растворения в азотной и соляной кислотах был идентичен (вещество А), и не реагировал практически ни с какими веществами, доступными в лаборатории. Растворить А удалось только в весьма токсичной кислоте В в специальной пластиковой посуде (5). Также Петя обнаружил, что при спекании А с магнием (6) и обработке пека разбавленной соляной кислотой выделяется газ (7), самовоспламеняющийся на воздухе с образованием А (8). Упарив азотнокислый раствор, Петя получил белые кристаллы вещества С. При их прокаливании (9) наблюдалось выделение бурого газа, в твердой фазе осталось вещество оранжевого цвета D массой 69,0% от массы вещества С. Поняв происходящие превращения, Петя произвел несколько расчетов и определил качественный и количественный состав порошка. Только один вопрос остался нерешенным – откуда он взялся в карбюраторе?

1. Определите и вы вещества А-D, напишите уравнения реакций 1-9. Определите качественный и количественный состав порошка. Учтите, что он может состоять более чем из одного индивидуального химического вещества.

На следующий день Петя рассказал о своих открытиях Старшему химику. Тот был приятно удивлен любознательностью Пети, но весьма уклончиво ответил на вопрос о причине появления этого порошка в карбюраторе: «Подумай сам. Если бы машина ездил на современном бензине, и на ней стояли бы новые фильтры, этого порошка бы там не было».

2. Определите причины возникновения порошка в карбюраторе. Запишите уравнения соответствующих химических реакций.

Задача 3. Химия бора. (15 баллов)

В 1926 г. Шток и Поланд при реакции диборана с аммиаком выделили вещество X, которое имеет в своем составе атомы В, N и H в соотношении 1:1:2. Вещество X заинтересовало химиков главным образом из-за сходства с очень известным органическим веществом Y. Они имеют схожую структуру, молекулярный вес, температуру кипения и т.д. За это удивительное сходство X прозвали «неорганический Y».

При изучении механизма реакции образования X из диборана и аммиака был установлен промежуточный продукт V, состоящий из тех же атомов, что и X, но в соотношении 1:1:6. Соединение V содержит донорно-акцепторную связь. Помимо этого, X может быть получено из BCl_3 и NH_4Cl в две стадии. На первой стадии образуется соединение Q, которое является структурным аналогом X, но содержит атомы хлора, заместившие водород. Соотношение в Q атомов Cl:H=1:1. На второй стадии соединение Q восстанавливают с помощью NaBH_4 .

Соединения X и V широко используют для получения пленок и порошков нитрида бора методом термического разложения в вакууме.

1. Определите X, Y, V, Q. Назовите данные соединения согласно номенклатуры ИЮПАК.
2. Изобразите структуру X, V и Q. Напишите уравнения всех реакций.

¹ Устройство, приготавливающее смесь бензина и воздуха для работы двигателя

3. Рассчитайте толщину слоя нитрида бора, полученную на кремниевой подложке площадью 1 см^2 при разложении $1,44 \text{ мг}$ **X** в цилиндрическом реакторе длиной 10 см и внутренним диаметром 25 мм . Считать, что разложение **X** проходит полностью и без побочных продуктов, плотность нитрида бора принять равной $1,7 \text{ г/см}^3$, осаждение происходит только на одной стороне подложки.

Задача 4. Серое вещество. (20 баллов)

$1,00 \text{ г}$ серого вещества **A** (простое вещество) с металлическим блеском растворили в концентрированной азотной кислоте. В холодной кислоте **A** растворялось медленно, но при нагревании растворение происходило значительно быстрее. Упарив раствор, получили бесцветные кристаллы **B** массой $1,63 \text{ г}$. Кристаллы эти легко растворяются в воде, раствор имеет кислую реакцию. При добавлении к раствору хлорида олова (II) выделяется ярко-красный порошок **B**. Сжиганием этого порошка на воздухе (горит голубым пламенем) получают бесцветные кристаллы **Г**, при растворении которых в воде получается точно такой же раствор, как и при растворении вещества **B**.

Характерной особенностью вещества **A** является способность к растворению в сильных концентрированных кислотах-окислителях, причем не только в протонных кислотах (серная кислота, олеум), но и в кислотах Льюиса (например, SbF_5). При этом в случае избытка кислоты получаются желтые растворы, а в случае недостатка – зеленые.

