

Министерство науки и высшего образования РФ
ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»
Химический институт им. А.М. Бутлерова

**Межрегиональная предметная олимпиада
Казанского федерального университета
по предмету «Химия»**

Очный тур

2021-2022 учебный год

Казань – 2022

Содержание:

8 класс.....	1
9 класс.....	6
10 класс.....	11
11 класс.....	17

Рекомендации

Максимальный балл за каждую задачу – 25.

При решении расчётных задач желательно использовать численные значения с точностью до четырёх значащих цифр. Особенно это касается относительных **атомных масс**, которые рекомендуется использовать с **точностью до сотых**.

8 класс

Задача 1. Смешные угадайки о простых веществах

При нормальных условиях 0,18 моль простого вещества **А** пропустили через *прибор*, в котором газ проходит через узкое пространство между двумя заряженными поверхностями, между которыми проходит тихий электрический разряд. В *приборе А* частично превращается в простое вещество **Б**. Так, например, в данном эксперименте была получена смесь газов **А** и **Б** общим объёмом 3,696 л (при н.у.) и общей массой 5,76 г.

?1. Определите формулы веществ **А** и **Б**. Ответ подтвердите расчётом. Запишите уравнение реакции, происходящей в *приборе*.

?2. Каков выход реакции превращения **А** в **Б**?

?3. Как вы думаете, как называется такой *прибор*?

0,18 моль простого вещества **В** способно прореагировать с 4,32 моль простого вещества **Г** с образованием 32,26 л (при н.у.) газообразного вещества, плотность которого при нормальных условиях составляет 6,52 г/л.

?4. Определите формулы веществ **В** и **Г**, запишите уравнение реакции. Ответ подтвердите расчётом.

Смесь 0,18 моль простого вещества **Д** с 0,06 моль простого вещества **Е** при нагревании с избытком алюминия без доступа воздуха образует только 760,3 г бинарного вещества, содержащего 75% алюминия по массе. Смесь 0,06 моль **Д** с 0,18 моль **Е** при нагревании с избытком алюминия без доступа воздуха образует только 898,6 грамм того же самого вещества.

?5. Рассчитайте молярные массы простых веществ **Д** и **Е**. Определите их формулы и напишите уравнения реакций, в которые вступают **Д** и **Е** с алюминием.

?6. На примере вещества **Д** запишите уравнения реакций взаимодействия его с другими простыми веществами, описанными в данной задаче выше (если эти реакции происходят).

Задача 2. Пленки из газов

Один из современных методов получения пленок и кристаллов высокочистых веществ – химическое осаждение из газовой фазы (CVD). Процесс заключается в том, что подложка (поверхность, на которую необходимо нанести пленку или вырастить кристалл) помещается в пары вещества или смеси ве-

ществ, которые на её поверхности реагируют с образованием нелетучего целевого продукта.

?1. По используемому давлению паров метод CVD (Chemical Vapor Deposition) классифицируют на APCVD и LPCVD. Как вы думаете, как расшифровываются эти аббревиатуры?

Важный метод нанесения плёнок кремния – осаждение из газообразного силана (SiH_4), который разлагается на подложке на простые вещества. При этом используется смесь силана с газообразным азотом, который в реакции не участвует, в мольном соотношении 30:70.

?2. Запишите уравнение описанной реакции. Рассчитайте, какие массы силана и азота необходимо использовать в смеси для получения плёнки толщиной 0,080 мм на квадратной подложке со стороной 3,0 см.

Полезная информация: $\rho(\text{Si}) = 2,33 \text{ г/см}^3$.

В действительности используется большой избыток смеси, содержащей силан. Это позволяет проводить реакцию с постоянной скоростью роста толщины плёнки. Так, при давлении 160 ГПа и температуре 650 °С масса плёнки, растущей на подложке со сторонами 5 см на 6 см, растёт со скоростью 7,55 мг/час.

?3. Какова скорость увеличения толщины плёнки (в нм/мин)? Приведите Ваши расчёты.

Силан в лаборатории получают реакцией обмена силицида магния с соляной кислотой. Образование силана на воздухе может сопровождаться вспышками, что связано с его легкой воспламеняемостью.

?4. Запишите уравнение реакции получения силана и реакции, объясняющей вспышки. В атмосфере какого газа можно получать силан (приведите 2-3 примера)?

Кроме плёнок кремния, метод CVD позволяет получать и плёнки металлов. Например, летучее соединение вольфрама **X**, содержащее 61,72% вольфрама по массе, при нагревании с водородом образует плёнку вольфрама.

А летучее соединение металла **Y**, имеющего степень окисления +5 в этом соединении, с плотностью паров по воздуху 9,43, при нагревании с водородом образует плёнку металла и хлороводород.

?5. Определите зашифрованные соединения **X** и **Y** и запишите уравнения реакций. Ответ подтвердите расчётом.

Задача 3. Аналогия свойств

Знание свойств классов неорганических соединений и аналогия между элементами в Периодической системе Менделеева позволяет предсказывать свойства и поведение соединений даже многих экзотических и редких элементов.

Так, например, металлический цезий активно реагирует с водой.

?1. Рассчитайте массовую долю растворенного вещества в растворе, полученном из 1 г цезия и 20 г воды (считайте, что вода не испарилась благодаря надежной системе охлаждения). Ответ подтвердите уравнением реакции и расчетом.

Оксид галлия амфотерный, а оксид селена(IV) кислотный.

?2. Для подтверждения амфотерного характера оксида галлия запишите уравнение реакции оксида галлия с раствором гидроксида цезия и с раствором азотной кислоты.

?3. Приведите уравнение реакции взаимодействия гидроксида цезия с оксидом селена(IV). Назовите продукт реакции.

При взаимодействии металлического цезия с селеном можно получить вещество X, которое реагирует с раствором соляной кислоты с образованием газа Y. Газ Y при окислении кислородом образует два оксида. Раствор газа Y с раствором гидроксида цезия образует одну из двух солей.

