

ТЕКСТЫ ОЛИМПИАДНЫХ ЗАДАНИЙ РЕГИОНАЛЬНОГО ЭТАПА
ВСЕРОССИЙСКОЙ ОЛИМПИАДЫ ШКОЛЬНИКОВ ПО ХИМИИ

ДЛЯ УЧАСТНИКОВ

1 тур

2018–2019

Оглавление

Пояснительная записка.....	3
Задания теоретического тура	4
<i>Девятый класс</i>	<i>4</i>
<u>Задача 9-1.....</u>	<u>4</u>
<u>Задача 9-2.....</u>	<u>4</u>
<u>Задача 9-3.....</u>	<u>5</u>
<u>Задача 9-4.....</u>	<u>6</u>
<u>Задача 9-5.....</u>	<u>7</u>
<u>Задача 9-6.....</u>	<u>8</u>
<i>Десятый класс</i>	<i>10</i>
<u>Задача 10-1.....</u>	<u>10</u>
<u>Задача 10-2.....</u>	<u>11</u>
<u>Задача 10-3.....</u>	<u>12</u>
<u>Задача 10-4.....</u>	<u>13</u>
<u>Задача 10-5.....</u>	<u>15</u>
<u>Задача 10-6.....</u>	<u>16</u>
<i>Одиннадцатый класс.....</i>	<i>18</i>
<u>Задача 11-1.....</u>	<u>18</u>
<u>Задача 11-2.....</u>	<u>19</u>
<u>Задача 11-3.....</u>	<u>20</u>
<u>Задача 11-4.....</u>	<u>22</u>
<u>Задача 11-5.....</u>	<u>23</u>
<u>Задача 11-6.....</u>	<u>25</u>

Пояснительная записка

Региональный этап Олимпиады по химии проводится в 2 тура. Для трех возрастных параллелей: 9-х, 10-х и 11-х классов подготовлен отдельный комплект заданий теоретического и практического туров. В задание теоретического тура входит 6 задач из различных разделов химии для каждой возрастной параллели участников. Проверке подлежат все 6 задач, при подсчете рейтинга участников в суммарном балле за теоретический тур учитываются баллы только ПЯТИ задач. Баллы за задачу с минимальным числом баллов не суммируются.

Задание экспериментального тура содержит теоретические вопросы и методику экспериментальной работы.

Длительность каждого тура составляет 5 (пять) астрономических часов.

Распределение тематики задач по классам представлено в таблице:

Задача Класс	1	2	3	4	5	6
9	Неорганическая химия				Физическая химия	
10	Неорганическая химия			Орг. химия	Физическая химия	
11	Неорг. химия		Органическая химия		Физическая химия	

Задания теоретического тура

Девятый класс

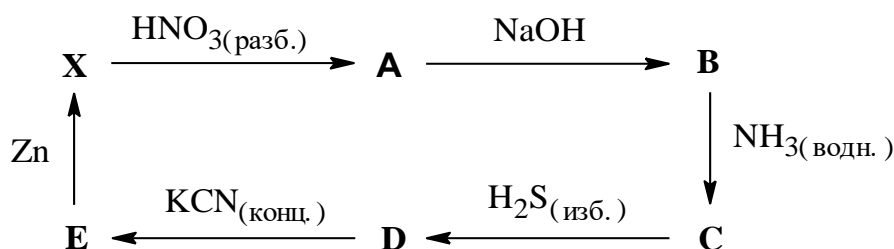
В зачет идут только ПЯТЬ задач из шести. Задача с минимальным числом баллов не учитывается при подсчете суммы баллов за теоретический тур.

Задача 9-1

Навеску сульфида алюминия массой 15.0 г внесли в 200 г 16.77 %-ного раствора сульфида натрия. Выпавший осадок отфильтровали прокалили до постоянной массы (масса твердого остатка – 3.57 г). Найдите массовые доли веществ в полученном растворе. Какой максимальный объем 10%-ной соляной кислоты (плотность 1.05 г/мл) может вступить в реакцию с этим раствором?

Задача 9-2

На схеме представлены превращения веществ, в состав каждого из которых входит металл X:



Если в два стакана со 100 мл раствора А поместить алюминиевую и цинковую пластинки, то их массы изменятся на 0.971 г и 0.738 г, соответственно.

Вопросы:

1. Определите элемент X (подтвердите расчетом) и концентрацию А в растворах, в которые опускали пластинки алюминия и цинка.
2. Расшифруйте указанные на схеме вещества А – Е и запишите уравнения реакций соответствующих переходов.
3. С какой целью используется последовательность превращений D–E–X в промышленности? Ваш ответ поясните.

Задача 9-3

Для неорганических солеобразных веществ **A** и **B** реакции взаимодействия с водой протекают количественно и являются окислительно-восстановительными, при этом из 0.100 г каждого вещества выделяется по 0.236 л газа **C** (при н.у.) (*р-цiii* 1.2). Известно, что вещества **A** и **B** имеют одинаковый количественный состав (но элементы в их составе могут быть разными!).

Реакция с водой для **A** протекает значительно быстрее, чем **B**, при этом образуются бесцветные прозрачные растворы солей **D** и **E**, соответственно (при $\text{pH} > 10$). При стоянии на воздухе в открытом сосуде раствор **D** мутнеет (осадок **F**) (*р-ция* 3), а при подкислении раствора **E** соляной кислотой выпадает кристаллический осадок **G** (*р-ция* 4).

Исходными веществами промышленного синтеза **A** служит биметаллический сплав **H**, обработка которого газом **C** (ТГФ, 140°C, 350 атм, выход 99%) приводит к солеобразному веществу **I**. (*р-ция* 5). При добавлении LiCl к эфирному раствору **I** образуется **A** и осадок NaCl (*р-ция* 6).

Растворы **D** и **E** можно использовать для получения наночастиц оксидной керамики с заданной стехиометрией. Прибавление к **D** раствора CoCl_2 приводит к выпадению осадка, термическое разложение которого даёт окрашенный сложный оксид **J** (*р-цiii* 7.8). Взаимодействие **E** с раствором CuSO_4 и при последующем нагревании осадка получают магнитный материал **K** (*р-цiii* 9.10).