Реагирует **A** и с металлами. Продукт реакции с висмутом является известным материалов ТЭГ (термоэлектрических генераторов).

1. Назовите все вещества, напишите уравнения всех реакций. Объясните различие цвета растворов **A** в кислотах.
2. Вещества **B** и **Г** нашли свое применение в органическом синтезе как удобные реагенты для проведения реакций определенного типа. Как используются эти вещества в органической химии и в чем их удобство? Приведите пример химической реакции.

Задача 5. Пигменты. (18 баллов)

Белый пигмент – это широко распространенный белый краситель. Он может быть получен множеством способов, один из которых используют военные для маскировки на поле боя. Материалы из элемента, входящие в состав данного красителя, обладают свойствами, нашедшими применение в современной авиации.

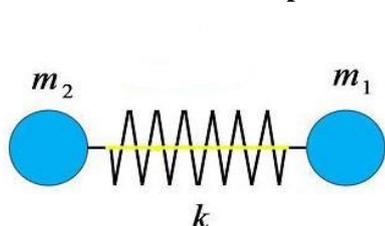
Синий пигмент известен с XVIII века. Он представляет собой нерастворимое в воде соединение насыщенного синего цвета. При его получении используют соединения элемента, широко распространенного в промышленности и быту, без которого нельзя представить наш современный мир. При небольшом нагревании данного вещества выделяется соединение, взаимодействующее с раствором щелочи аналогично галогенам.

Зеленый пигмент нашел широкое применение как в лакокрасочной промышленности, так и при изготовлении витражных стекол. В мелкодисперсном состоянии он растворяется в соляной кислоте, при этом цвет раствора может варьироваться от грязно-лилового до зеленого в зависимости от условий. При взаимодействии полученного кислого раствора с цинком можно наблюдать изменение окраски в синий цвет, при этом обратный процесс происходит при удалении гранулы на воздухе либо после полного ее растворения. При сплавлении пигмента с щелочами в присутствии окислителя образуется желтое соединение, которое становится оранжевым при изменении среды с щелочной на кислую.

1. Определите, какими веществами являются упомянутые **пигменты**.
2. Напишите уравнение указанной реакции получения **белого пигмента**.
3. Какие свойства помогли одному из элементов из **белого пигмента** найти применение в авиации?
4. Напишите 2 способа получения **синего пигмента** и объясните, почему они приводят к образованию одного и того же соединения.

5. Напишите реакцию разложения **синего пигмента** и взаимодействия выделяющегося газа с щелочью.
6. Какие реакции происходят при растворении **зеленого пигмента** в соляной кислоте? Почему цвет раствора варьируется в зависимости от различных условий?
7. Какие реакции происходят при добавлении в раствор гранулы цинка и при сплавлении **зеленого пигмента** с щелочью в присутствии окислителя?
8. Каковы причины изменения окраски упомянутого раствора в зависимости от среды?

Задача 6. ИК-спектроскопия. (20 баллов)



ИК-спектроскопия — крайне распространенный спектральный метод анализа, основанный на поглощении молекулами вещества длинноволнового излучения. В результате поглощения кванта света, молекулы переходят с одного колебательного уровня энергии на другой.

Любую химическую связь между двумя атомами можно описать в виде двух шариков массы m_1 , m_2 и пружинки жесткостью k

между ними. Так как атомные массы малы, то здесь вступают в силу квантовые законы. Такую модель связи называют квантовым гармоническим осциллятором (ГО). Энергия такого осциллятора зависит от того, на каком энергетическом уровне n он находится и равна

$$E_n = \frac{h}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad \text{где } h \text{ — постоянная Планка, } \mu \text{ — приведенная масса } \mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}; n \text{ —}$$

энергетический уровень (n принимает любые неотрицательные целочисленные значения, при комнатной температуре $n = 0$ для большинства связей.); k — «жесткость пружинки», в основном зависящая от электронного строения связи. Из за того, что энергия может принимать строго определенные значения, переходы между двумя энергетическими уровнями сопровождаются выделением или поглощением кванта света определенной энергией, равной разности энергий уровней между которыми происходит переход.