?4. Напишите уравнения описанных реакций и запишите формулы зашифрованных веществ.

Те же знания позволяют рассуждать и об *f*-элементах. Большинство из них – металлы средней активности, которые формально расположены в IIIВ группе Периодической системы Менделеева.

?5. Напишите уравнения реакций в соответствии со следующей схемой:

лютеций → оксид лютеция → бромид лютеция → гидроксид лютеция → оксид лютеция → нитрат лютеция

Задача 4. В далеком созвездии Тау Кита

Жители одной планеты неподалеку от Тау Кита живут в довольно необычных условиях: их дневная температура составляет около 2000°C и в силу коротких суток не успевает значительно измениться ночью. В руки космического странника В.С. попали записи химика с этой планеты. Ниже приведены некоторые фрагменты этих записей.

... Большинство простых веществ при нормальных условиях – газы. Так, например, в главной подгруппе ... (1) группы встречаются только одноатомные малоактивные газы, а в главной подгруппе ... (2) группы встречаются только одноатомные газы, которые, правда, при сильном охлаждении превращаются в двухатомные: фиолетовый (3), красный (4), желто-зеленый (5) и желтоватый (6).

?1. Заполните пропуски (1) и (2) в приведенном фрагменте из записей химика-таукитянина числами, а пропуски (3)–(6) – символами элементов.

... Во второй группе периодической системы есть только одно жидкое простое вещество, все остальные простые вещества – ... (7). При взаимодействии этого жидкого вещества с кислородом они реагируют со взрывом с образованием твердого белого вещества с массовой долей кислорода 64%. При взаимодействии с ... (8) этот металл образует устойчивое при нормальной температуре вещество с массовой долей металла 49,1%.

?2. Определите, о каком жидком при данных условиях простом веществе идет речь, запишите формулу его продукта взаимодействия с кислородом. Как вы думаете, чем отличаются уравнения реакций горения на этой планете от уравнений реакций горения в Ваших школьных учебниках?

?3. Заполните пропуск (8) названием простого вещества и запишите формулу продукта реакции металла с ним.

?4. Заполните пропуск (7) агрегатным состоянием остальных простых веществ – представителей этой же группы в условиях описанной планеты.

... В Периодической системе не так много твердых простых веществ: всего два неметалла и 10 металлов. Например, металлы ... (9) и ... (10) образуют с твердым неметаллом ... (11) бинарные соединения в атомном соотношении 1:1, также твердые при нормальных условиях.

?5. Заполните пропуски (9)–(11), если известно, что в атоме ... (9) в 12,17 раз больше протонов, чем в атоме ... (11), а в атоме ... (10) – еще на один протон больше.

... Молярный объем газов при нормальном давлении и комнатной температуре (2022°C) составляет 125,5 л/моль. Эта величина помогла определить атомные массы некоторых веществ: так, например, одноатомный газ ... (12) при н.у. имеет плотность 0,247 г/л. Стоит отметить, что экстремальные охлаждения приводят к изменению состава этого газа: при 1500°C и нормальном атмосферном давлении плотность газа составляет уже 0,639 г/л, а при том же давлении и 800°C – и вовсе 2,11 г/л.

Очевидно, нашей планете чрезвычайно повезло с температурными условиями: как показывает этот простой пример, низкие температуры, которые нам трудно представить без специального криогенного оборудования, резко усложняют химию большинства элементов и резко нарушают многие привычные нам закономерности.

?6. Рассчитайте нормальное атмосферное давление на этой планете.

?7. Заполните пропуск (12) и определите, как меняется состав этого газа при описанных изменениях температуры. Для этого рассчитайте молярную массу газа в каждом случае и запишите его формулу.

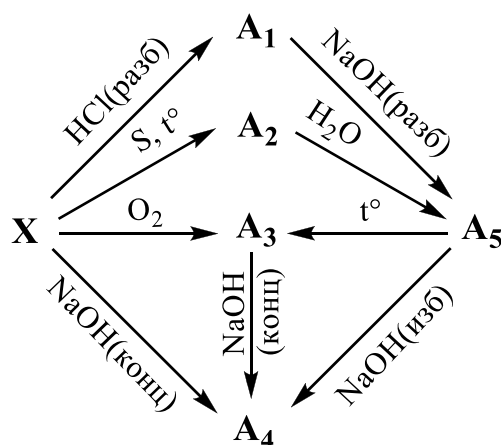
Полезная информация:

Уравнение Менделеева-Клапейрона: $pV = nRT$, где T – температура в кельвинах. Универсальная газовая постоянная $R = 8,314$ Дж/(моль·К).

9 класс

Задача 1. Амфотерный металл

Ниже приведена цепочка превращений некоторого амфотерного металла **X** и его соединений. Дополнительно известно, что содержание металла **X** в соединении **A₃** составляет 52,93%.



?1. Расшифруйте цепочку превращений – определите металл **X**, формулы веществ **A₁–A₅** и приведите уравнения девяти реакций. Установление металла **X** подтвердите расчетом.

?2. Приведите три различные области применения металла **X**.

Безводное вещество **A₁** в жидком виде и в парах существует в виде димера и не может быть получено простым прокаливанием кристаллогидрата, который выделяется из водного раствора вещества **A₁**.

?3. Объясните, почему нельзя получить безводное вещество **A₁** простым прокаливанием кристаллогидрата. Предложите два различных способа получения безводного вещества **A₁**.

