

ТЕКСТЫ ОЛИМПИАДНЫХ ЗАДАНИЙ РЕГИОНАЛЬНОГО ЭТАПА
ВСЕРОССИЙСКОЙ ОЛИМПИАДЫ ШКОЛЬНИКОВ ПО ХИМИИ

(для участников)

1 тур

2020–2021

Оглавление

<i>Девятый класс</i>	3
Задача 9-1	3
Задача 9-2	4
Задача 9-3	4
Задача 9-4	6
Задача 9-5	7
<i>Десятый класс</i>	9
Задача 10-1	9
Задача 10-2	10
Задача 10-3	11
Задача 10-4	13
Задача 10-5	15
<i>Одиннадцатый класс</i>	17
Задача 11-1	17
Задача 11-2	18
Задача 11-3	20
Задача 11-4	22
Задача 11-5	23

Девятый класс

Задача 9-1

Эта занимательная история произошла на одной из химических образовательных программ в одном очень популярном образовательном центре.

Юный химик Сергей привез с Урала минерал **A** в подарок своему другу Максиму. Максим решил помыть минерал водой, но чуть не лишился подарка, так как он растворялся в воде с образованием бесцветного раствора. Для очистки куска минерала Максим просто протер его сухой тряпкой. А раствор **A** в воде Максим использовал для проведения качественного анализа. При внесении в пламя раствор окрашивал его в фиолетовый цвет, а при добавлении нитрата серебра выпал белый творожистый осадок (*р-ция 1*).

Для проведения количественного анализа Максим отколол от подарка небольшой кусочек, взвесил ($m = 0.578$ г) и растворил в 25 мл воды. К 5 мл этого раствора он добавил избыток нитрата серебра, отфильтровал, промыл, высушил осадок, а затем взвесил ($m = 0.222$ г).

При действии на другой кусочек минерала концентрированной серной кислотой выделился газ (*р-ция 2*). Твердый остаток реакции Максим растворил в воде и добавил магний (*р-ция 3*) – подарок еще одного своего знакомого. При медленном упаривании этого раствора выпали кристаллы вещества **X**. Масса вещества **X** при умеренном нагревании уменьшается на 26.84%.

Вопросы:

1. Запишите химическую формулу **A**, состав подтвердите расчётом. Приведите название минерала.
2. В природе встречается окрашенный минерал **A**, не содержащий примесей. Объясните причину окраски.
3. Определите формулу вещества **X**, подтвердите расчётом.
4. Запишите уравнения реакций **1 – 3**.
5. Приведите пример соединения родственного веществу **X**, используемого в перманганометрии в качестве стандарта.
6. Какую максимальную массу сульфата бария можно получить взаимодействием 1.00 г **X** с хлоридом бария?

Задача 9-2

Ионные соединения неметаллов

Чаще всего бинарные соединения неметаллов, находясь в твёрдом состоянии, имеют молекулярное или атомное строение. Однако некоторые из них в твёрдом состоянии представляют собой ионные соединения. Такими, например, являются оксиды **A** и **B** элементов **X** и **Y**, соответственно. Вещество **A** начинает разлагаться при температуре ниже комнатной, а **B** при небольшом нагревании (*р-ция 1* и *2*). При взаимодействии **A** с водой образуются две кислоты **C** и **D** (*р-ция 3*), а при реакции **B** с водой – только кислота **E** (*р-ция 4*). Вещество **B** способно вступать в обменную реакцию с безводной кислотой **D** (*р-ция 5*). В ходе реакции образуется кислота **E** и ионное соединение **F**. Мольные доли атомов кислорода в молекулах **A** и **F** равны и на 0.0357 больше, чем в молекуле **B**.

Для проведения анализа 0.100 г **F** растворили в 100 мл воды (*р-ция 6*), оттитровали аликвоту этого раствора объёмом 10 мл раствором NaOH ($C = 0.0097 \text{ моль/л}$). Титрование повторили трижды, объём щелочи, пошедший на титрование: 14.1, 14.4 и 14.2 мл.

Вопросы:

1. Вычислите суммарную концентрацию кислот в водном растворе **F**.
2. Определите элементы **X** и **Y**. Установите состав веществ **A-F**. Ответ подтвердите расчётом.
3. Изобразите структурные формулы катионов и анионов **A** и **B**, а также структурные формулы этих соединений в газовой фазе.
4. Приведите уравнения реакций **1 - 5**.
5. Приведите пример еще одного бинарного ионного соединения неметаллов, в состав которого входит элемент **X**.

Задача 9-3

При температурах около 1000°C смесь бинарных веществ **A** и **B** находится в жидком состоянии. В технической документации отношение числа молей **A** : **B** в смеси именуют *KO*. Температуры плавления и начала кристаллизации смесей зависят от их состава. В системе **A – B** есть два минимума температуры плавления: 900°C (*смесь 1*) и 700°C (*смесь 2*). При охлаждении этих смесей

кристаллизуются твердые вещества **X**, **Y** и **Z**. Информация о составе смесей, а также веществ **X**, **Y** и **Z** представлена в таблице:

	X	Y	Z	<i>смесь 1</i>	<i>смесь 2</i>
$\omega(\text{Na})$, масс %	18.25	24.89	32.86	??	??
<i>KO</i>	1	??	3	5.5	1.4

Вещество **Y** имеет ионное строение и содержит полиядерный анион, в котором все атомы металла имеют координационное число 6.

Расплав смеси **A** и **B** с $KO = 2.5 - 2.9$ используют в промышленности для растворения в нем бинарного вещества **B**. Источником **B** служат минералы на основе веществ **Г** и **Д**, имеющих одинаковый элементный состав (массовая доля металла в **Г** выше). Между собой эти вещества отличаются по устойчивости к действию щелочи: **Г** растворяется в NaOH концентрации 7-10 моль/л, а для растворения **Д** достаточно концентрации щелочи 3-4 моль/л, при этом образуется раствор единственного продукта **Е**. Нагревание вещества **Е** в автоклаве сопровождается кристаллизацией твёрдого осадка **Д**, при прокаливании которого получают **В**.

В настоящее время **Z** синтезируют, растворяя **Г** в избытке водного раствора кислоты **Ж** при нагревании до получения прозрачного раствора вещества **З**, после прибавления карбоната натрия к которому и охлаждения выпадает осадок **Z**.