1. Расшифруйте сокращение «ИК».
2. Найдите выражение для разницы энергии между двумя соседними энергетическими уровнями n и $n+1$.
3. Постройте график зависимости E от n для первых пяти уровней, подпишите уровни и соответствующие им энергии.
4. На ИК спектре молекулы $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ основная полоса поглощения, соответствующая переходу на $n=1$, наблюдается при длине волны $\lambda=4,61 \text{ мкм}$.
5. Рассчитайте энергию основного перехода в молекуле $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ (для предотвращения ошибок все расчеты ведите в СИ).
6. Рассчитайте энергию и длину волны поглощаемого света для перехода молекулы $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ с основного уровня на уровень с $n = 2$.
7. Рассчитайте положение основной полосы поглощения (длину волны) для молекулы $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$. Приведите решение сначала в формульном виде, а только потом подставьте все известные значения.
7. Оцените положение основной полосы поглощения для молекулы $^{14}\text{N}_2$. Аргументируйте свое решение.

Вспомогательная информация:

- 1) Энергия кванта света $E = \frac{hc}{\lambda}$, где c — скорость света в вакууме, $c = 299\,792\,458 \text{ м/с}$
- 2) Постоянная Планка $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}$.

Решения задач олимпиады по неорганической химии “ИНХ – 2015”

Задача 1. Медно-никелевая металлургия. (А.В. Задесенец)

1. Кобальт
2. Халькопирит CuFeS_2 , никелин NiS , пентландит $(\text{Fe},\text{Ni})_9\text{S}_8$, халькозин Cu_2S .
3. Катионы Cu и Ni , будучи мягкими кислотами Льюиса, обладают гораздо бóльшим, чем Fe , сродством к мягкому сульфиду.
4. $\text{Cu}:\text{S} = (80/64):(20/32) = 2 \Rightarrow \text{Cu}_2\text{S}$ $\text{Ni}:\text{S} = (73/59):(27/32) = 1,47 \approx 3:2 \Rightarrow \text{Ni}_3\text{S}_2$
5. Напишите уравнения реакций **p1–p10**.
 - 1) $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{SiO}_2 \rightarrow \text{FeSiO}_3 \cdot \text{Fe}_2(\text{SiO}_3)_3$ *любой оксид железа / силикат допустимы*
 - 2) $\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3$
 - 3) $3\text{FeS}_2 + 8\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{SO}_2$ *любой сульфид железа (кроме Fe_2S_3) / оксид допустимы*
 - 4) $\text{Cu}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Cu} + \text{SO}_2$ *процесс можно записать и в 2 стадии ($\text{Cu}_2\text{S} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}$)*
 - 5) $\text{Cu} - 2e^- \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ 6) $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$ 7) $\text{Ni}_3\text{S}_2 + 3,5\text{O}_2 \rightarrow 3\text{NiO} + 2\text{SO}_2$Карбид: $\text{Ni}:\text{C} = (93,5/59):(6,5/12) = 2,92 \approx 3:2 \Rightarrow \text{Ni}_3\text{C}$
- 8) $\text{NiO} + \text{C} \rightarrow \text{Ni} + \text{CO}$ 9) $\text{Ni} + 3\text{C} \rightarrow \text{Ni}_3\text{C}$ 10) $\text{NiO} + \text{Ni}_3\text{C} \rightarrow 4\text{Ni} + \text{CO}$
6. Для подавления гидролиза электролиз меди проводится в кислых растворах. При таком крупнотоннажном производстве и таком обилии серы единственным рациональным выбором будет H_2SO_4 .
7. Ni – металл средней активности. Он легко пассивируется, что вызывает перенапряжение на электродах, а при его электрохимическом восстановлении способны восстанавливаться водород и многие примесные компоненты.
8. Порошок Ni .
9. Медно-никелевые сульфидные руды являются главным источником металлов платиновой группы, а также Ag и Au . Более 80% МПГ из этих руд концентрируются именно в отходах электрорафинирования никеля.

Подчеркнутым курсивом выделены слова, за одно наличие которых ответ будет полностью засчитан.