1. Определите вещества **A-K**, составьте уравнения реакций (*1 - 6*).
2. Напишите уравнения реакций, приводящих к синтезу сложных оксидов **J** и **K** (*7 - 10*)
3. Приведите уравнение реакции взаимодействия **A** и **B** с безводным хлоридом алюминия (*11 - 12*). Взаимодействию **B** и AlCl_3 протекает в присутствии каталитических количеств трибутилфосфата, образуется легколетучая жидкость, пары которой самовоспламеняются на воздухе.

Задача 9-4

В 50-е годы двадцатого века началось активное изучение расплавов смесей серы с селеном, которые, как оказалось, содержат большое число новых бинарных веществ. Разделить их простыми методами (перекристаллизация, перегонка) невозможно из-за близких физико-химических характеристик.

Некоторые из этих бинарных веществ удалось получить в чистом виде, например, вещество **A** получается реакцией стехиометрических количеств серы и селена в сероуглероде в качестве растворителя.

При полном окислении 131 мг **A** кислородом (*р-ция 1*) образуется твердое вещество **B** массой 110 мг и 58.2 мл газа **B** (при температуре проведения реакции и давлении 1 атм).

B полностью растворили в небольшой порции воды (*р-ция 2*). При пропускании в полученный раствор кислоты **Г** избытка газа **B** выпадает 78.3 мг красного простого вещества, и образуется раствор кислоты **Д** (*р-ция 3*).

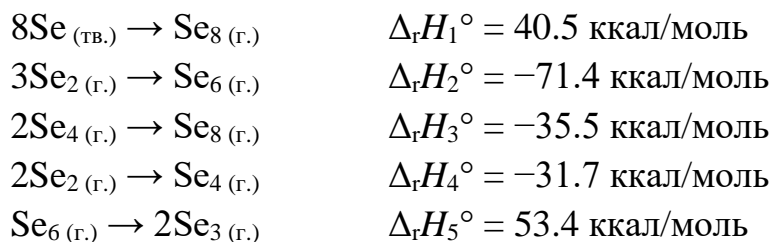
1. Определите вещества **A** – **Д**. Состав **A** и **B** подтвердите расчетом.
2. Напишите уравнения реакций *1* – *3*.
3. При какой температуре проводился опыт по окислению **A**?
4. Нарисуйте все возможные структурные формулы молекулы **A**, если это циклическое соединение, в котором и сера, и селен двухвалентны.
5. Кроме **A** в результате сплавления серы с селеном получается ряд других соединений, которые имеют аналогичную структуру. Соединения какого состава имеют 4 возможных изомера аналогичного строения? Приведите структурные формулы изомеров для одного из соединений.
6. Существуют и другие методы получения смеси соединений такого типа, среди которых – электролитическое восстановление растворов, содержащих сульфат- и селенат-ионы на металлических электродах. Напишите полуреакцию восстановления в кислой среде, в которой образуется соединение **A** по такому методу.

Задача 9-5

Пары селена

При испарении селена в газовой фазе устанавливается сложное равновесие между различными циклическими молекулами Se_n , $n = 3, 4, \dots, 8$ и Se_2 .

Известны энтальпии реакций, которые частично описывают эту систему.



1. Определите энтальпии образования Se_6 и Se_3 из твердого Se . Объясните с точки зрения строения этих молекул полученное соотношение между энтальпиями образования (какая из них больше и почему?).

2. Средняя энергия связи в молекуле Se_6 равна 49.4 ккал/моль. Определите средние энергии связей в молекуле Se_2 . Объясните соотношение между энергиями связей в Se_6 и Se_2 .

При описании многокомпонентных газовых смесей удобно пользоваться средними величинами. В случае с газообразным селеном таким удобным параметром является среднее количество атомов в молекуле.

3. При некоторых условиях парциальные давления форм селена в равновесной смеси составляют: $p(\text{Se}_8) = 12.0$ кПа, $p(\text{Se}_7) = 10.0$ кПа, $p(\text{Se}_6) = 9.8$ кПа, $p(\text{Se}_5) = 8.7$ кПа, $p(\text{Se}_4) = 6.1$ кПа, $p(\text{Se}_3) = 2.0$ кПа, $p(\text{Se}_2) = 1.5$ кПа. Определите среднее количество атомов селена в молекуле для такой смеси.

4. Как изменится среднее число атомов в молекуле при повышении давления при постоянной температуре?

5. При дальнейшем повышении температуры газообразного селена плотность смеси оказывается ниже предсказанной на основании термодинамических расчетов для реакций образования Se_n , $n = 2, 3, \dots, 8$. Объясните, каким процессом это обусловлено.

Дополнительная информация

Средняя энергия связи – энергия необходимая для разрыва 1 моль связей данного типа в газообразном веществе.

Задача 9-6

Радиоизотопные термоэлектрические генераторы

Радиоизотопные термоэлектрические генераторы (РИТЭГи) – устройства, использующие тепловую энергию, выделяющуюся при естественном распаде радиоактивных изотопов и преобразующие её в электрическую энергию.

РИТЭГи являются основными источниками энергии на космических аппаратах, выполняющих длительные полёты и сильно удаляющихся от Солнца, когда использование солнечных батарей неэффективно или невозможно.

В качестве топлива для РИТЭГов часто используют плутоний-238 (обычно в виде диоксида $^{238}\text{PuO}_2$).

1. Запишите уравнение радиоактивного распада плутония-238.
2. Рассчитайте количество плутония-238 (в моль), которое распадётся за 1 год, если начальное количество плутония-238 равно 1 моль. В предположении, что в течение года скорость остается постоянной.
3. Рассчитайте активность (число распадов в секунду) образца, содержащего 1 моль плутония-238.
4. Рассчитайте дефект массы (в г/моль) при радиоактивном распаде плутония-238.
5. Рассчитайте количество энергии (в Дж/моль), которая выделяется при радиоактивном распаде плутония-238.
6. Оцените массу угля, при сжигании которого выделится такое же количество энергии.