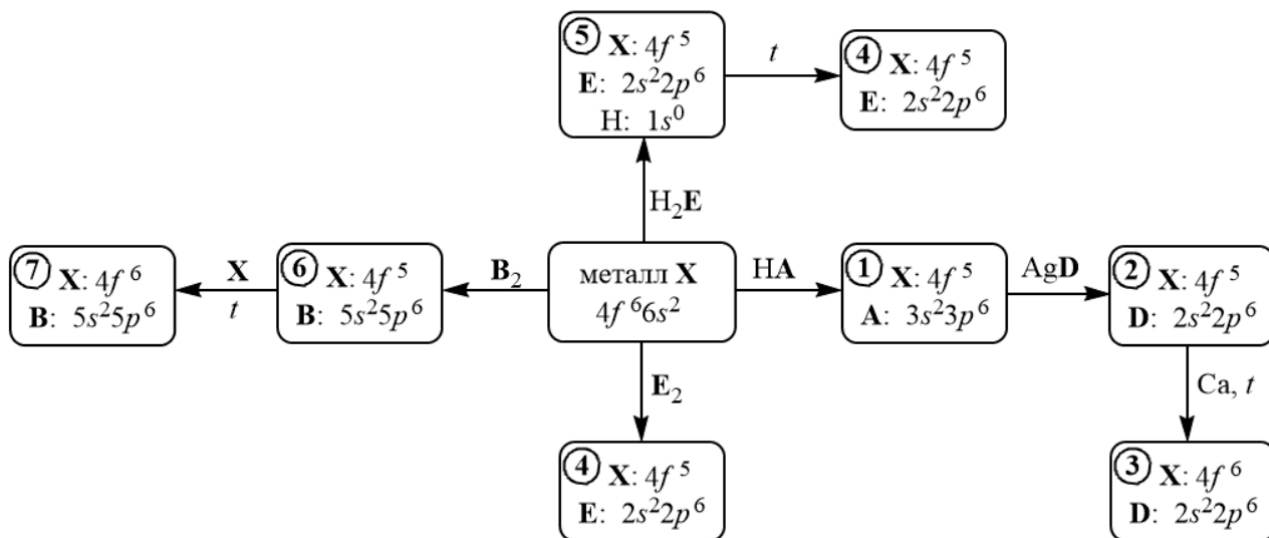
?4. Приведите структуру димера вещества **A₁** и объясните причины димеризации.

После стояния раствора вещества **A₆**, представляющего собой ацетат металла **X** (для справки, ацетаты – соли, содержащие анион уксусной кислоты CH_3COO^-), из раствора может быть выделено вещество **A₇**, содержащее 14,34% металла **X**, 51,03% кислорода, 29,80% углерода и 4,82% водорода (по массе).

?5. Определите вещества **A₆** и **A₇**. Брутто-формулу вещества **A₇** подтвердите расчетом. Также приведите формулу вещества **A₇** в виде $\text{X}_k\text{O}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{CH}_3\text{COO})_m$. Напишите уравнение реакции образования вещества **A₇**.

Задача 2. Простая неорганическая цепочка

Ниже представлена схема превращений металла **X**, который образует соединения в двух степенях окисления. На схеме жирными буквами обозначены неизвестные элементы. Для каждого зашифрованного вещества приведен список элементов, входящих в его состав, и электронных конфигураций каждого из элементов в степени окисления, которую он имеет в соединении.



Соединение **7** является активным восстановителем: оно выделяет водород из водных разбавленных растворов кислот, некоторые металлы из растворов солей, восстанавливает органические вещества, такие как формальдегид (H_2CO , он превращается в метанол, CH_3OH).

?1. Определите металл **X**.

?2. Какие две степени окисления проявляет металл **X**?

?3. Определите формулы соединений **1–7**. Ответ представьте в виде таблицы:

1	2	3	4	5	6	7

?4. Запишите уравнения реакций, представленных на схеме, а также уравнения реакций взаимодействия соединения **7** с:

- а) раствором соляной кислоты,
- б) концентрированной серной кислотой,
- в) формальдегидом (в присутствии HCl).

?5. Электродный потенциал пары $\text{M}^{m+}/\text{M}^{n+}$ показывает, насколько активен окислитель M^{m+} . Известно, что стандартный электродный потенциал перехода между двумя степенями окисления металла **X** равен $-1,55$ В. Выберите из таб-

лицы ниже металлы, которые можно получить восстановлением их солей соединением 7.

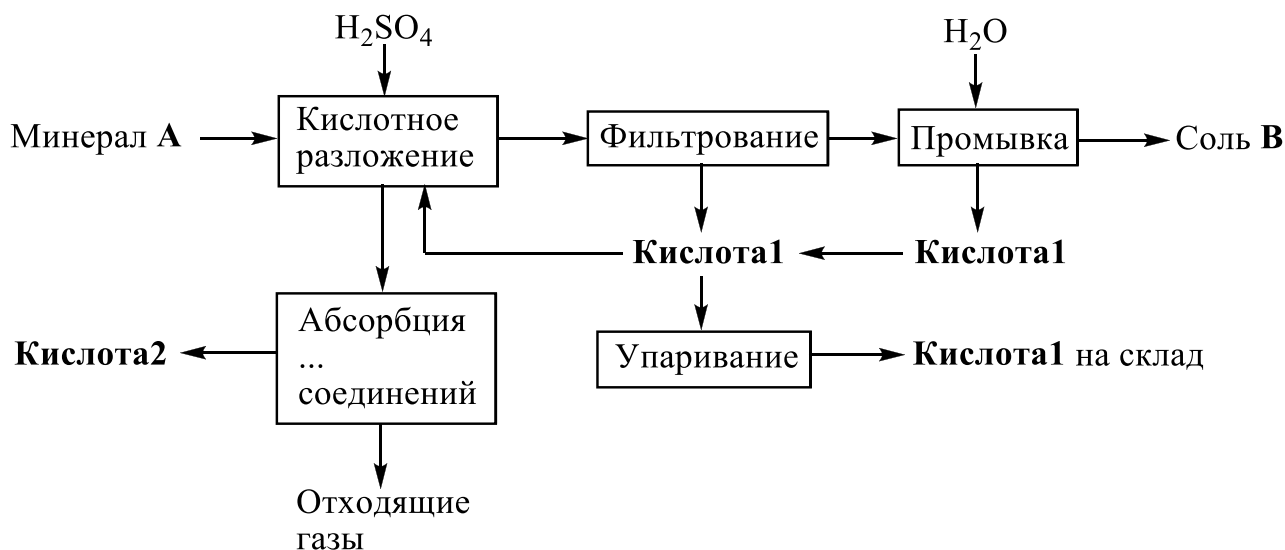
M^{m+}/M^0	Al^{3+}/Al	Li^+/Li	Mn^{2+}/Mn	Cu^{2+}/Cu	K^+/K	Sb^{3+}/Sb	Pt^{2+}/Pt
E°, V	-1,66	-3,05	-1,18	+0,34	-2,92	+0,20	+1,19