Вопросы:

1. Определите вещества **X**, **Y** и **Z**, ответ подтвердите расчётами.
2. Вычислите $KO(Y)$, а также массовые доли натрия в *смесях 1* и *2*.
3. Укажите, какие вещества кристаллизуются при охлаждении *смеси 1* и *смеси 2*. Рассчитайте массовые доли образующихся кристаллических веществ.
4. Какой технологический процесс осуществляют с использованием раствора **B** в расплавленной смеси **A** и **B** в угольной ванне?
5. Сколько атомов в формульной единице **Y** соединены сразу с двумя атомами металла?
6. Определите формулы веществ **B**, **Г**, **Д**, **Е**, **Ж** и **З**, ответ обоснуйте.
7. Объясните почему **Г** устойчивее к действию щелочи по сравнению с **Д**.

Задача 9-4

«Нужны как воздух»

Серебристо-белые простые вещества X , Y и Z , образованные элементами одной группы, на воздухе покрываются корками, состоящими из различных соединений. Кусочек X оставили надолго в камере, заполненной сухим воздухом (образовались вещества X_0 и X_1 , массовая доля X в X_0 ниже, чем в X_1), а затем растворили в воде (*р-ции 1 – 3*). При взаимодействии с водой образуется газ, раствор имеет щелочную реакцию среды и характерный резкий запах.

На поверхности кусочков Y и Z при длительном хранении в сухом воздухе образуются вещества Y_0 и Z_0 , соответственно (*р-ции 4 и 5*).

Навеску вещества Y_0 массой 1.000 г растворили в 25.00 мл соляной кислоты ($C = 1.000$ моль/л) при этом выделился газ, поддерживающий горение, а на нейтрализацию избытка кислоты потребовалось 11.00 мл раствора NaOH ($C = 0.994$ моль/л). Такая же навеска вещества Z_0 в избытке холодной соляной кислоты растворяется без выделения газа. Оба раствора, полученные в этих реакциях, темнеют при добавлении кристаллов иодида калия (*р-ция 6*).

Смесь веществ Y_0 и Z_0 применяется в космонавтике для регенерации кислорода внутри космических аппаратов. Вещества в этой смеси взяты в таком соотношении, что при поглощении углекислого газа выделяется равный объём кислорода (*р-ции 7 и 8*).

1. Определите вещества $X - Z$, X_0 , X_1 , Y_0 , Z_0 , ответ обоснуйте. Состав Y_0 подтвердите расчётом.

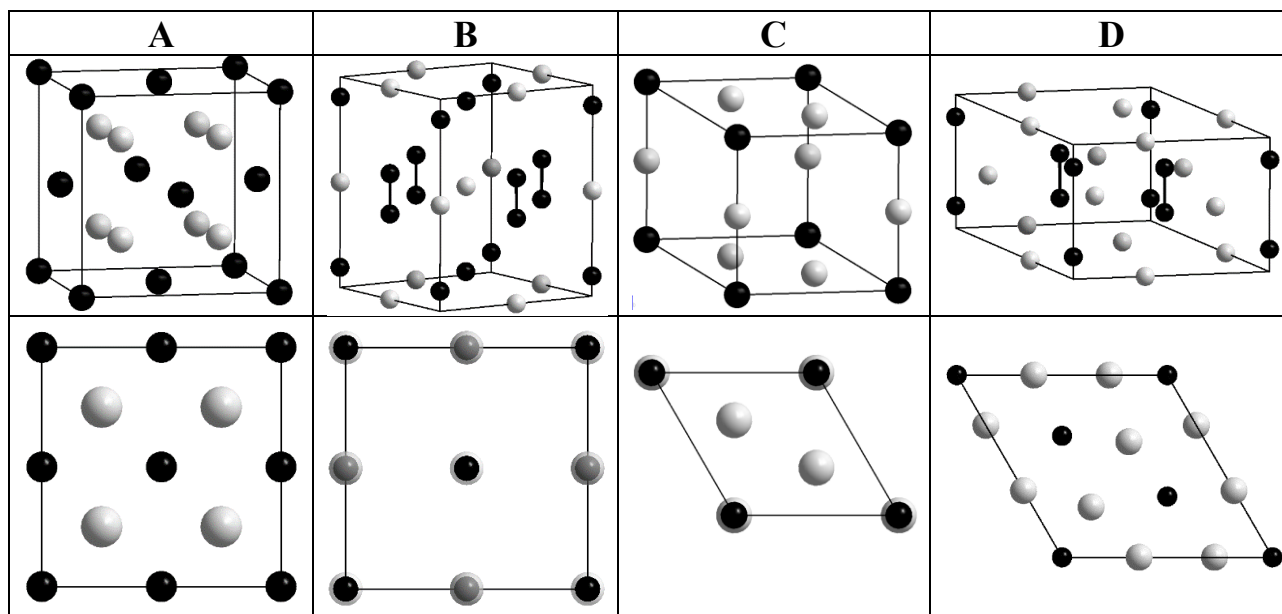
2. Напишите уравнения реакций 1 – 8.

3. Рассчитайте массовые доли веществ Y_0 и Z_0 в смеси, применяющейся для регенерации воздуха в космических аппаратах.

4. При температуре 25°C и давлении 101325 Па человек вдыхает около 7 литров воздуха (21 объёмный % кислорода) в минуту. Выдыхаемый воздух содержит 16 объёмных % кислорода, объём выдыхаемого воздуха примерно равен объёму вдыхаемого. В расчёте на одного человека оцените срок службы кассеты для регенерации кислорода, которая содержит 500 г смеси Y_0 и Z_0 .

5. В таблице приведены элементарные ячейки 4-х соединений $A - D$.

В первой строке - общий вид, во второй – проекция на основание элементарной ячейки. Белые шары полупрозрачны.



Соотнесите приведенные структуры с соединениями, упомянутыми в задаче (X_1 , X_0 , Y_0 , Z_0). Ответ обоснуйте.

Задача 9-5

В 2020 году исполнилось 75 лет атомной промышленности России. Основной используемый в качестве ядерного топлива элемент – это уран, что обусловило бурное развитие в СССР уранодобывающей промышленности.

Расположенное в Забайкальском крае Октябрьское месторождение было разведано в 1967 году и эксплуатируется вплоть до сегодняшнего дня. Современные запасы всего месторождения оцениваются в 9 тыс. тонн урана, рассеянного в породе, сложенной в основном диоритами ($\rho = 2900 \text{ кг/м}^3$). Среднее массовое содержание урана в ней – 0.205 %. По оценкам геологов, 60 % урана всего месторождения сосредоточено в залежи О-1, ширина и протяженность которой составляют в среднем около 70 и 450 м соответственно.