Справочная информация:

Плутоний-238 является альфа-излучателем с периодом полураспада 87.7 года.

Молярные массы плутония-238, альфа-частицы и изотопа, образующегося при распаде плутония-238, равны 238.049560, 4.001506 и 234.040952 г/моль.

$$E = m \cdot c^2,$$

где E – энергия, m – масса, c – скорость света.

*ВсОШ по химии, региональный этап
2018–2019 учебный год
Задания экспериментального тура*

Радиоактивный распад – реакция, скорость которой описывается уравнением:

$$-\frac{\Delta N}{\Delta t} = k \cdot N,$$

где N – количество изотопа, k – константа распада, которая связана с периодом полураспада ($t_{1/2}$):

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k}.$$

Теплота образования CO_2 равна 393.5 кДж/моль.

Скорость света равна $3 \cdot 10^8$ м/с.

Десятый класс

В зачет идут только ПЯТЬ задач из шести. Задача с минимальным числом баллов не учитывается при подсчете суммы баллов за теоретический тур.

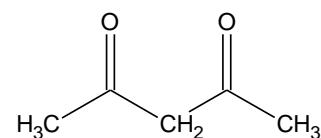
Задача 10-1

Серебристо-белое простое вещество **A** высокой степени чистоты очень медленно растворяется в кислотах-неокислителях (*p-ция* 1), при прокаливании на воздухе **A** покрывается тонким слоем **B** (*p-ция* 2), образующимся в виде тонких белых волокон, называвшихся алхимиками «философской шерстью». В виде тонкой пластины **A** может сгорать в пламени горелки зеленоватым пламенем, с образованием белого дыма. **A** и **B** растворяются в избытке раствора NaOH (*p-ция* 3, 4) с образованием **C**.

Растворение калия в жидком **X*** в присутствии Fe^{3+} , в качестве катализатора, приводит к образованию **D** (*p-ция* 5). **A** реагирует с раствором **D** в жидком **X** при 450 °С и 249 МПа с образованием **E** (*p-ция* 6).

При упаривании раствора, полученного растворением **A** в серной кислоте, кристаллизуется вещество **F**. При нагревании **F** ступенчато теряет массу, а при 900 °С образуется **B**, общая потеря массы составляет при этом 71.70%.

При медленном добавлении водного раствора, содержащего 7.19 г соли **F**, к водному раствору, в котором находятся 5.01 г ацетилаcetона (Насас) и 2.00 г NaOH, выпадает осадок **G**. При перекристаллизации **G** из безводного метанола удалось вырастить кристаллы **H**. Молярные массы **G** и **H** отличаются примерно в 2.8 раза.



Насас

- 1) Определите неизвестные вещества **A – H**, **X**. Ответ обоснуйте. Составы **F**, **G** и **H** подтвердите расчетом
- 2) Запишите уравнения реакций 1 - 6.

* Молекула **X** имеет ось симметрии третьего порядка, т.е. совмещается сама с собой при повороте на угол $360^\circ/3 = 120^\circ$

3) При пропускании сернистого газа через раствор **С** выпадает белый осадок, растворимый в растворе вещества **Х**. Выскажите обоснованные предположения о составе этого осадка.

4) При 110 °С в вакууме **Г** возгоняется, но из газовой фазы осаждается вещество того же состава, что и **Н**. Приведите структурные формулы **Г** и **Н**.

5) Запишите уравнение реакции нитрата аммония с **Е** в жидком **Х**.

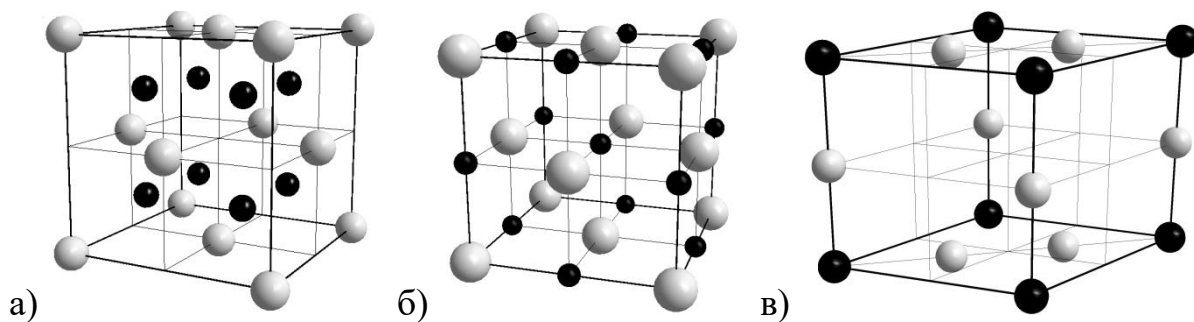
6) Приведите названия и химический состав двух минералов, содержащих тот же элемент, что и **А**.

Задача 10-2

А и **Б** – простые вещества, образованные элементами **Х** и **У**, расположенными в одной группе. **А** – металл, **Б** – неметалл. Плотности **А** и **Б** при н.у. равны 0.534 г/мл и 89.3 мг/л, соответственно. При их взаимодействии образуется вещество **В**.

1. Определите вещества **А**, **Б** и **В**. *Ответ обоснуйте!* Напишите реакцию взаимодействия **А** с **Б**, укажите условия её протекания.

2. На рисунке изображены три кристаллические структуры, определите какая из них относится к веществу **В**. *Ответ обоснуйте!*



3. Как соотносятся температуры плавления **А** и **В** (>, <)? *Ответ обоснуйте!*

4. Напишите уравнения реакций вещества **В** с водой и кислородом.

5. Какие вещества могут образоваться если хранить **А** на воздухе? Напишите уравнения реакций.