Задача 3. О получении полезных продуктов

Минерал **А** является важным сырьем для получения элемента **Х** и его соединений. Природные образцы крупных месторождений обычно загрязнены минералом **Б**, состав которого может быть представлен в виде трех оксидов с соотношением **оксид1:оксид2:оксид3** 1:1:2, причем массовые доли кислорода в этих оксидах составляют 25,81%, 47,04% и 53,26% по массе соответственно.

?1. Определите состав **оксидов1-3** и брутто-формулу минерала **Б**. Ответ подтвердите расчетом.

Одним из важных продуктов, получаемых из минерала **А** и содержащих элемент **Х**, является трехосновная **кислота1**. Ниже приведена принципиальная схема получения этой кислоты экстракционным методом:



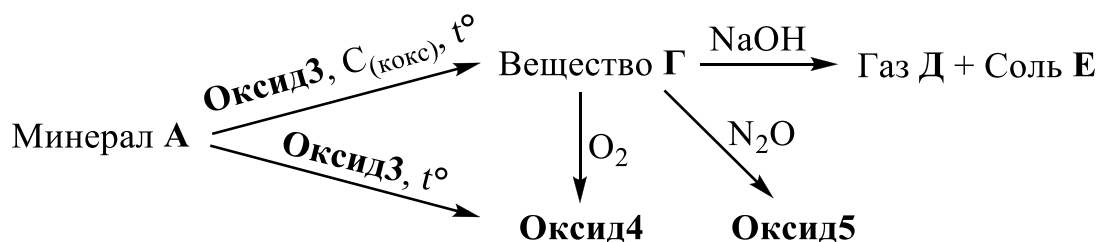
Сильная комплексная **кислота2** образуется из бинарной **кислоты3** (содержащей 5,04% водорода по массе) и слабой **кислоты4**, соответствующей **оксиду3** и образующейся при кислотном разложении из примесей в минерале **А**. Соль **В** является полугидратом и иногда называется жженым гипсом. Соотношение полученных при кислотном разложении минерала **А** количеств **кислота1:кислота3** составляет 3:1.

?2. Установите формулы **кислот1-4**, соли **В** и минерала **А**; приведите уравнения двух реакций, соответствующих кислотному разложению минерала

А и его примесей (в качестве последних условно примите вещество, образованное из **оксида1** и **оксида3** в соотношении 1:1), а также уравнение образования **кислоты2**.

?3. Сколько тысяч тонн 97,5%-ного раствора **кислоты1** может быть получено за год, если производительность непрерывного процесса составляет 400 т/сутки (в пересчете на чистую **кислоту1**)? Какая масса сырья при этом потребуется, если в нем содержится 50% минерала **А** по массе, а степень извлечения элемента **Х** в виде **кислоты1** составляет 98%?

Из минерала **А** можно получить и другие продукты, содержащие элемент **Х**. Ниже приведена схема, иллюстрирующая получение некоторых из них:



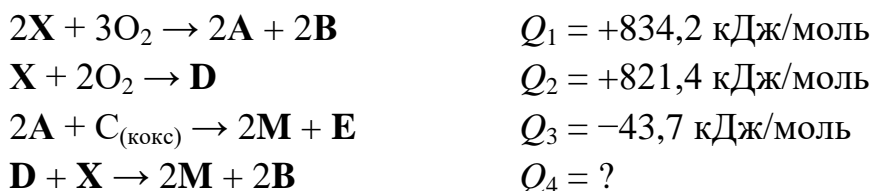
?4. Определите вещество **Г**, газ **Д**, соль **Е** и **оксиды4-5**, если дополнительно известно, что эти перечисленные вещества содержат в своем составе элемент **Х**, а в молекулах вещества **Г** и **оксидов4-5** содержится одинаковое число атомов элемента **Х**.

?5. Напишите уравнения пяти реакций, соответствующих превращениям на вышеприведенной схеме.

?6. Приведите структурные формулы **кислоты1**, вещества **Г**, **оксидов4-5** и кислоты, соответствующей соли **Е**.

Задача 4. Теплот много не бывает

При получении металла **М** из его природного минерала **Х** происходят следующие реакции:



При больших давлениях кислорода **Х** способен вступать и в иную реакцию:



Масса полученного согласно последней реакции **Ф** на 2,39% больше, чем масса **А**, которую можно получить из такой же массы **Х** в первой реакции.

Среди зашифрованных веществ только одно состоит из 3 элементов.

?1. Обозначив металл буквой **М**, запишите формулы **А** и **Б**. Ответ объясните.

?2. Определите формулы всех неизвестных веществ.

?3. Рассчитайте неизвестный тепловой эффект реакции (Q_4), если также известна теплота образования CO_2 из простых веществ (+393,5 кДж/моль).

?4. Металл **М** также образуется в реакции **А** с **Х**. Запишите уравнение этой реакции и рассчитайте её тепловой эффект.