Разбалловка:

- | | |
|--|---------------------|
| 1. Указание на кобальт | 1б |
| 2. Сопоставление названий | $4 \times 1 = 4б$ |
| 3. Объяснение | 1б |
| 4. Расчет формул сульфидов | $2 \times 1 = 2б$ |
| 5. Реакции | $10 \times 1 = 10б$ |
| Формула карбида | 1б |
| 6. Указание на H_2SO_4 | 1б |
| Функция кислоты | 1б |
| 7. Объяснение способа выделения никеля | 1б |
| 8. Указание на порошок никеля | 1б |
| 9. Указание на присутствие платиновых металлов | 1б |

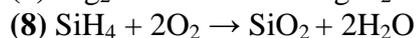
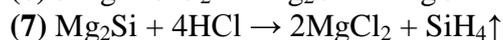
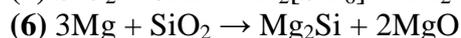
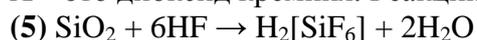
ИТОГО

24б

Задача 2. Карбюратор. (И.В. Кочетыгов)

1. Не так много кислот требуют работы в пластиковой посуде. Среди них – HF и суперкислоты на ее основе типа HF-SbF_5 . В любом случае, растворимость **A** только в таких кислотах говорит о том, что это может быть либо неактивный металл, либо оксид кремния. Однако такие металлы, как правило, не дают продуктов с магнием, способных растворяться в

кислоте с образованием самовоспламеняющихся газов. В таком случае становится ясно, что **A** – это диоксид кремния. Реакции **5-8**:



Ясно, что диоксид кремния присутствует и в осадке после растворения порошка в H_2SO_4 , и его масса также составляет 66% от исходной массы порошка. Значит, $105,9 - 66 = 39,9\%$ от массы исходного порошка – это другое соединение.

Далее, судя по поведению вещества **C** при нагревании, можно сделать вывод о том, что это нитрат какого-либо металла. При разложении нитратов металлов образуются либо нитриты (но они бесцветны), либо оксиды, либо чистые металлы в случае неактивных металлов. Судя по цвету продукта **D**, мы имеем дело с металлом, который образует при разложении нитрата оксид. Оранжевым цветом обладают оксиды RuO_4 , UO_3 , Cu_2O , Pb_3O_4 , Fe_3O_4 , Cs_2O . Отбрасывая нелогичные варианты (**Ru**, **U**, **Cs**) и проверяя элементы по данному в условии содержанию оксида в нитрате, получаем, что **C** – это $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, а **D** – это Pb_3O_4 . Уравнение реакции **9**:



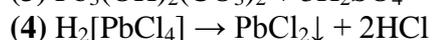
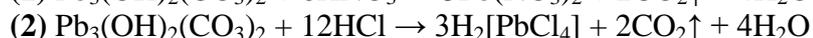
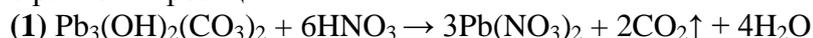
Логично предположить, что в исходном порошке было некое соединение свинца, и свинец присутствует и в солянокислом растворе. Известно, что хлорид свинца растворим лишь в горячей воде/ HCl , а при охлаждении он выпадает в осадок. Это согласуется с наблюдениями при взаимодействии порошка с HCl . В таком случае ясно, что 36,6% от массы порошка – это хлорид свинца, а 34% – это масса другого соединения свинца, находящегося в порошке. Сульфат свинца нерастворим, значит, именно он был в смеси с SiO_2 в остатке после обработки серной кислотой. Это подтверждается и тем, что отношение масс сульфата и хлорида свинца совпадает с отношением их молярных масс: $39,9/36,6 = 1,09 = 303,3/278,1$. Теперь вычислим мольное соотношение **Pb:Si**. Оно равно $(36,6/278,1):(66/60,01) = 0,131:1,10 = 1:8,3$. Такое соотношение наводит на мысль о том, что порошок не представлял собой какой-либо силикат свинца, а являлся смесью SiO_2 и соединения свинца, что согласуется с условием: порошок может состоять более чем из одного вещества.