1. Приняв среднее содержание урана в залежи О-1 равным среднему по месторождению, рассчитайте вертикальную глубину залежи О-1. Считайте, что залежь имеет форму прямоугольного параллелепипеда и состоит почти полностью из диорита.

За период времени, прошедший с формирования месторождения, в урановой руде установилось вековое равновесие между ураном-235 и рядом

радиоактивных элементов, образующихся при его распаде. Вековое равновесие – это состояние, когда отношение количеств любых двух изотопов в этом ряду равно отношению их периодов полураспада.

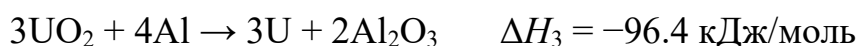
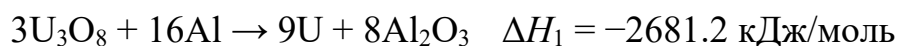
В таблице представлены периоды полураспада урана-235 и некоторых изотопов из этого ряда. Содержание изотопа урана-235 в руде составляет 0.72 мольн. % от общего количества урана.

^{235}U	^{231}Th	^{231}Pa	^{227}Ac	^{227}Th	^{223}Ra	^{219}Rn	^{215}Po
$7.04 \cdot 10^8$ лет	25.52 ч	32760 лет	21.8 лет	18.68 сут	11.43 сут	3.96 с	$1.78 \cdot 10^{-3}$ с

2. Какого изотопа среди представленных в месторождении меньше всего? Рассчитайте общую массу этого изотопа во всем Октябрьском месторождении. Ответ объясните и приведите Ваши расчёты.

Одно из ключевых превращений в промышленной химии урана – реакция UO_2 с газообразным фтороводородом с образованием UF_4 и паров воды. Она предшествует получению гексафторида урана, который используют для разделения его изотопов.

Известны энтальпии следующих реакций (все вещества, для которых не указано агрегатное состояние – твердые).



3. Рассчитайте энтальпию образования UO_2 из простых веществ и изменение энтальпии в реакции $\text{UO}_2 + 4\text{HF}_{(\text{г.})} \rightarrow \text{UF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г.})}$, если энтальпии образования UF_4 , $\text{HF}_{(\text{г.})}$ и $\text{H}_2\text{O}_{(\text{г.})}$ из простых веществ равны -1864 , -273.3 , -241.8 кДж/моль, соответственно.

4. Для разделения изотопов урана используют газообразный гексафторид урана. Полученный после обогащения образец, содержащий $^{235}\text{UF}_6$ и $^{238}\text{UF}_6$, имеет плотность на 0.19 % меньше, чем исходный UF_6 , в котором соотношение изотопов урана – природное. Какова мольная доля $^{235}\text{UF}_6$ в обогащенной смеси?

Десятый класс

Задача 10-1

Пятачок и Винни-Пух решили порадовать ослика Иа-Иа, у которого болел живот, и приготовить ему в подарок белую магнезию. Вооружившись практикумом по неорганической химии, они узнали, что для получения белой магнезии необходимо смешать растворы хлорида магния и карбоната натрия.

Пятачок подошёл к вопросу ответственно, взвесил декагидрат карбоната натрия (53.451 г) растворил его в воде, довел объём раствора в мерной колбе до 100мл, затем взвесил гексагидрат хлорида магния (39.873 г) и приготовил 100 мл его раствора в мерной колбе. Затем он смешал полученные растворы (*р-ция 1*), отфильтровал, промыл и высушил выпавший осадок вещества **X**.

Винни-Пух хотел всё сделать аккуратно и даже взвесил 38.157 г гексагидрата хлорида магния, но возня с мерными колбами ему не нравилась. Он взял две банки из-под мёда (Пятачок настоял, и Винни пришлось их помыть) в одну из них насыпал навеску хлорида магния, а в другую ложкой насыпал карбонат натрия, залил водой, размешал чайной ложкой и перелил раствор карбоната натрия к раствору хлорида магния (*р-ция 1*). Пятачок удивился, но у Винни-Пуха выпал осадок, который тоже оказался веществом **X**.

После фильтрования и промывания осадка Винни заскучал и отправился к Кролику инспектировать его запасы мёда, а Пятачок остался в лаборатории, взвесил осадки и обнаружил, что у Винни-Пуха получилось больше вещества. Сначала Пятачок проанализировал осадки. При прокаливании 0.468 г высушенного вещества **X** (*р-ция 2*) образуется 97.4 мл углекислого газа ($p = 10^5$ Па, $T = 20$ °C) и 0.090 г воды.

Затем он нагрел свой фильтрат, из прозрачного раствора выпал осадок вещества **Y**, и выделился газ (*р-ция 3*). При нагревании фильтрата Винни-Пуха газ выделялся, но осадок не выпадал (*р-ция 4*). Это озадачило Пятачка, он отделил осадок и высушил его. Затем прокалил 0.365 г полученного **Y** (*р-ция 5*), в результате чего образовалось – 64.3 мл ($p = 10^5$ Па, $T = 20$ °C) газа и 0.143 г воды.

Вопросы:

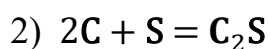
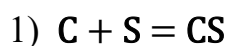
1. Определите молярные концентрации карбоната натрия и хлорида магния в растворах, приготовленных Пятачком.
2. Определите вещества X и Y, состав подтвердите расчётом
3. Запишите реакции 1 – 6. Реакции 1 и 3 запишите в полной молекулярной и сокращённой ионной форме.
4. Определите массовые доли веществ в растворах, которые готовил Пятачок:
 - а. над осадком X;
 - б. в фильтрате после нагревания и выпадения осадка Y.

Считайте, что все реакции протекают количественно, упариванием раствора можно пренебречь, а плотности исходных растворов карбоната натрия и хлорида магния равны 1.187 г/мл и 1.141 г/мл, соответственно.

5. Объясните с чем связаны различия в опытах, проведенных Пятачком и Винни-Пухом.