Образец **Х** массой 15,89 г отожгли в кислороде. При этом была получена смесь трех веществ массой 15,76 г. При помещении этой смеси в концентрированную соляную кислоту и кипячении раствора выделяется 304 мл желто-зеленого газа (при температуре 27°C и давлении 0,98 атм).

?5. Определите состав смеси трёх веществ (в моль) и общее количество теплоты, выделившееся в ходе химических процессов, происходящих при отжиге.

Полезная информация:

1 атм = 101325 Па

Задача 1. О пользе уборки в лаборатории

Химик Вася решил навести порядок в лаборатории. И начать уборку он решил со шкафа с реактивами. Однако к его огромному сожалению у банок с реактивами, стоящих на одной полке, оказались повреждены этикетки, и сохранилось только окончание надписей «...ат натрия». Однако Вася не растерялся и решил установить состав всех реактивов для изготовления новых этикеток.

В одной из банок обнаружилось вещество **1** желтого цвета. При растворении в воде образуется раствор жёлтого цвета, подкисление которого серной кислотой приводит к изменению цвета раствора на оранжевый. Добавление гидроксида натрия возвращает исходный жёлтый цвет. Если к жёлтому раствору вещества **1** прилить раствор нитрата серебра, то выпадает осадок красного цвета. На основе этих наблюдений Вася сделал вывод о составе реактива в упомянутой банке.

?1. Сделайте вывод о веществе **1** и Вы. Приведите формулу соединения и название аниона. Свой ответ подтвердите уравнениями упомянутых в задаче реакций.

В четырех банках Вася обнаружил вещества **2-5** белого цвета, которые он растворил в воде и измерил рН полученных растворов с помощью универсальной индикаторной бумаги. В растворе вещества **2** рН составил 12, в растворе вещества **3** – 8-9, а значения рН растворов веществ **4** и **5** оказались такими же, как рН воды, в которой они были растворены.

Если к растворам веществ **2** и **3** добавить разбавленную соляную кислоту, то выделяется один и тот же газ без цвета и запаха, пропускание которого через насыщенный раствор гидроксида кальция приводит к образованию белого осадка, который при дальнейшем пропускании упомянутого газа растворяется.

К раствору вещества **4** Вася прилил раствор хлорида бария и наблюдал образование белого осадка, который растворился только в концентрированной серной кислоте.

Как Вася ни старался, но так и не смог получить осадок при взаимодействии раствора вещества **5** с имеющимися в лаборатории реактивами. Тогда Вася взял твердое вещество **5**, расплавил его, а при дальнейшем нагревании стал выделяться газ, в котором очень ярко сгорает подожженный кусочек серы.

?2. Определите вещества **2-5**: приведите формулы соединений и названия анионов. Приведите уравнения упомянутых реакций, в том числе иллюстрирующих щелочную среду растворов веществ **2** и **3**.

В трех других банках Вася обнаружил вещества **6-8** также белого цвета. Растворы данных веществ имеют рН 12, 8 и 5 соответственно. При добавлении раствора хлорида кальция в случае веществ **6** и **7** образуются схожие белые осадки. В случае вещества **8** белый осадок может быть получен, если подщелочить раствор перед добавлением хлорида кальция.

Если к растворам веществ **6** и **7** добавить раствор нитрата серебра, то образуется желтый осадок. Раствор вещества **8** в таком же опыте не дает осадка, однако подщелачивание (как и в вышеупомянутом случае с хлоридом кальция) исправляет ситуацию и приводит к образованию такого же жёлтого осадка.

?3. Определите вещества **6-8**: приведите формулы соединений и названия анионов, если дополнительно известно, что анионы веществ **6-8** содержат по одному атому элемента X, который находится в третьем периоде Периодической системы Менделеева. Объясните значения рН растворов веществ **6-8**, приведите уравнения реакций, соответствующие упомянутым превращениям данных веществ.

?4. Осадок, получающийся при взаимодействии растворов вещества **6** и нитрата серебра, нередко получается коричнево-жёлтым. Почему? Ответ подтвердите уравнением реакции.

?5. При взаимодействии раствора вещества **6** с хлоридом кальция может образоваться и другой осадок (тоже белый, но отличающийся от упомянутого в условии задачи), состав которого соответствует распространенному минералу. Что это за вещество? Приведите формулу и название минерала.

В шкафу на полке Вася обнаружил еще две отдельно стоящие банки, содержащие вещества **9** и **10** белого цвета. После растворения этих веществ в воде и подкислении серной кислотой видимых изменений не наблюдается, однако в случае вещества **9** ощущается запах уксуса. Вася решил немного разнообразить превращения и к раствору, полученному подкислением вещества **10**, добавил разбавленный раствор перманганата калия и наблюдал его обесцвечивание. На основе последнего наблюдения Вася сделал предположение о составе вещества **10** и решил это проверить, прокалив вещество под тягой, т.к., по мнению Васи, при этом должен был выделяться опасный газ. После прокаливания в сухом остатке осталось только вещество **2**.

?6. Определите вещества **9** и **10**: приведите формулы соединений и названия анионов. Приведите уравнения упомянутых реакций.

Задача 2. Кислотное вскрытие

Металл **X** встречается в природе в основном в виде примесного катиона в составе некоторых минералов. Один из немногих его индивидуальных минералов – алюмосиликат¹ **Y**. Один из вариантов извлечения элемента **X** из **Y** основан на низкой растворимости соединения **Z** в холодной воде.

100 г минерала **Y**, содержащего 13% примесей по массе, измельчили и прокипятили в 50%-ной серной кислоте в течение нескольких часов. При этом образовался бесцветный раствор и объёмный осадок. Раствор с осадком разбавили водой, осадок отфильтровали на стеклянном фильтре. Полученный горячий раствор-фильтрат охладили, при этом наблюдалось образование октаэдрических кристаллов **Z** массой 110 г (выход 73,8% от количества, которое теоретически возможно выделить из данного образца минерала). При нагревании **Z** теряет 38,03% массы, при этом кроме твердого вещества образуется только вода.