В таком случае это соединение свинца должно при обработке кислотами выделять бесцветный негорючий газ без запаха. Логично, что это может быть кислотный оксид, соответствующей слабой кислоте, солью которой является соединение. По свойствам из кислотных оксидов подходит только CO_2 . Проверим, подходит ли карбонат свинца под условия. Массовая доля свинца в PbCO_3 77,5%. По нашим данным массовая доля свинца в соединении составляет $(36,6/278,1) \cdot 207,2/34 = 80,2\%$. Большая доля свинца говорит о том, что это соединение является основным карбонатом. Его общая формула $\text{Pb}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_y$. Решая

систему уравнений
$$\begin{cases} 2x + y = 2 \\ \frac{207,2}{207,2 + 60x + 17y} = 0,802 \end{cases}$$
, получаем $x = y = 2/3$. Приведя формулу к

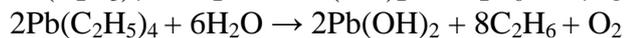
целочисленным коэффициентам, получим $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$.

Уравнения реакций:



Состав порошка: 66% масс. SiO_2 , 34% масс. $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$.

2. Поскольку автомобиль был старым, то он в свое время работал на этилированном бензине, содержащем $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ в качестве антидетонационной добавки. Под воздействием паров воды, которые всегда присутствуют в атмосфере, тетраэтилсвинец гидролизировался до оксида либо гидроксида свинца, который уже при взаимодействии с атмосферным CO_2 образовывал основной карбонат. Уравнения реакций:



(засчитывается любое уравнение/уравнения, объясняющие суть процесса)

SiO_2 – это песок, и его наличие объясняется механической примесью песка в бензине, который за много лет мог попасть в бензобак при заправке, например, в пыльную погоду. Старый топливный фильтр мог не справиться со своей функцией и пропустить песок в карбюратор.

Разбалловка:

1. Определение соединений A-D	4×26 = 86
Расчет формулы $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$	46
Определение состава порошка	26
Уравнения реакций 1-9	9×16 = 96
2. Причина появления $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$	26
Уравнение реакции	16
Причина появления SiO_2	26
ИТОГО	286

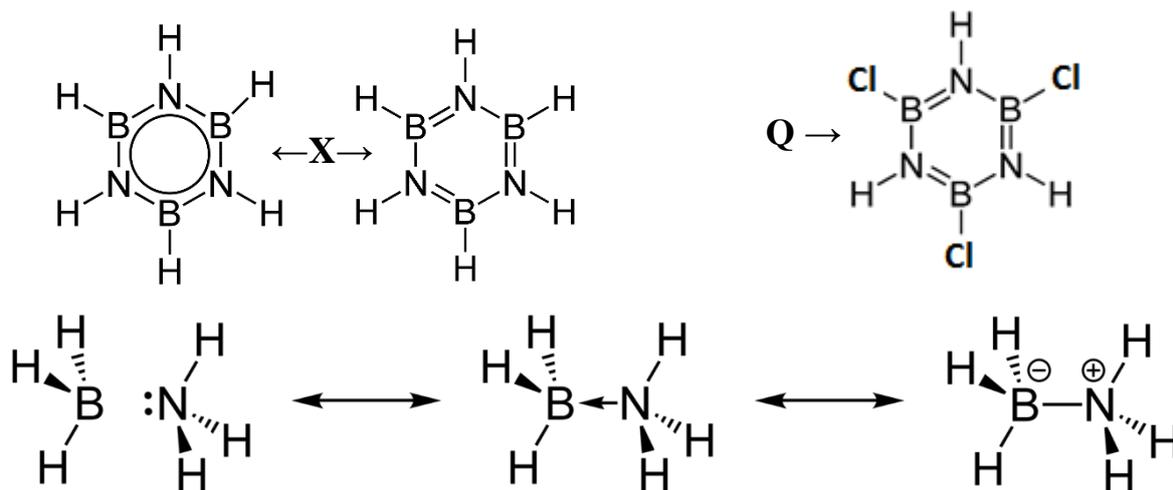
Задача 3. Химия бора. (И.С. Меренков)

1. **X** – $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$, гексагидро-1,3,5,2,4,6-триазотриборин (трад. - боразин)

Y – C_6H_6 , бензол

V – NH_3BH_3 , боран аммиака (трад. - аминоборан)

Q – $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$, В-трихлорборазин (трад. - трихлорборазол)



2. **X** – любой из двух, **V** – любой из трех, **Q** – одна структура:

3. $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6 \rightarrow 3\text{BN} + 3\text{H}_2$