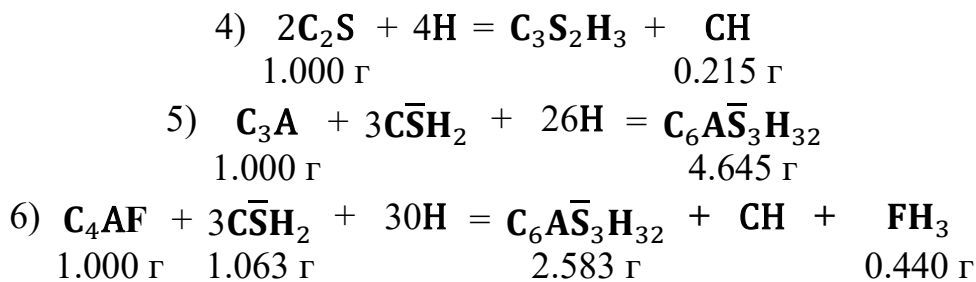
Задача 10-2

В работах, посвященных одной из областей химии, встречаются формулы и уравнения реакций, которые могут показаться невероятными, например:



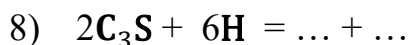
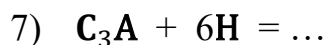
На самом деле каждая из букв здесь обозначает не элемент, а определенное вещество, причем все эти вещества содержат в своем составе один и тот же элемент. Вещества, обозначаемые двумя или более буквами, являются продуктами соединения веществ, обозначенных одной буквой.

В одной из работ вместе с уравнениями реакций приведены массовые соотношения реагентов и продуктов реакций:



Вопросы:

1. Определите, какое соединение обозначается каждой из букв **C**, **H**, **A**, **F**, **S** и $\bar{\mathbf{S}}$. Приведите используемые для определения расчёты.
2. Запишите уравнения реакций **1 – 3** в привычной форме.
3. Закончите уравнения реакций с использованием буквенных обозначений:



4. Одна из реакций, упоминающихся в школьных учебниках химии, могла бы с помощью этих обозначений быть записана как

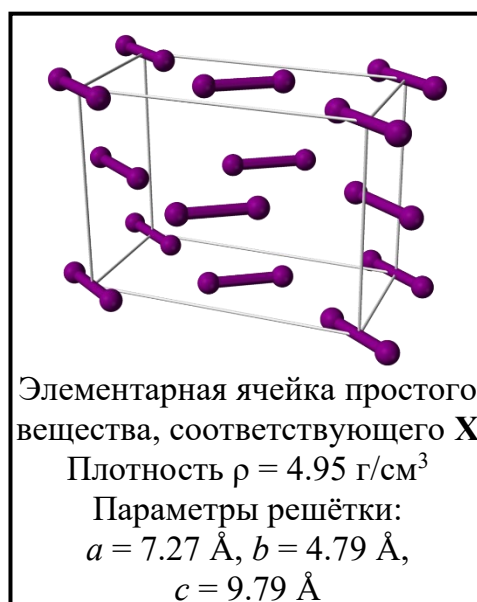


Запишите это уравнение в привычном нам виде. Какое обиходное название носит её продукт?

5. О какой области химии идет речь? (Достаточно закончить одним словом - химия ...)

Задача 10-3

Простое вещество, соответствующее элементу **X** (его элементарная ячейка представляет собой параллелепипед), было впервые получено при нагревании золы морских водорослей в концентрированной серной кислоте (*p-ция 1*). Эта реакция сопровождается выделением интенсивно окрашенных паров. Получающееся при этом



простое вещество растворяется в растворе КОН с образованием солей **A** и **B** (*p-ция 2*). Пропускание избытка хлора через щелочной раствор соли **B** приводит к образованию осадка малорастворимой соли **C** (*p-ция 3*). При нагревании **C** до 580°C потеря массы составляет 6.96%.

Кислоты **A_H** и **B_H**, соответствующие упомянутым солям, – достаточно сильные одноосновные кислоты. Из раствора натриевой соли кислоты **B_H** и NaOH при пропускании хлора выпадет осадок малорастворимой соли **D** (*p-ция 4*).

При взаимодействии 0.125 г **D** с избытком подкисленного серной кислотой раствора **A** образуется тёмно-окрашенный раствор (*p-ция 5*). Для его полного обесцвечивания необходимо добавить 34.0 мл раствора Na₂S₂O₃ с концентрацией 0.100 моль/л (*p-ция 6*).

Из солей **D** и **E** можно получить весьма необычное вещество **F**. К раствору солей **D** и **E**, подкисленному серной кислотой, добавляют пероксодисульфат натрия и нагревают (*p-ция 7*). В ходе реакции цвет раствора меняется с зелёного на тёмно-фиолетовый, и начинает выпадать тёмный осадок кристаллогидрата **F**.

Для анализа полученного чёрного вещества **F**, его высушили на воздухе, навеску массой 0.284 г растворили в 2М растворе H₂SO₄ и пропустили ток сернистого газа до прекращения реакций. Раствор разделили на две равные части. К первой части добавили избыток нитрата серебра, выпал осадок, масса которого составила 0.103 г. Ко второй части раствора добавили аммиак до нейтральной среды и затем спиртовой раствор диметилглиоксима. Масса выпавшего осадка составила 0.127 г. Известно, что анализируемый элемент реагирует с диметилглиоксимом в соотношении 1:2.

Водный раствор зеленого цвета, содержащий 1.200 г соли **E**, цвета при реакции с избытком раствора нитрата бария даёт 0.997 г белого осадка, нерастворимого в кислотах и щелочах (*p-ция 8*).



1. Определите элемент **X**. Ответ подтвердите расчётом.
2. Напишите формулы веществ **A – F**. Состав солей **C – F** подтвердите расчётом.
В солях **C** и **D** анионы различные, изобразите структурную формулу аниона соли **D**.
3. Напишите уравнения реакций **1 – 8**. Считайте, что в реакции **1** вместо морских водорослей реагирует твёрдое вещество **A**.
4. Сравните поведение соли **A** в реакции **1** с поведением аналогичных твёрдых бинарных солей, содержащих элементы, находящиеся в одной группе с **X**, молярные массы которых отличаются от **X** менее чем в 4 раза. Напишите уравнения этих реакций (**9** и **10**).

Задача 10-4

Российский химик А. Е. Фаворский, проводя опыты с веществом **A**, обнаружил некоторые необычные и неожиданные превращения. Известно, что **A** не имеет оптических изомеров, а при сжигании его навески массой 12.7 г в избытке кислорода образуется 8.96 л углекислого газа, 4.48 л хлороводорода и 5.4 мл воды (объёмы измерены при н.у.).