В таблице ниже приведены массовые доли (м.д.) элементов в **Y**, а также массовая доля кремния в образце **Y**, содержащем примеси и использованном в данном эксперименте.

Элемент	X	H	Al	Si
М.д. в Y	40,08%	0,15%	8,14%	19,06%
М.д. в Y с примесями				22,66%

?1. Определите формулу **Y**, элемент **X**, а также вещество, которое является примесью к **Y**.

?2. Запишите уравнение реакции минерала **Y** с серной кислотой. Покажите, какие вещества остались в растворе после фильтрования и что представлял собой отфильтрованный осадок.

?3. Определите формулу **Z**. Дайте веществу **Z** тривиальное название. Запишите уравнение реакции, происходящей при нагревании **Z**.

?4. Выход вещества **Z** оказывается не количественным, в том числе из-за того, что некоторая его часть остается в растворе. Оставшийся после кристаллизации **Z** раствор упарили до общей массы раствора 450 г, а затем охладили до 0°C (при этой температуре растворимость **Z** составляет 0,19 г на 100 г воды), масса выпавших вновь кристаллов **Z** составила 32,5 г. Какая масса элемента **X** осталась так и не выделенной из раствора после этой повторной кристаллизации **Z**? А какая масса **X** осталась не выделенной из минерала на стадии обработки кислотой?

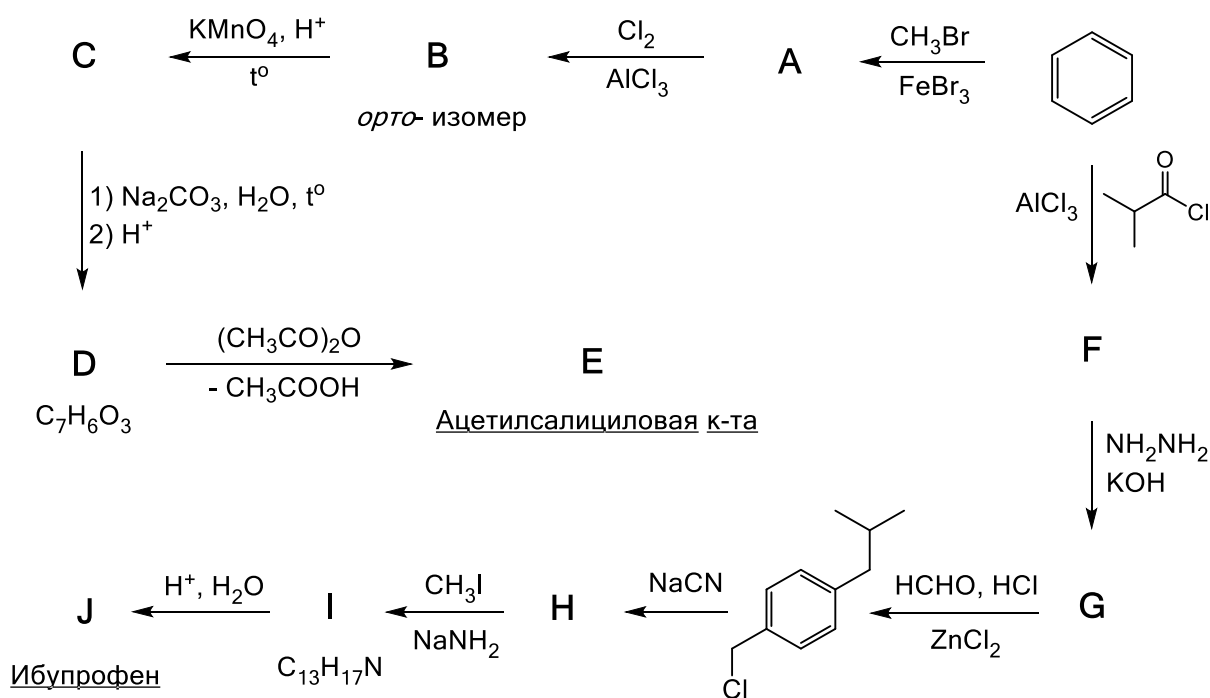
¹ Алюмосиликаты – вещества, содержащие анионы общей формулы $H_nAl_xSi_yO_z^{k-}$, в которых элементы проявляют свои типичные степени окисления.

Задача 3. Лед и Пламя

40 лет прошло с момента вручения Джону Вейну и коллегам Нобелевской премии по физиологии и медицине за исследование простагландинов – соединений, отвечающих за развитие воспалительных процессов в организме, повышение температуры и, отчасти, за развитие болевых ощущений. Одновременно с этим, в ходе своей работы Джон Вейн изучил способность ацетилсалициловой кислоты подавлять воспалительные процессы и способствовать понижению температуры тела.

Сама ацетилсалициловая кислота в качестве лекарственного препарата используется уже более века, однако на ней список жаропонижающих средств не заканчивается. Еще одним из самых распространённых в мире препаратов на данный момент является ибупрофен.