Количество боразина = $1,44 \cdot 10^{-3} / 80,50 = 1,79 \cdot 10^{-5}$ моль

Количество нитрида бора = $5,37 \cdot 10^{-5}$ моль

Площадь реактора = $3,14 \cdot 25 \cdot 100 = 7850 \text{ мм}^2 = 78,5 \text{ см}^2$

Количество нитрида бора, осаждаемое на $\text{см}^2 = 5,37 \cdot 10^{-5} / 78,5 = 6,84 \cdot 10^{-7}$ моль/ см^2
 Толщина пленки = $(6,84 \cdot 10^{-7} \cdot 24,82) / 1,7 = 9,99 \cdot 10^{-6}$ см = 100 нм

Разбалловка:

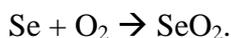
1. Формулы веществ	$4 \times 1 =$	4б
Названия веществ (только ИЮПАК)	$4 \times 0,5 =$	2б
2. Структуры X, V, Q	$3 \times 1,5 =$	4,5б
3. Уравнение реакции		1,5б
Расчет толщины пленки		3б
ИТОГО		15б

Задача 4. Серое вещество. (А.О. Бородин, И.В. Кочетыгов)

Поскольку при растворении **Б** и **Г** образуются одинаковые растворы, то очевидно, что данные два вещества могут представлять собой либо одно и то же, либо два вещества с разным содержанием воды. В этом случае вещество **Б** должно являться гидратом вещества **Г**. Но так же из этого следует и то, что вещества **А** и **Г** – разные аллотропные модификации одного и того же элемента. Многообразием аллотропных модификаций в основном могут похвастаться элементы IV, V и VI групп Периодической системы Д.И. Менделеева. Однако сразу можно отмести элементы IV группы – у них достаточно слабо выражены неметаллические свойства, в частности, растворимость их кислотных оксидов в воде. Даже у самого активного из элементов IV группы – углерода – кислотный оксид растворим достаточно плохо, к тому же он представляет собой при стандартных условиях газ.

По схожей причине можно отбросить и фосфор – при отличной растворимости в воде его оксидов он не обладает аллотропной модификацией с металлическим блеском. Следовательно, элемент **А/Г** находится где-то в центре таблицы, в 4-5 периоде и V-VI группах. Таким образом, возможные варианты – As, Se, Sb, Te.

Однако Sb и Te можно отбросить на основании тех же формальных признаков – по растворимости их оксидов, которая у обоих элементов, невелика. Таким образом, остаются близкие по свойствам As и Se. При сжигании в кислороде (в сухом воздухе мышьяк устойчив, окисление возможно во влажном воздухе, но лишь с поверхности) мышьяка образуется смесь оксидов As_4O_6 и As_4O_{10} . Селен же к окислению на воздухе способен, при этом образуется диоксид селена SeO_2 :



В воде этот оксид растворяется с образованием селенистой кислоты:



Окисляется селен и азотной кислотой. При этом образуется селенистая кислота:



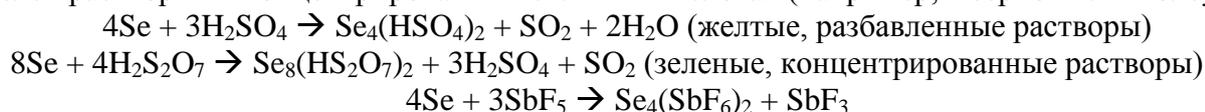
причем при упаривании и последующем охлаждении полученного раствора образуются крупные бесцветные кристаллы селенистой кислоты, которая, в отличие от ее аналога – сернистой кислоты – вполне устойчива, и способна существовать не только в растворе, но в индивидуальном виде. При реакции селенистой кислоты с хлоридом олова (II) получается «красный» селен:



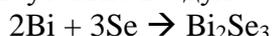
Чтобы убедиться, что **А/В** – это действительно селен, мы можем посчитать, сколько селенистой кислоты можно получить из 1 г селена. Количество веществ в данном случае, очевидно, одинаковы, молярная масса селена – 78,96 г/моль, селенистой кислоты – 128,97 г/моль. Масса селенистой кислоты равна 1,6334 г. Для сравнения, из мышьяка мы можем получить от 1,681 г (если это чистая мышьяковистая кислота H_3AsO_4) до 1,8946 г (чистая мышьяковая кислота H_3AsO_4). Таким образом, ошибки или двусмысленности в данном случае быть не может, **А** и **В** – кристаллические модификации селена. **А** – серый «металлический»

селен, **В** – «красный» селен. Следует отметить, что количество модификаций красного цвета у селена помимо красной аморфной формы с трудом поддается учету. **Б** – селенистая кислота, **Г** – диоксид селена.