6. Какие соединения металла **X** могут иметь структуры **а**, **б** и **в** (кроме **В**)? Обоснуйте Ваш выбор. Предложите метод синтеза этих соединений в чистом виде из карбоната металла **X**, напишите уравнения соответствующих реакций, укажите условия их проведения.

Задача 10-3

*«Реклама – двигатель торговли»
Л. Метцель*

Реклама активно используется компаниями-производителями для привлечения внимания покупателей и увеличения количества продаж. Ниже приведены три продукта с широко известными маркетинговыми слоганами.

а) Холодильник с функцией «Активный **X**», б) Отбеливатель с «активным **X**», в) Крем для рук «Активный **X**».

Однако, несмотря на похожие формулировки рекламных кампаний товаров, действующие вещества в них различны. Так, в холодильнике **активным веществом является газ Б, который получается** из компонента воздуха **А** под действием электрического разряда в специальном генераторе.

1. О каком элементе **X** и содержащих его веществах **А** и **Б** идет речь? Почему **Б** выполняет функцию «активного **X**», и зачем нужна эта функция в холодильнике?

Действие жидких отбеливателей с «активным **X**» основано на окислительных свойствах бинарного жидкого вещества **В**. На практике часто используют и порошки на основе твердых веществ, в качестве которых могут применяться вещества **Г**, **Д** и **Е**.

По ГОСТу содержание «активного **X**» в отбеливателе определяют по следующей методике. Навеску отбеливателя ($m_{\text{навески}}$), заливают разбавленным раствором серной кислоты, добавляют избыток раствора **Ж** и помещают колбу в темное место на 5-10 мин. Коричневый раствор вещества **З** титруют раствором вещества **И** с концентрацией $C_{\text{И}}$ до светло-желтой окраски раствора, затем

прибавляют несколько капель раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски. По результатам таких определений записывают объем раствора **И**, пошедший на титрование ($V_{И}$), и считают содержание активного **X** в процентах: $X = \frac{M_X \cdot C_{И} \cdot V_{И}}{2 \cdot m_{навески}} \cdot 100\%$. В веществах **В**, **Г**, и **Д** оно составило 47.04%, 16.03% и 9.64%, соответственно.

2. Определите состав веществ **В – И**. Для двухзарядных анионов веществ **Г** и **Д** изобразите структурные формулы. Известно, что массовое содержание **X** в веществах **В**, **Г**, **Д** и **Е** составляет 94.07%, 64.12%, 57.83% и 21.49%, соответственно. **Г** также содержит 2.02% водорода. Дополнительно известно, что все соли, о которых идет речь в задаче, являются солями натрия и не содержат кристаллизационной воды.

3. Напишите уравнения реакций соединений **Г** и **Д** с разбавленным раствором серной кислоты (реакции **1** и **2**) и уравнения реакций, происходящих при титровании веществ **В** и **Е** (реакции **3 - 5**).

4. Приведите современные способы получения веществ **Д** и **Е** (реакции **6** и **7**). Как впервые было получено соединение **Е** (реакция **8**)? Напишите уравнение реакции.

5. Могут ли действующими компонентами в креме выступать вещества **А**, **Б** или **В**? Поясните свой ответ. Какая группа консервантов, ингибирующих действие **X**, согласно рекламе, часто содержится в косметике?

Задача 10-4

В 2018 году исполнилось 180 лет со дня рождения великого химика Владимира Васильевича Марковникова. Свою научную работу Марковников посвятил исследованию закономерностей присоединения различных соединений к двойной связи $C=C$, в том числе, соединения **А** ($\omega(H) = 0.788\%$). Так, например, он обнаружил, что при взаимодействии соединения **А** с углеводородом **В** ($\omega(C) = 85.71\%$; окисление **В** перманганатом калия в жёстких условиях сопровожда-

ется выделением CO_2 и приводит к единственному органическому продукту **С**) образуется соединение **Х**. Основываясь на данной реакции, Марковников сформулировал замечание, которое позже стало называться правилом Марковникова, а продукт, образующийся в данной реакции – марковниковским.

1. Сформулируйте правило Марковникова.

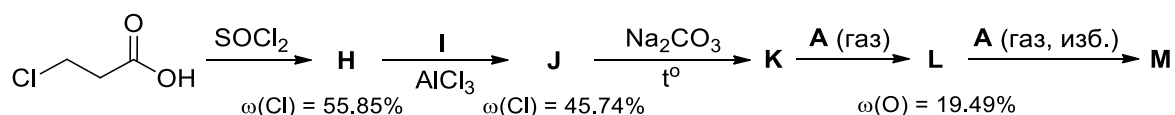
2. Установите соединения **А** – **С** и **Х**, если известно, что **С** не содержит третичных атомов углерода, а на нейтрализацию 0.77 г **С** требуется 17.5 мл 0.500 М раствора NaOH . Для записи органических соединений используйте структурные формулы.

Использование вместо соединения **А** других родственных соединений, например, **Д** ($\omega(\text{H}) = 2.76\%$), вызвало у Марковникова некоторые сложности. Позже оказалось, что взаимодействие **В** с **Д** с образованием марковниковского продукта **Е** протекает примерно за 6–7 месяцев. Для того чтобы ускорить эту реакцию, в 1990 году американские ученые предложили использовать в качестве реагентов соединение **Ф** ($\omega(\text{O}) = 13.45\%$) вместе с влажным оксидом **Г** ($\omega(\text{O}) = 47.07\%$).

3. Установите соединения **Д** – **Г**. Для записи органических соединений используйте структурные формулы.

3-Хлорпропионовую кислоту обработали SOCl_2 , после чего продукт реакции **Н** ввели во взаимодействие с простейшим алкеном **И** в присутствии безводного AlCl_3 . Образовавшееся при этом симметричное соединение **Ж** перегнали над безводным карбонатом натрия, в результате чего был получен симметричный ациклический продукт **К**. При действии на него газообразным **А** вместо ожидаемого марковниковского продукта вначале образуется соединение **Л**, содержащее только атомы **С**, **Н** и **О** (при этом атомы углерода в **Л** образуют пятичленный цикл). При дальнейшем пропускании избытка газообразного **А** постепенно происходит его присоединение к **Л** с образованием единственного продукта **М**.