1. Рассчитайте молекулярную формулу вещества **A** и изобразите все возможные для него структурные формулы, удовлетворяющие приведённым выше данным.

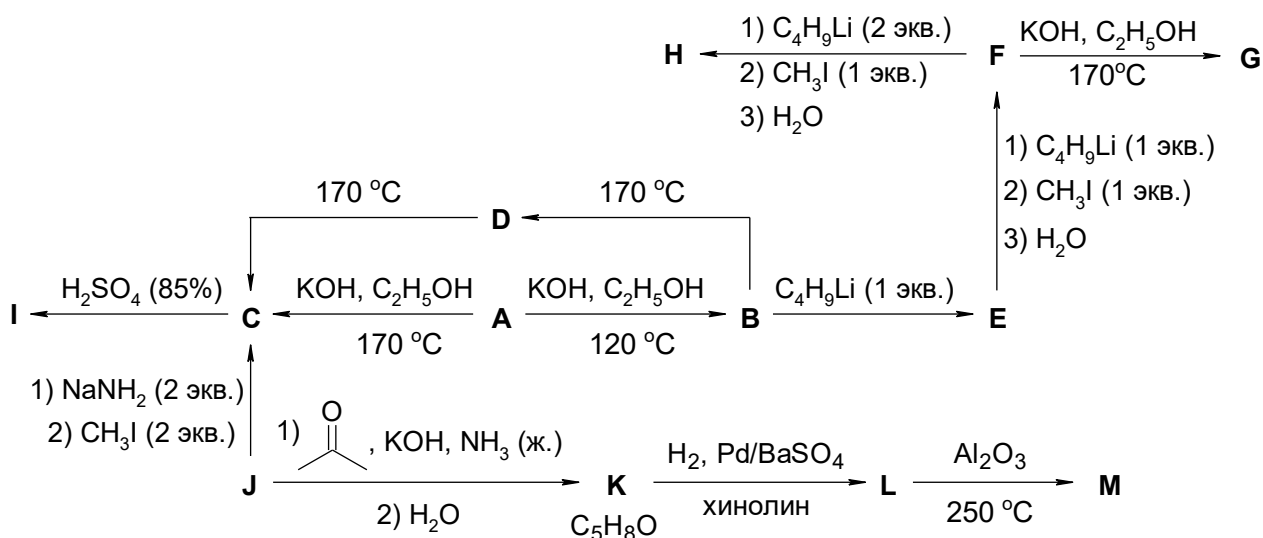
2. Из структур, приведённых в п. 1, выберите верную, с учётом того, что молекулы **A** содержат три типа атомов водорода в соотношении 3 : 3 : 2.

Нагреванием **A** со спиртовым раствором едкого кали в запаянной ампуле до 120 °С Фаворский получил вещество **B**, дающее серый осадок с аммиачным раствором гидроксида серебра. При нагревании **A** со спиртовым раствором щёлочи до 170 °С вместо **B** неожиданно для экспериментатора основным продуктом оказалось изомерное вещество **C**, не дающее осадка с аммиачным раствором гидроксида серебра. Оказалось, что длительное кипячение спиртового раствора щёлочи с веществом **B** также приводит к его превращению в **C**.

Чтобы объяснить наблюдаемые превращения, было предположено, что в условиях реакции образуется изомерное промежуточное соединение **D**. Для проверки этого предположения были проведены эксперименты с веществами **F** и **H**, относящимися к тому же классу соединений, что и **B** и **C**. Фаворским было установлено, что нагревание **F** со спиртовым раствором щёлочи приводит к образованию изомерного продукта **G** гомологичного **D**, а **H** не вступает в аналогичную реакцию вовсе.

При встряхивании раствора **C** в 85%-й серной кислоте образуется высокосимметричное вещество **I**, не поддающееся каталитическому гидрированию при комнатной температуре. Массовые доли углерода в веществах **C** и **I** равны.

Позднее Фаворским была также открыта реакция веществ того же класса, что **B** и **C**, с кетонами и альдегидами, например, вещества **J**. Эта реакция использовалась в одной из первых предложенных схем синтеза углеводорода **M**, из которого получают полезный полимерный продукт.



3. Изобразите структурные формулы веществ **B** – **M**. Изобразите структурную формулу элементарного звена полимера, получаемого из вещества **M**. Предложите метод получения вещества **A** исходя из **B** (не более двух стадий).

Задача 10-5

Изомеризация алканов

При оценке термодимических свойств органических соединений энергии связи зачастую полагают не зависящими от структуры, что вносит большую ошибку в получаемые значения. Решением этой проблемы является учёт зависимости энергии связи от её окружения в молекуле. Например, энергии связи С–Н в алканах приписывают значения 417 кДж/моль для $\text{RCH}_2\text{--H}$, 410 кДж/моль для $\text{RR}'\text{CH--H}$ и 400 кДж/моль для $\text{RR}'\text{R}''\text{C--H}$. Энергия С–С связи также зависит от природы радикалов R_1 и R_2 , образующихся при её разрыве (в таблице приведены значения в кДж/моль):

$\text{R}_2 \backslash \text{R}_1$	CH_3	RCH_2	$\text{RR}'\text{CH}$	$\text{RR}'\text{R}''\text{C}$
CH_3	324.0	X	Y	341.5
RCH_2		354.0	357.0	352.5

1) Рассчитайте энергии связи, обозначенные в таблице как X и Y, если известно, что энтальпия газофазной изомеризации н-пентана в изопентан (2-метилбутан) составляет -7 кДж/моль, а энтальпия газофазной изомеризации изопентана в неопентан (2,2-диметилпропан) равна -15 кДж/моль.

Замечания:

- 1) Допустимо использование не всех данных таблицы.
- 2) Если Вам не удалось выполнить этот пункт, в дальнейших расчётах полагайте $X = 340.5$ кДж/моль, $Y = 344$ кДж/моль.

2) Запишите уравнение реакции изомеризации н-октана в изооктан (2,2,4-триметилпентан) и рассчитайте её энтальпию в газовой фазе.

В присутствии катализатора между изомерными алканами устанавливается равновесие. При температуре 245°C равновесное содержание изомеров бутана в смеси одинаково, а при более высокой температуре T в состоянии равновесия на каждую молекулу изомера II приходится две молекулы изомера I.

3) Изобразите структуры изомеров I и II.

4) Рассчитайте ΔH° и ΔS° для реакции изомеризации I в II.

5) Рассчитайте температуру T .