Селен растворим в концентрированных сильных кислотах (например, в серной или в олеуме):



Как и сам селен, селениды – полупроводники, в частности, селенид висмута, образующийся при сплавлении простых веществ в отсутствие воздуха:



Селенид висмута обладает термоэлектрическим эффектом (правда, в этом отношении он уступает теллуриду висмута) и за счет градиента температур способен вырабатывать электрический ток.

Селенистая кислота и диоксид селена являются мягкими окислителями, о чем упоминалось ранее. В связи с этим они являются популярными *селективными* окислителями в органической химии. Селективность, например, характеризуется способностью превращать ацетальдегид в глиоксаль:



Очевидным удобством селенистой кислоты и диоксида селена является возможность отделения органического продукта окисления от селена, который весьма легко выпадает в осадок при восстановлении Se (IV).

Разбалловка:

1. Определение веществ А-Г	4×1 = 46
Уравнения реакций	8×1 = 76
Подтверждение селена расчетом	46
Объяснение различия цвета ($\text{Se}_4^{2+}/\text{Se}_8^{2+}$)	26
2. Указание на применение H_2SeO_3 и SeO_2 как окислителей	26
Уравнение реакции	16

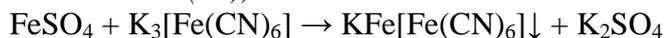
ИТОГО

206

Задача 5. Пигменты. (С.Н. Бердюгин, И.В. Кочетыгов)

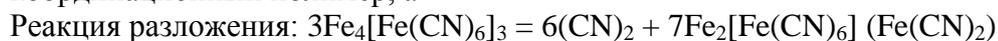
Белый пигмент. Вещество – диоксид титана TiO_2 (1 балл). Реакция получения аэрозольного диоксида титана $\text{TiCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{TiO}_2 + 4\text{HCl}$ (1 балл). Свойства, нашедшие применение в авиации: легкость и прочность титана.

Синий пигмент – берлинская лазурь $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ или $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Способы получения: $4\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 + 3\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightarrow \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \downarrow + 8\text{K}_2\text{SO}_4$ (засчитываются любые растворимые соли железа (III))

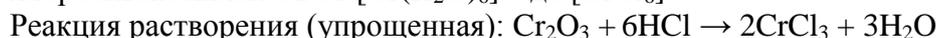


(засчитываются любые растворимые соли железа (II))

Один и тот же продукт получается потому, что соединение представляет собой координационный полимер, а



Зеленый пигмент – Cr_2O_3 , в соляной кислоте образуются различные формы хлороаквакомплексов от $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ до $[\text{CrCl}_6]^{3-}$.



При добавлении в полученный кислый раствор цинка происходит восстановление хрома (III) до хрома (II): $2\text{CrCl}_3 + \text{Zn} \rightarrow 2\text{CrCl}_2 + \text{ZnCl}_2$

При сплавлении оксида со щелочью в присутствии окислителя происходит образование хромата щелочного металла.

Пример реакции: $2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + 3\text{O}_2 = 4\text{NaCrO}_4 + 2\text{CO}_2$.

В кислой среде хромат-ион димеризуется и образуется дихромат-ион. Уравнение: $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$.

Разбалловка:

1. Определение пигментов	3×1 = 36
2. Уравнение реакции	16
3. Свойства титана	2×1 = 26
4. Способы получения $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$	2×1 = 26
Объяснение	26
5. Реакция разложения	16
Реакция со щелочью	16
6. Реакция растворения	16
Объяснение цвета	26
7. Уравнения реакций	2×1 = 26
8. Объяснение с уравнением реакции	16

ИТОГО

186

Задача 6. ИК-спектроскопия. (Р.Д. Ямалетдинов)

1. ИК — инфракрасный, соответственно полное название метода: инфракрасная спектроскопия.