*ВсОШ по химии, региональный этап
2018–2019 учебный год
Задания экспериментального тура*



4. Напишите структурные формулы соединений **H** – **M**. Объясните, почему при присоединении **A** к **L** образуется только один продукт, несмотря на то, что правило Марковникова в этом случае не даёт однозначного ответа на то, какой из двух возможных продуктов присоединения должен преобладать.

Указание: при расчётах используйте атомные массы элементов с точностью до 0.01 а.е.м.

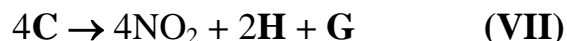
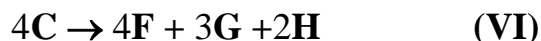
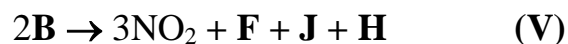
Задача 10-5

Соединение **X**, состоящее из трёх элементов, было впервые получено в Институте органической химии имени Зелинского в 1971 году и нашло своё применение как компонент реактивных топлив. Реакция разложения **X** экзотермична, её тепловой эффект по данным калориметрического эксперимента составляет 260 кДж/моль.

Можно предположить следующие возможные пути разложения **X** (все уравнения ниже приведены с уже расставленными коэффициентами). На первой стадии может протекать одна из трёх реакций:



Вещества **B**, **C** и **E** затем могут частично или полностью разлагаться согласно следующим уравнениям:



1. Расшифруйте формулы **X** и продуктов его разложения **A**-**J**.
2. Какова может быть структурная формула **X**?

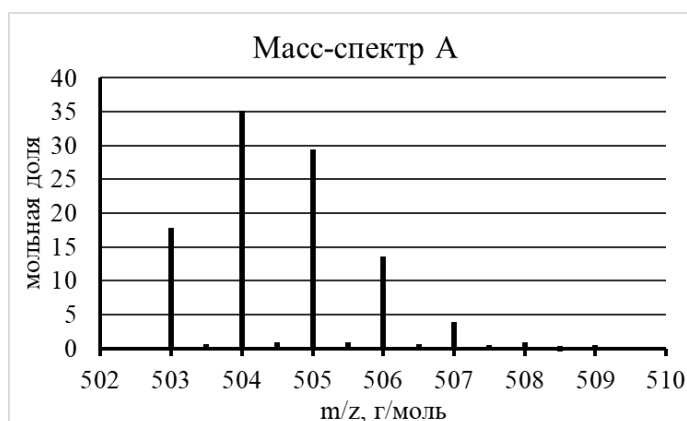
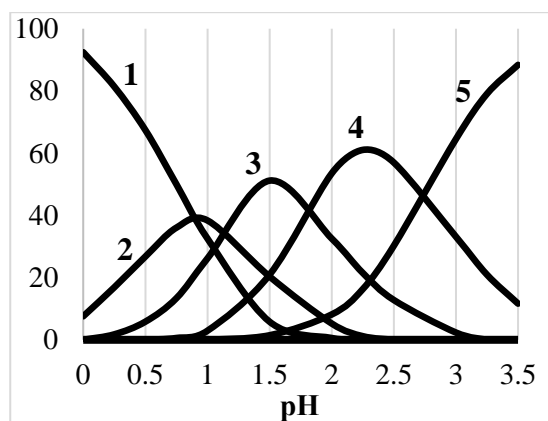
3. Рассчитайте энтальпии реакций 1–7. Определите, какой из путей разложения **X** соответствует данным калориметрических измерений. С помощью расчётов докажите, что разложение протекает нацело по этому пути.

Вещество	$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	Вещество	$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	Вещество	$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль
X (тв.)	-150.6	D (г.)	81.55	H (ж.)	-285.84
A (г.)	-46.19	E (тв.)	-365.1	J (г.)	0
B (тв.)	79.69	F (г.)	90.37	NO₂ (г.)	33.89
C (ж.)	-133.9	G (г.)	0		

Задача 10-6

В очень разбавленном растворе хлорида цирконила ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) с концентрацией 10^{-6} моль/л в зависимости от pH могут существовать несколько типов частиц (**1–5**). Известно, что во всех частицах к. ч. (Zr) = 8, частицы **1–4** заряжены, а частица **5** не имеет заряда. На левом рисунке изображены зависимости долей этих частиц от pH.

В 0.2 М растворе хлорида цирконила в сильноокислой среде в растворе преобладает двухзарядный катион **A**. На правом рисунке приведён его масс-спектр*. Для исследований использовали чистый изотоп ^{93}Zr .



* Масс-спектрометрия – метод исследования вещества, основанный на определении отношения массы m к заряду z ионов, образующихся при ионизации. Каждый пик в спектре соответствует определённому значению m/z . Интенсивность пиков в спектре пропорциональна мольной доле ионов в газовой фазе

Вопросы:

- 1) Предложите состав частиц **1–5**. Напишите уравнения последовательного превращения частиц друг в друга при повышении рН в сокращённой ионной форме.
- 2) В природе хлор встречается в виде двух изотопов ^{35}Cl и ^{37}Cl , $M(^{35}\text{Cl}) = 34.967$ г/моль, $M(^{37}\text{Cl}) = 36.964$ г/моль. Используя среднюю атомную массу хлора, определите мольную долю изотопа ^{35}Cl . Схематично изобразите масс-спектр иона Cl_2^+ .
- 3) Какие химические реакции могут протекать при увеличении концентрации хлорида цирконила в растворе? Запишите уравнение одной из возможных реакций появления в растворе новых частиц.
- 4) Предложите состав **A** на основании данных масс-спектрометрии.
- 5) Чем объясняется наличие малоинтенсивных пиков при «полуцелых» m / z ?