Учитывать различия в энергии связи важно при экспериментальном исследовании и теоретическом описании реакций алканов. Например, при хлорировании алканов вероятность P отрыва атома водорода от конкретной группы описывается выражением:

$$P = k \cdot n \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

где k – коэффициент пропорциональности, одинаковый для всех связей, n – число атомов водорода данного типа в молекуле, E – энергия разрыва данной связи C–H.

6) Изобразите структуры и рассчитайте соотношение количеств изомерных монохлоралканов, образующихся при взаимодействии 2-метилбутана с хлором при температуре 300 °С.

Необходимые формулы:

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$$

Одиннадцатый класс

Задача 11-1

Из жизни радикалов и электрондефицитных соединений «Слиплись»

Образование димерных молекул возможно в результате объединения неспаренных электронов в пары, насыщения неподелёнными парами валентной оболочки одного из атомов и по другим причинам. Вещества **C₂**, **H₂**, **J₂** являются димерами только по молекулярной формуле и не способны обратимо диссоциировать на молекулы мономера в растворе либо в газовой фазе. Способы получения молекул нескольких димеров и их описание представлены в таблице:

	Способ получения	Описание димера
A₂	KI + H ₂ SO ₄ (концентрированная), возгонка продукта A₂	в виде фиолетовых паров или твердого вещества, обратимо диссоциирует при облучении либо выше 700°C
B₂	Cu + HNO ₃ (концентрированная), сжижение газообразного продукта	в виде бесцветной жидкости или твердого вещества, обратимо диссоциирует при температуре выше 50°C
C₂	 + Cl ₂ (избыток)	необратимо разлагается до C при нагревании
D₂	Al ₂ O ₃ + C (нагревание)	существует в пара́х
E₂	Na[BH ₄] + BF ₃ (в среде ТГФ)	Необратимо разлагается при нагревании, диссоциирует в ТГФ ¹
F₂	CH ₃ COONa + H ₂ SO ₄ (нагревание)	существует в пара́х и неполярных растворителях
G₂	F (нагревание до 650°, кат)	молярная масса G 42 г/моль, в присутствии воды дает F
H₂	Mo(CO) ₆ + F	возгоняется без разложения, содержит четверную связь
I₂	P + Cl ₂	диссоциирует в пара́х, в твердом виде имеет ионное строение
J₂	I + AsF ₃	состоит из бинарных ионов

¹ ТГФ = тетрагидрофуран: 

Вопросы:

1. Составьте уравнения реакций, представленных в таблице.
2. Приведите структурные формулы димеров.

Задача 11-2

*«Для стареющего отца нет ничего дороже дочери»
Еврипид*

Современную промышленность сложно представить без применения двух полезных простых веществ, образованных элементами **A** и **B** (простые вещества для удобства также обозначены символами **A** и **B**). Они широко используются в ракетостроении, авиации, радиотехнике, атомной энергетике и многих других отраслях науки и техники. Однако за всё хорошее в жизни нужно платить – получение этих веществ сопряжено со многими трудностями. Эти два элемента относятся к редким и рассеянным, содержание в земной коре самого распространенного из них составляет около 0.0002 %. При этом **A** и **B** образуют изоструктурные соединения и очень часто входят в состав минералов, в которых атомы элемента **B** замещают атомы **A**, образуя твердые растворы. В задаче состав твердых растворов указан при мольном соотношении $A : B = 9 : 1$. Состав используемой руды в основном определяется формальным содержанием оксидов, образованных элементами **A**, **B**, Mn, Fe.

Известно несколько способов переработки рудного концентрата.

В одном из них концентрат сплавляют с натриевой щёлочью. При сплавлении со щелочью наряду с другими веществами образуется твердый раствор **C**. После охлаждения плав обрабатывают горячим раствором щелочи, при этом в раствор переходит большая часть примесей. Далее нерастворимый осадок промывают щелочью, фильтруют и обрабатывают концентрированной соляной кислотой. При этом выделяется небольшое количество хлора. Белый осадок многократно промывают соляной кислотой. При его прокаливании образуется твердый раствор **D**. Из 1 т **C** можно получить 478 кг **D**.

Другой способ предполагает растворение концентрата в горячей плавиковой кислоте, при этом **A** и **B** переходят в раствор. Далее к раствору добавляют гидрофторид калия, при этом в осадок выпадает вещество **E**, содержащее только **B**, которое в дальнейшем сплавляют с натрием (*р-ция 1*).

Помимо промышленного применения элемент **B** имеет достаточно интересные химические свойства. В частности, при нагревании он окисляется хлором до высшей степени окисления с образованием **F** (*р-ция 2*).

F полностью гидролизуетея водой с образованием нерастворимого вещества **G** (*р-ция 3*), при прокаливании которого образуется высший оксид **H** изоструктурный **D** (*р-ция 4*).

Если смешать **F** с NaCl и избытком порошка **B**, а затем нагревать в запаянной ампуле длительное время, образуется **I** (*р-ция 5*). Полученное вещество растворяют в горячей соляной кислоте и из раствора кристаллизуется темно-зеленый осадок **J** (*р-ция 6*).

Для определения содержания **B** в соединениях используют гравиметрический анализ. Ниже в таблице указано какое количество **H** можно получить из 1.000 г различных веществ:

В-во	E	F	I	J
Масса H , г	0.563	0.617	0.730	0.768

Соединения **I** и **J** содержат в своём составе октаэдрический кластер из атомов **B**. При этом в соединении **I** 2/3 атомов хлора связаны одновременно с двумя атомами **B**, а число ближайших соседей каждого из атомов **B** равно 9.

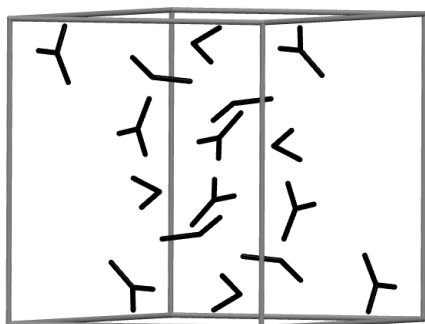
Вопросы:

1. Определите элементы **A** и **B**, ответ обоснуйте. Определите состав **C**, **D** и **E**. Состав подтвердите расчётом.
2. Объясните почему при обработке осадка соляной кислотой выделяется хлор. Запишите уравнение реакции.
3. Почему из раствора осаждается **E**, не содержащее **A**, хотя в растворе этот элемент преобладает?