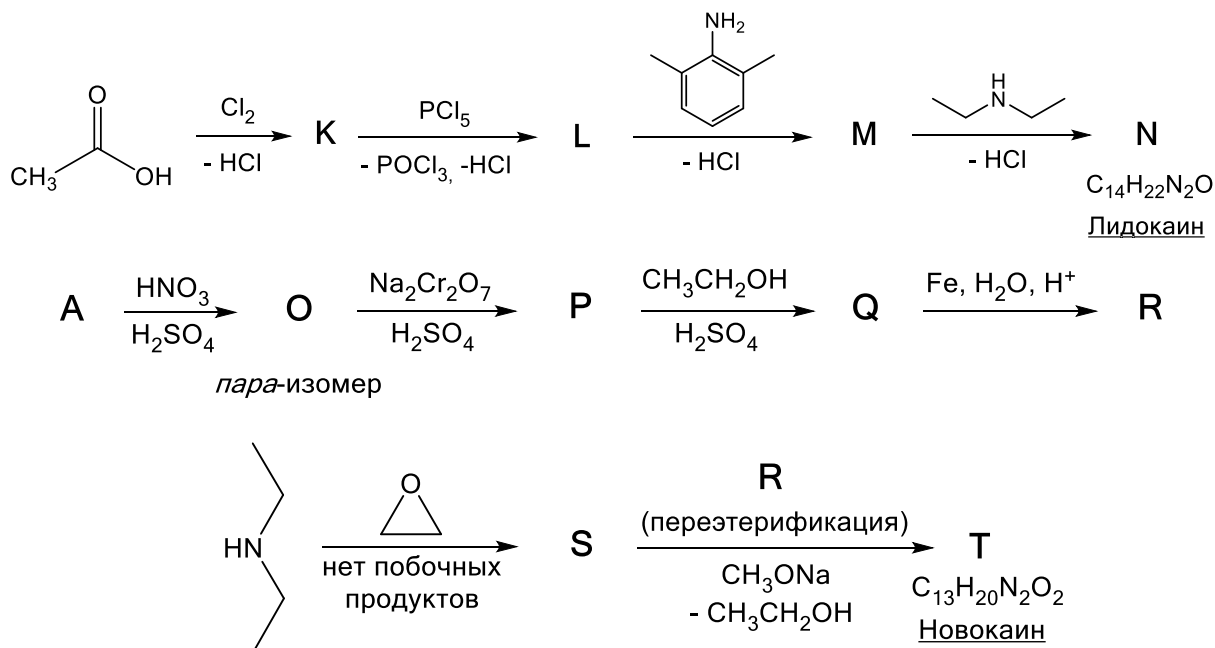
Ниже приведены цепочки синтеза этих двух жаропонижающих средств:



?1. Расшифруйте структурные формулы всех неизвестных соединений в цепочке превращений. Какое ещё название носит препарат **Е**? В каких ещё условиях можно осуществить превращение **И** в **Ж**?

Теперь, разогревшись на «высокотемпературной» теме, окунемся в «морозную». При хирургических вмешательствах в стоматологии зачастую используют метафорический термин «заморозка» – введение препаратов, обладающих обезболивающим действием. Среди тех, что применяются в стоматологии, наибольшей популярностью пользуется лидокаин. Помимо лидокаина в медицинской практике широко используется и другой препарат – прокаин (новокаин).

Ниже приведены цепочки превращений, в результате которых можно получить оба анестетика. Учтите, что соединение **L** имеет в своем составе два атома хлора.



?2. Расшифруйте структурные формулы всех неизвестных соединений в цепочках превращений. Есть ли среди всех зашифрованных соединений **A-T** те, которые обладают оптической изомерией? Если есть, отметьте хиральный центр звездочкой (*).

Задача 4. Ненормальное поведение лития

Свойства лития не всегда напоминают свойства щелочных металлов – литий образует нерастворимый фосфат, малорастворимый фторид, при горении на воздухе образует оксид. Интересно, что и карбонат лития, в отличие от карбонатов щелочных металлов, способен разлагаться при нагревании. Сравним реакцию разложения карбоната лития и теоретическую реакцию разложения карбоната натрия.

?1. Для реакции разложения карбоната лития рассчитайте стандартное значение изменения энтальпии и энтропии, а также температуру, выше которой при стандартном давлении CO_2 (1 бар = 10^5 Па) карбонат лития разлагается самопроизвольно.

?2. Известно, что при температуре 1500°C и стандартном давлении CO_2 реакция разложения карбоната натрия не протекает. Найдите возможные значения мольной энтропии оксида натрия (укажите значение, а также отметьте, является оно точным, минимально возможным или максимально возможным).

?3. При каких давлениях CO_2 карбонат лития самопроизвольно разлагается при температуре 900°C ?

Из приведенной таблицы видно, что различие в поведении карбонатов при нагревании связано с разной устойчивостью оксидов натрия и лития: Li_2O имеет почти в полтора раза большую по величине теплоту образования! Это объясняется высокой энергией его кристаллической решетки.

?4. Вычислите энергии кристаллической решетки оксида лития и оксида натрия, если известно, что тип кристаллической решетки у них одинаков.

Полезная информация:

Связь энергии Гиббса с константой равновесия и энтальпией и энтропией реакции:

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

Термодинамические данные:

	Na_2CO_3	Na_2O	CO_2	Li_2CO_3	Li_2O
Энтальпия образования, $\Delta_r H^\circ$, кДж/моль	-1129,4	-414,84	-393,5	-1216,0	-597,9
Энтропия, S° , Дж/(моль·К)	135,0		213,67	90,16	37,61

Энтальпия плавления лития: 3,0 кДж/моль.

Энтальпия кипения лития: 136 кДж/моль.

Энергия ионизации лития (процесс $\text{Li}_{(г.)} \rightarrow \text{Li}^+_{(г.)} + e^-$): 520,2 кДж/моль.

Энергия связи в молекуле O_2 : 498 кДж/моль.

Энтальпия присоединения двух электронов к атому кислорода: 703,0 кДж/моль.

Энергия решетки ионного соединения – это энтальпия превращения твердого вещества в ионы в газовой фазе (например, $\text{CaF}_{2(тв.)} \rightarrow \text{Ca}^{2+}_{(г.)} + 2\text{F}^-_{(г.)}$).

Ионные радиусы: $r(\text{Li}^+) = 90$ пм, $r(\text{Na}^+) = 116$ пм, $r(\text{O}^{2-}) = 126$ пм.

Энергия решетки аналогичных по строению ионных кристаллических веществ прямо пропорциональна степеням окисления катиона и аниона и обратно пропорциональна величине $(r_+ + r_-)$ – сумме радиусов катиона и аниона.