Одиннадцатый класс

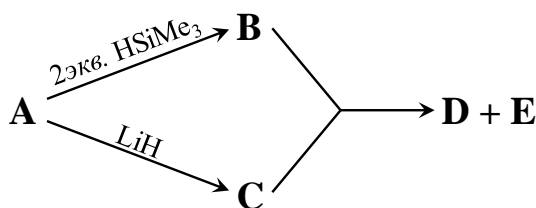
В зачет идут только ПЯТЬ задач из шести. Задача с минимальным числом баллов не учитывается при подсчете суммы баллов за теоретический тур.

Задача 11-1

Элементы **X**, **Y** и **Z** относятся к одной группе таблицы Менделеева. Самый легкий из них **X** имеет несколько аллотропных модификаций, плавится при очень высокой температуре, в кристаллическом виде почти ни с чем не реагирует, в аморфном виде реагирует с азотной кислотой при нагревании. Элемент **Z** проявляет металлические свойства, простое вещество имеет низкую температуру плавления. Молярные массы **X** и **Z** отличаются почти в 19 раз, а **Y** и **Z** примерно в 3 раза.

Вопросы:

- 1) Определите **X**, **Y** и **Z**.
- 2) Напишите уравнения реакций **X** с концентрированной азотной кислотой, а **Y** и **Z** с разбавленной.
- 3) В чем отличие поведения нитрата металла **Z** в высшей степени окисления от нитрата **Y**? В качестве иллюстрации приведите пример, химической реакции, которая могла бы протекать только для нитрата **Z**.
- 4) Какие свойства проявляет гидратированный оксид **Y** в высшей степени окисления в водном растворе в отличие от аналогичных соединений **X** и **Z**? Запишите уравнения реакций гидратированного оксида **Y**, иллюстрирующие это свойство.
- 5) Известно, что **X** и **Y** образуют гидриды сходного строения. Гидрид **Y** (**D**) получают из хлорида **A** в соответствии со следующей схемой:



Все вещества **A** – **E** содержат атомы **Y**, массовая доля **Y** в **E** равна 60.55%.

Запишите уравнения реакций, подробно опишите какие условия необходимо соблюдать при проведении этих реакций, выбор условий обоснуйте.

Изобразите строение **D**.

Задача 11-2

Вещество **A** рассматривается в качестве потенциального материала анода. Однако из-за невысокой проводимости важна большая поверхность материала. Для получения **A** в качестве предшественников используются вещества **B** и **C**, которые при разложении в атмосфере азота дают **A**, наследующее структуру наночастиц исходных веществ (см. рис.), потеря массы составляет 29.27 % и 19.38 %, соответственно (*р-ция 1 и 2*).



Металл **X** растворяется в разбавленной азотной кислоте (*р-ция 3*), упаривание полученного раствора приводит к образованию красно-коричневого кристаллического вещества **D**. Выдерживание которого в эксикаторе над P_2O_5 в течение недели ведет к потере массы 12.38% (вещество **E**). При медленном нагревании **E** можно получить **F**, потеря массы при этом составляет 28.26 %.

Наночастицы **B** получают по следующей методике: 1.45 г **D**, 0.37 г фторида аммония NH_4F и 1.5 г мочевины $CO(NH_2)_2$ растворяют в 50 мл воды при перемешивании, затем раствор и подложку из никелевой пены помещают в стальной автоклав и нагревают 24 часа при 95 °С, далее автоклав охлаждают, подложку, покрытую розовыми нано-агломератами **B**, промывают дистиллированной водой и сушат при 60 °С.

При добавлении 16.5 мл 0.2 М раствора $NaOH$ к 110 мл 0.025 М горячего раствора **D** выпадает сине-зеленый осадок **G** (*р-ция 4*), при добавлении небольшого избытка щелочи цвет осадка меняется на розовый (вещество **C**) (*р-ция 5*). Если **G** отфильтровать, промыть водой, спиртом и высушить при

60 °С, то при нагревании на воздухе выше 200 °С потеря массы составит 30.47% (р-ция б).

1. Определите вещества **X**, **A** – **G**. Состав веществ подтвердите расчетом.
2. Запишите уравнения реакций **1** – **6**.
3. Можно ли получить **A** при разложении **F** или **G**? Ответ обоснуйте. Запишите реакции разложения **F** и **G** в атмосфере азота.
4. Вещества **B**, **C** и **G** имеют слоистую структуру (подобно графиту). Расстояние между слоями **B**, **C** и **G** составляет 5.06 Å, 4.65 Å и 6.96 Å, соответственно. Соединения **H** и **G** относятся к одному классу и имеют сходную стехиометрию, однако расстояние между слоями для **H** равно 9.40 Å. Выскажите обоснованное предположение о составе **H**. Предложите метод синтеза **H**, запишите уравнение реакции, укажите условия её проведения.

Задача 11-3

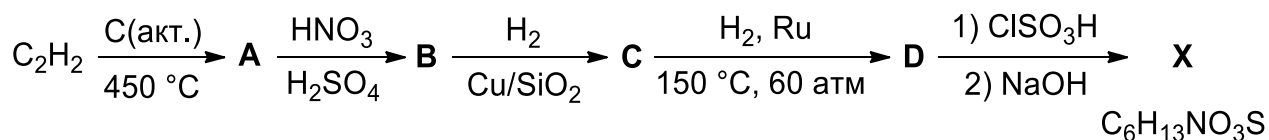
Сладкий яд

О вкусах не спорят

Вы когда-нибудь задумывались, какое вещество самое сладкое? Для многих людей понятие сладости обычно ассоциируется с сахаром или, точнее, с сахарозой, которая является углеводом и обеспечивает организм энергией. Однако иногда вместо сахара в пищевых продуктах, напитках и лекарственных препаратах используют натуральные и синтетические вещества иного химического строения, которые также обладают сладким вкусом, зачастую более сладким, чем сахар. Использование таких веществ (подсластителей) позволяет уменьшить калорийность продуктов, а также актуально для больных сахарным диабетом. Сладость подсластителей обычно оценивают относительно 2%-го раствора сахарозы. Например, сладость вещества равна x , если при уменьшении процентной концентрации его 2%-го раствора в x раз получается раствор, настолько же сладкий, как и 2%-й раствор сахарозы.