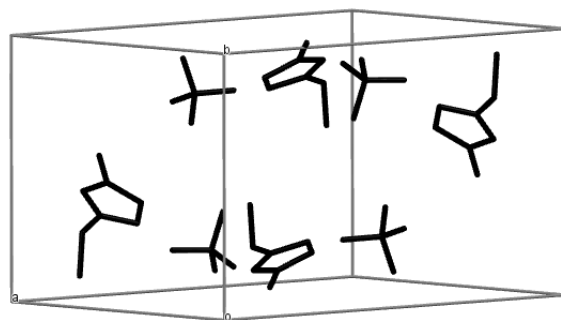
4. Рассчитайте примерную плотность простого вещества **B**, если для **A** она равна 8.57 г/см^3 .
5. Определите вещества **F**, **I**, **J**, состав подтвердите расчётом.
6. Запишите уравнения реакций 1 – 6.
7. Схематично изобразите структуру аниона вещества **I** и опишите его строение.
8. Почему в качестве эпиграфа к задаче выбрана именно эта цитата?

Задача 11-3

Соединение **A** ($\omega(\text{C}) = 19.4\%$), полученное в 1888 году действием азотной кислоты на продукт реакции этиленоксида с аммиаком, стало первым представителем группы веществ, которые в последнее время вызывают большой интерес у учёных. Второе вещество (**B**), относящееся к этой группе, было получено лишь спустя два десятилетия. Элементарная ячейка кристаллов **B** ($\rho = 1.367 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{пл.}} = 13 \text{ }^\circ\text{C}$) – прямой параллелепипед с высотой 9.90 \AA и основанием в виде параллелограмма с длинами рёбер 11.53 и 9.97 \AA и углом между ними 112.7° . Вещество **B** состоит из тех же элементов, что и **A**, а атомы углерода в **B** неэквивалентны.



B



D

*Схемы элементарных ячеек кристаллов **B** и **D** по данным РСА. Связи между атомами различных элементов, кроме водорода, отображены как чёрные отрезки, положение атомов водорода методом РСА установить не удаётся.*


Следующие представители данной группы соединений были получены ещё около 30 лет спустя и использованы в процессе электрохимического

покрытия поверхностей металлом **X**. Одно из них (**C**) образуется при действии хлорэтана на пиридин с последующей обработкой эквимольным количеством безводного хлорида **X** и может выделить в ходе электролиза до 97.4 мг металла на 1 г **C**. Однако настоящую популярность подобные вещества приобрели лишь после 1992 года, когда была синтезирована серия устойчивых к нагреванию и гидролизу производных имидазола², например, содержащее алкильные заместители при атомах азота соединение **D**, элементарная ячейка кристаллов которого ($\rho = 1.45 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{пл.}} = 15 \text{ }^\circ\text{C}$) – прямой параллелепипед с высотой 8.65 Å и основанием в виде параллелограмма с длинами рёбер 9.29 и 13.22 Å и углом между ними 121.4°.

Среди тысяч известных на сегодня соединений этой группы можно выделить малочисленную подгруппу, включающую, например, вещество **E** - продукт взаимодействия эквимольных количеств двух жидких при 25 °С бинарных соединений с одинаковым элементным составом, – или вещество **F**, которое можно получить прямым взаимодействием двух простых веществ, окрашенных в красный цвет, и металла **X**, взятых в массовом соотношении 1 : 28.4 : 1.74.

Вопросы:

1. Установите структурные формулы соединений **A**, **B**, **C**, **D** и **X**. Подтвердите ваш вывод расчётом. Как называется данная группа веществ?
2. Предложите способ синтеза **D**, исходя из имидазола.
3. Приведите структуры **E** и **F** с учётом того, что массовая доля одного из элементов в **E** равна 93.3%. В чём заключается особенность этой подгруппы?
4. Большой интерес в последние годы привлекают также необычные свойства вещества **G**, изоструктурного соединению **D** и содержащего 45.9% хлора по массе. Какова его формула и чем оно так необычно?

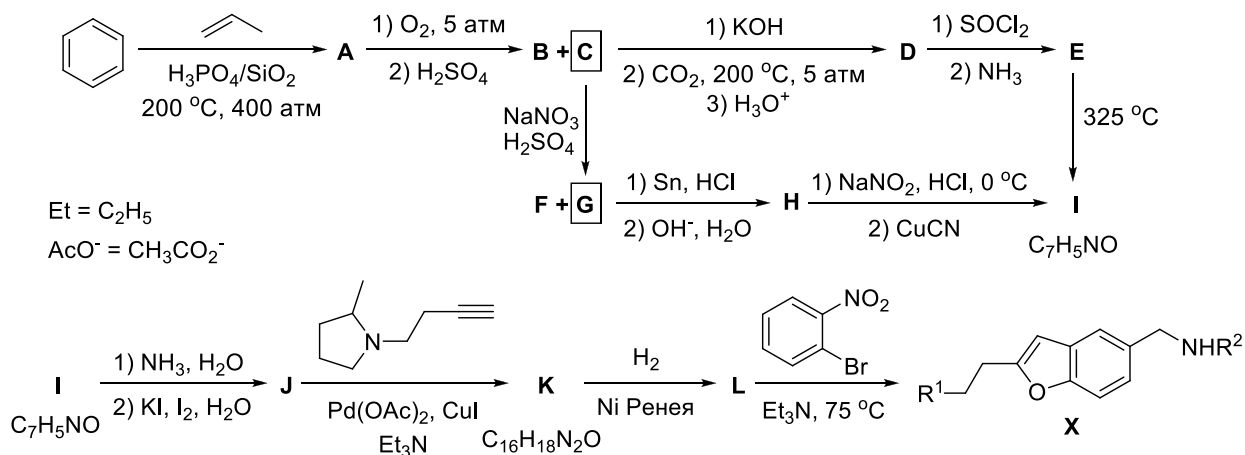
² Имидазол = 

Задача 11-4

Синтетическая неожиданность

«От перемены мест слагаемых сумма не меняется»
Коммутативность операции сложения

Иногда в ходе синтеза бывает критически важен порядок добавления реагентов на определённой стадии. Примером такого превращения может послужить стадия **I** → **J** приведённой ниже схемы получения производного бензофурана **X**, проявляющего противовоспалительную активность (из пар продуктов **B** + **C** и **F** + **G** только выделенные вещества **C** и **G** участвуют в последующих реакциях).