2. $\Delta E = E_{n+1} - E_n = \frac{h}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left(n+1 + \frac{1}{2} \right) - \frac{h}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left(n + \frac{1}{2} \right) = \frac{h}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}}$, оценивается так же и обратное значение.

3. Подойдет любой график, если на нем указаны ноль отсчета, первый энергетический уровень должен отстоять на $1/2\Delta E$ от нуля ($n=0$), и каждый последующий уровень на ΔE от предыдущего ($n=1,2,3,4$). Не засчитываются графики, в которых точки соединены линией, т.к. значения энергии существуют только для целых чисел.

$$4. E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3,00 \cdot 10^8}{4,61 \cdot 10^{-6}} = 4,31 \cdot 10^{-20} \text{ Дж} = 0,269 \text{ эВ}$$

5. Согласно формуле из п.2 разница энергии между двумя уровнями не зависит от самих уровней, и соответственно энергия перехода из $n=0$ в $n=2$ будет удвоенной энергией из п.4: $E=2 \cdot 4,31 \cdot 10^{-20} = 8,62 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$, а длина волны, соответственно, будет в два раза меньше: $\lambda=2,31 \text{ мкм}$.

6. Найдем, во сколько раз будут отличаться энергии колебания для молекул $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ (обозначим ее молекулой **A**) и $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ (молекула **B**). Так как в этих молекулах одинаковые связи, то различие будет лишь в приведенной массе.

$$\frac{\Delta E_A}{\Delta E_B} = \frac{\left[\frac{h}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu_A}} \right]}{\left[\frac{h}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu_B}} \right]} = \sqrt{\frac{\mu_B}{\mu_A}} = \sqrt{\frac{m_{1B} \cdot m_{2B}}{m_{1A} \cdot m_{2A}}} = \sqrt{\frac{13 \cdot 18}{12 \cdot 16}} = \sqrt{\frac{7,548}{6,857}} = 1,05$$

Так как $\lambda \sim \frac{1}{E}$, то $\frac{\lambda_B}{\lambda_A} = \frac{\Delta E_A}{\Delta E_B} = \sqrt{\frac{\mu_B}{\mu_A}}$, а значит $\lambda_B = 1,05 \cdot \lambda_A = 1,05 \cdot 4,61 = 4,84$ мкм.

Принимаются и другие методы расчета, в т.ч. и с расчетом «константы жесткости».

7. Согласно вышеизложенной теории энергия перехода зависит лишь от параметров связи и приведенной массы молекулы. Заметим, что молекула N_2 изоэлектронна CO , и соответственно, параметры связи будут так же близки. Можно сказать, что $k_{CO} = k_{N_2}$, а это значит что мы можем воспользоваться методом из п.6:

$$\frac{\Delta E_{CO}}{\Delta E_{N_2}} = \sqrt{\frac{\mu_{N_2}}{\mu_{CO}}} = \sqrt{\frac{\frac{m_N \cdot m_N}{m_N + m_N}}{\frac{m_C \cdot m_O}{m_C + m_O}}} = \sqrt{\frac{14 \cdot 14}{14 + 14}} = \sqrt{\frac{7,003}{6,857}} = 1,01, \quad \text{а следовательно и}$$

$$\lambda_{N_2} = 1,01 \cdot \lambda_{CO} = 1,01 \cdot 4,61 = 4,66 \text{ мкм}$$

Разбалловка:

- | | |
|--|-----------------------|
| 1. Расшировка названия | 16 |
| 2. Расчет разницы между энергетическими уровнями | 26 |
| 3. Подпись и правильные значения энергий (можно через ΔE) | $5 \times 0,5 = 2,56$ |
| Подпись энергетических уровней (верные значения n) | 16 |
| 4. Расчет энергии перехода | 26 |
| 5. Любой вывод для значения энергии или длины волны | 16 |
| Верное значение энергии | 16 |
| Верное значение длины волны | 16 |
| 6. Любой правильный вывод формулы для отношения длин волн | 2,56 |
| Верное значение длины волны | 1,56 |
| 7. Рассуждение о схожем строении молекул | 3,56 |
| Верный ответ | 16 |

ИТОГО

206