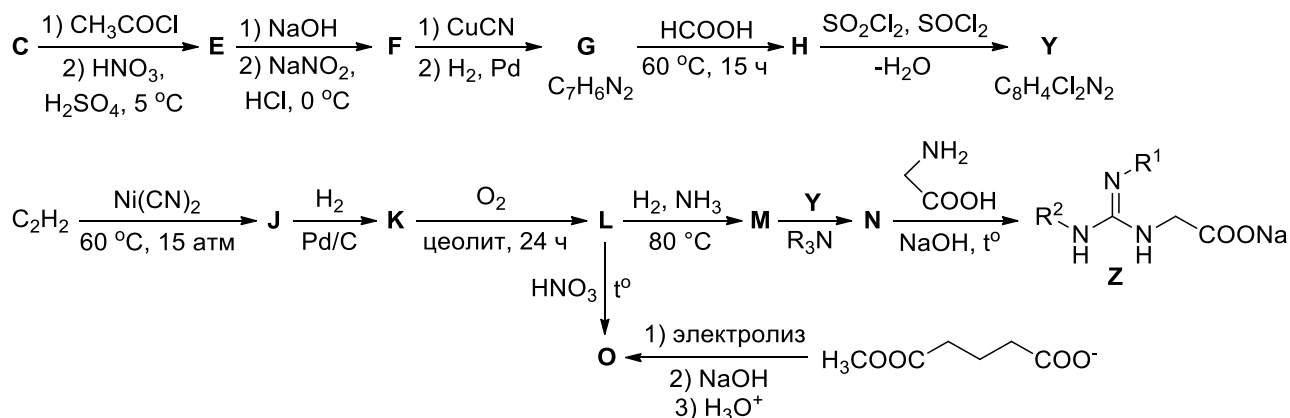
*ВсОШ по химии, региональный этап
2018–2019 учебный год
Задания экспериментального тура*

Не так давно одними из самых сладких веществ считались сахарин, аспартам и цикламат. Последний представляет собой натриевую соль вещества **X**, схема синтеза которого приведена ниже. Цикламат зарегистрирован как пищевая добавка E952, а его сладость превосходит сахарозу в 30 раз.



1. Приведите структурные формулы соединений **A – D** и **X**.

На сегодняшний день учёные обнаружили, что производные гуанидинуксусной кислоты демонстрируют гораздо более высокую сладость. Однако они являются токсичными и могут создавать дополнительный горький привкус, поэтому используются только для изучения рецептора сладкого вкуса, а не в пищевой промышленности. Ниже приведён синтез одного из гуанидиновых подсластителей **Z**, сладость которого в 170000 раз больше, чем у сахарозы.



2. Приведите структурные формулы соединений **E – O**, **Y** и **Z** (в структуре **Z** должны быть указаны заместители R^1 и R^2). Дополнительно известно, что вещество **L** содержит 12.68% кислорода по массе, а промышленный способ получения **J** из ацетиленов разработан выдающимся немецким химиком В. Реппе.

3. Почему на первой стадии синтеза **Y** необходимо использовать хлорангидрид уксусной кислоты? Что произойдет, если эту стадию пропустить, и сразу подействовать смесью азотной и серной кислот на соединение **C**?

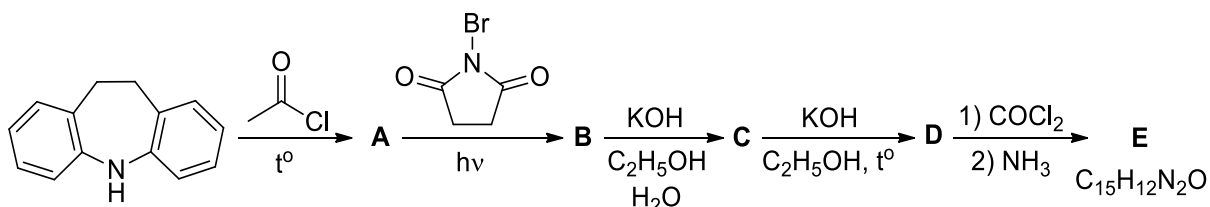
4. Какое количество (г) натриевой соли **X** необходимо взять, чтобы заменить одну чайную ложку сахара (5 г) в чашке чая (250 мл)? На сколько чашек чая могло бы хватить чайной ложки подсластителя **Z**, не будь он таким токсичным?

5. Как Вы считаете, какое свойство характерно для вещества **J** – ароматичность, антиароматичность или неароматичность? Ответ аргументируйте.

Задача 11-4

Лекарства против эпилепсии

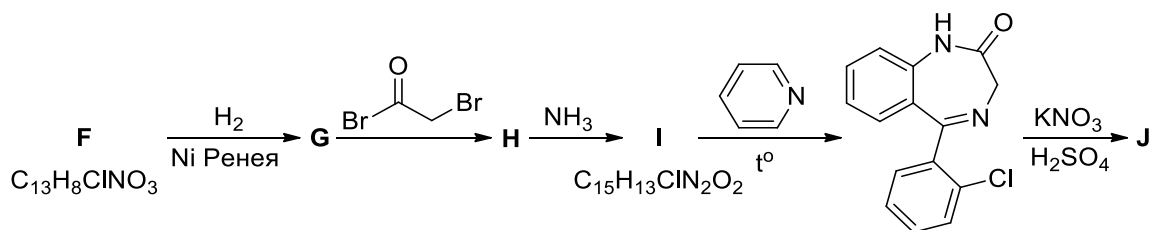
Эпилепсия – это хроническое заболевание, проявляющееся в предрасположенности человека к внезапным судорожным (эпилептическим) приступам. Причиной таких приступов является избыточное возбуждение нейронов головного мозга. Для лечения эпилепсии применяют противосудорожные препараты (антиконвульсанты), которые снижают частоту и длительность эпилептических приступов, а иногда и позволяют полностью их предотвратить. В настоящее время известно большое количество антиконвульсантов с разной химической структурой и механизмом терапевтического действия. Например, препарат карбамазепин блокирует активацию потенциалзависимых натриевых и кальциевых каналов, ограничивая тем самым распространение электрического импульса по нейронам. Карбамазепин (**E**) получают из дигидродибензазепина согласно схеме, приведённой ниже:



1. Приведите структурные формулы соединений **A** – **E**, если соединение **C** содержит по массе 81.68% углерода и 5.57% водорода.