Согласно методике, в концентрированном водном растворе аммиака следует растворять 10.0 г вещества **I**, а после его полного растворения прибавить раствор, содержащий 68.3 г иодида калия и 21.3 г иода. В результате длительного перемешивания из раствора выпадает осадок вещества **J**. По данной методике выход составляет 69%, а масса **I** после полного высушивания осадка составляет 14.2 г.

При проведении этой стадии на практикуме студент Н. изменил порядок добавления реагентов: сначала смешал два раствора, а уже затем внёс навеску вещества **I**. Навески были взяты из оригинальной методики. Все свои действия студент запротоколировал в лабораторном журнале.

После завершения реакции на дне колбы красовался осадок, заметно более тёмный, нежели ему пристало по методике. Студент перенёс его на фильтр и промыл, но это не помогло. В бессилии и недоумении, Н.

отправился к преподавателю со своей проблемой. Внимательно прочитав лабораторный журнал, преподаватель пришёл в ужас и вызвал отряд МЧС, после чего объявил эвакуацию лаборатории.

Когда все покинули лабораторию, преподаватель подошёл к студенту Н. и объяснил, что вместо **J** в ходе реакции образовалось большое количество вещества **Z**. Услышав это, студент понял, что зря он распрощался с неорганической химией, едва выйдя с экзамена.

Вопросы:

1. Изобразите структурные формулы веществ **A – L** и **X** (указав строение заместителей R^1 и R^2). Учтите, что вещества **D** и **G**, в отличие от вещества **F**, не содержат внутримолекулярных водородных связей, температура кипения **B** значительно ниже таковой у **C**, а вещество **K** содержит три цикла в своей структуре.

2. Найдите формулу **Z**, если известно, что массовая доля азота в нём равна 6.805%, а водорода – 0.736%. Напишите уравнение реакции, которая привела к выпадению осадка **Z**. Что бы произошло, если бы студент начал сушить осадок?

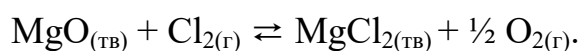
Указание: при расчётах используйте молярные массы элементов, округлённые до сотых долей г/моль.

Задача 11-5

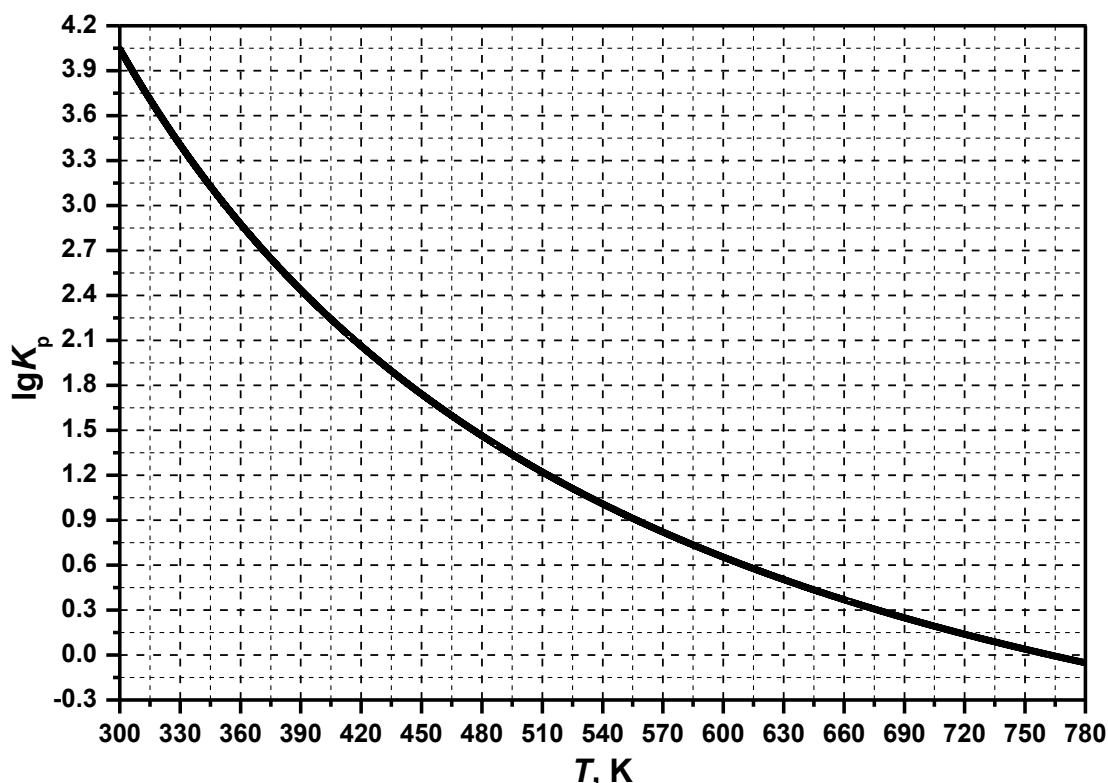
Гетерогенное равновесие

Оксид магния – одно из самых тугоплавких соединений и поэтому широко применяется для производства огнеупоров. Но из-за высокой температуры плавления MgO непригоден для получения магния методом электролиза и возникает необходимость его перевода в хлорид.

Реакция оксида магния с хлором обратима:



Зависимость десятичного логарифма константы равновесия K_p этой реакции от температуры представлена на графике:



1. Используя график, определите знаки стандартной энтальпии ΔH° , стандартной энтропии ΔS° и стандартной энергии Гиббса ΔG° для этой реакции при температуре 298 К. Ответ обоснуйте. Предположите, почему реакция не протекает при комнатной температуре?

2. В предварительно откачанный закрытый реакционный сосуд объёмом 2.0 л поместили 0.10 г MgO, 0.10 г MgCl₂, нагрели до 402 °С и ввели смесь кислорода и хлора (плотность смеси по водороду 25.75) до общего давления 1.0 бар. Для инициирования реакции сосуд подвергли облучению. Рассчитайте состав полученной смеси веществ (массы твердых веществ и давления газов). 1 бар = 10⁵ Па.

3. При какой температуре равновесная газовая смесь будет содержать равные количества хлора и кислорода при общем давлении 1 бар?

4. При проведении реакции при температурах выше 1000 °С реакция протекает практически необратимо в прямом направлении. Предложите объяснение этому факту.

5. Как можно получить хлорид магния из MgO и Cl₂ при более низкой температуре? Предложите способ и напишите уравнение реакции.

Необходимые формулы:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$