Другим примером противосудорожного препарата является клоназепам, который взаимодействует с ГАМК-А-рецепторным комплексом, по-

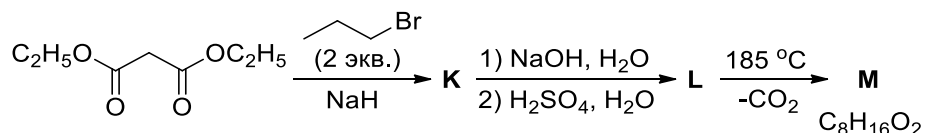
вышая его чувствительность к тормозному нейромедиатору γ -аминомасляной кислоте (ГАМК). Клоназепам (**Ж**) можно синтезировать по следующей схеме:



2. Приведите структурные формулы соединений **F** – **Ж**, если известно, что в структуре **Ж** присутствует одна нитрогруппа, а в соединении **F** все атомы водорода связаны с атомами углерода ароматических циклов.

3. Предложите одностадийный способ получения бромангирида бромуксусной кислоты (реагента на второй стадии синтеза клоназепама) из уксусной кислоты.

Наиболее распространённым антиконвульсантом является вальпроевая кислота, механизм действия которой до сих пор до конца не установлен. Предполагается, что она одновременно блокирует потенциалзависимые натриевые каналы (аналогично карбамазепину) и повышает концентрацию ГАМК в головном мозге. Синтез вальпроевой кислоты (**М**) можно осуществить из диэтилового эфира малоновой кислоты по следующей схеме:



4. Приведите структурные формулы соединений **К** – **М**.

Задача 11-5

Равновесие крекинга

При крекинге газообразного при н. у. насыщенного углеводорода **X** с целью получения другого газа **Y** образуется также нежелательная в этом процессе смесь изомеров **Z₁** и **Z₂** (иногда её называют МАРД по названиям её составляющих). Такую смесь можно также получить при растворении бинарного веще-

ства **A**, содержащего в своём составе магний, в соляной кислоте. Из 1.00 г **A** можно получить 267 мл смеси (при н. у.).

В присутствии различных катализаторов (например, активированного угля или Al_2O_3) также наблюдается равновесие в смеси **Z**₁ и **Z**₂. Выделили два состава смеси при 5 °С и 270 °С. Ниже представлены массы осадков, образующихся при пропускании 100 мл (объём при н. у.) каждой из этих смесей через избыток $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$:

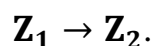
Смесь, выделенная при температуре	5 °С	270 °С
Масса осадка, г	0.5978	0.5376

Непрореагировавший газ оказался газом **Z**₂.

1. Изобразите структурные формулы веществ **X**, **Y**, **Z**₁ и **Z**₂ (все они изологичны, т. е. содержат одинаковое число атомов углерода). Напишите формулу вещества **A**. Ответ обоснуйте.

2. Рассчитайте константы равновесия в смеси MARD при 5 °С и 270 °С.

3. Не производя расчётов, укажите и обоснуйте знаки $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ для прямой реакции



4. Качественно изобразите график зависимости константы равновесия в системе MARD от температуры. Разложением **Z**₁ и **Z**₂ при высоких температурах пренебрегите. Может ли **Z**₂ являться основным компонентом в смеси MARD , в которой при некоторой температуре установилось равновесие?

5. Рассчитайте термодинамические величины $\Delta_r G^\circ$ для прямой реакции при 5 °С и 270 °С. Найдите значения $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$. При расчётах примите $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ не зависящими от температуры.

Справочные данные:

Формула для расчёта энергии Гиббса: $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$.

Связь энергии Гиббса с константой равновесия: $\Delta_r G^\circ = -RT \cdot \ln(K_p)$.

Задача 11-6

Порядки реакций

Вещества **A**, **B**, **C**, **D**, **E** вступают в реакции разложения, одни в растворе, другие – в газовой фазе. Для первых начальная концентрация равна 0.20 моль/л, для вторых известно начальное давление – 30 кПа. При этих условиях период полураспада каждого вещества равен 2.5 мин.

Все реакции имеют целый или полуцелый кинетический порядок по реагенту. Определите порядок для каждой реакции, если известно, что:

1. Через 2.5 мин после начала реакции скорость реакции разложения вещества **A** оказалась в 2.83 раза меньше, чем в начале реакции.

2. Вещество **B** разлагается по уравнению: $B_{(г)} \rightarrow X_{(г)} + Y_{(г)}$ при постоянном объёме. Через 5.0 мин общее давление стало равно 50 кПа.

3. При начальной концентрации 0.10 моль/л период полураспада вещества **C** составил 5.0 мин.

4. Вещество **D** практически закончилось через 5.0 мин.

5. Числа, выражающие давление вещества **E** (в кПа) через 5, 10, 15 мин после начала реакции, образуют геометрическую прогрессию.

Заполните таблицу:

Вещество	A	B	C	D	E
Порядок реакции разложения					

Ответ **обязательно** подтвердите вычислениями и/или рассуждениями.

Справочная информация.

Для реакции n -го порядка скорость реакции прямо пропорциональна n -й степени концентрации (давления) реагента.

Зависимость концентрации реагента от времени:

$$\ln C(t) = \ln C_0 - kt \quad \text{для реакции 1-го порядка}$$

$$\frac{1}{C(t)^{n-1}} = \frac{1}{C_0^{n-1}} + (n-1)kt \quad \text{для реакции } n\text{-го порядка } (n \neq 1)$$