11 класс

Задача 1. О нелегких буднях синтетика

Химику Диме очень нравились изделия из малахита, поэтому он, когда узнал о возможности синтеза соединения, соответствующего этому минералу, сразу же решил его получить. Для этого он взял хорошо доступную соль А (представляющую собой кристаллогидрат), однако реактив оказался не синим, каким должен быть, а бледно-голубым, да еще и с каким-то мусором. Но Дима не растерялся и решил получить нужное вещество в чистом виде. Для этого он приготовил 1 кг насыщенного при 90°C раствора (не забыв подкислить его серной кислотой), отфильтровал нерастворимые примеси и охладил до комнатной температуры. Образовавшиеся красивые синие кристаллы Дима отделил от раствора и высушил.

?1. Приведите формулу малахита и соли А, а также тривиальное название последней. Почему реактив оказался голубым, а не синим?

?2. Какую массу соли А получил Дима, если массовая доля безводной соли в насыщенном растворе составляет 38,9% при 90°C и 18,7% при 25°C, а потери при отделении кристаллов от раствора составили 2%?

После получения чистого вещества А Дима перешел к синтезу желаемого соединения по найденной в литературе методике, заключающейся в сливании горячих растворов соли А и карбоната натрия. Однако к огромному огорчению Димы при вливании раствора соли А в раствор карбоната натрия начал выпадать не бирюзовый, а темный (почти черный) осадок.

?3. Почему у Димы получился темный осадок? Свой ответ аргументируйте уравнениями реакций. Как нужно было проводить сливание растворов? Почему?

После такой неудачи Дима решил не падать духом и найти новую методику синтеза желаемого соединения. В соответствии с новой методикой Дима взял 25,00 г соли А и 19,00 г гидрокарбоната натрия, растер их в фарфоровой ступке, перемешал и небольшими порциями внес в 200 мл кипящей воды. После окончания выделения углекислого газа прокипятил смесь в течение 15 минут. Отстоявшийся осадок промыл водой декантацией до отсутствия реакции промывных вод с раствором BaCl_2 , затем отфильтровал на воронке Бюхнера и высушил в сушильном шкафу при температуре 100°C.

?4. Приведите уравнение реакции, происходящей при описанном синтезе. С какой целью осадок промывают? Зачем промывные воды проверяют хлори-

дом бария? Почему не рекомендуется сушить полученный продукт при более высоких температурах? Какой процесс происходит при такой сушке?

Высушенный осадок Дима взвесил, масса оказалась равной 11,18 г. Рассчитанный выход продукта составил 101,0%. Дима решил, что продукт не досушился, поэтому продолжил сушку. Однако был очень удивлен, когда обнаружил, что масса после дополнительной сушки не уменьшилась. Дима, конечно, очень старался и был аккуратным при синтезе, но такой выход стал полной неожиданностью. Он решил не торопиться и попросить помощи у своих более опытных коллег. Те сказали: «Как ты рассчитал выход, не зная состава продукта?», и посоветовали ему определить состав осадка прокаливанием до постоянной массы. Дима взял навеску образца массой 0,5170 г (для взятия навески с хорошей точностью он воспользовался аналитическими весами) и прокалил при температуре, не превышающей 1000°C, до постоянной массы, которая составила 0,3580 г.

?5. Определите состав синтезированного вещества, ответ подтвердите расчетом.

?6. Рассчитайте реальный выход полученного Димой продукта.

Затем Дима решил внести разнообразие в цветовую гамму получаемых продуктов. Растворением полученного ранее вещества (обозначим его как X) в разбавленной азотной кислоте он получил голубой раствор, к одной части которого добавил сульфид натрия и наблюдал образование черного осадка, на вторую подействовал раствором гидразина и получил осадок с металлическим блеском на стенках сосуда. Остаток раствора он выпарил и прокалил под тягой (при нагревании наблюдал выделение бурого газа).

Небольшие порции X Дима поместил в концентрированную соляную кислоту, раствор HI и 25%-ный раствор аммиака. В первом случае получился зеленовато-желтый раствор, во втором случае образовалась смесь белого и коричневого осадков, а в третьем образовался сине-фиолетовый раствор. Еще одну порцию X Дима прокалил в муфельной печи при 1100°C – в остатке осталось красное вещество.

?7. Запишите уравнения восьми описанных реакций. Если Вы ранее не смогли установить X, то вместо него используйте малахит.

Задача 2. Непредсказуемая химия

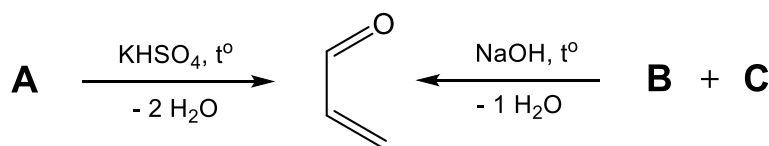
Дети-альфы ходят в сером. У альф работа гораздо трудней, чем у нас, потому что альфы страшно умные. Прямо чудесно, что я бета, что у нас работа легче.

Олдос Хаксли

Химия прекрасна в своей непредсказуемости. Порой малейшие изменения в условиях реакции могут приводить к самым неожиданным результатам. Такими неоднозначными оказались и α,β -ненасыщенные соединения, такие как акролеин и его производные.

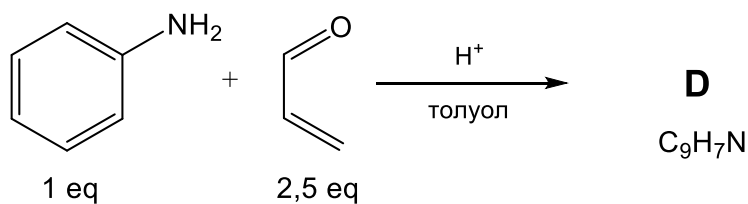
Акролеин – высокотоксичный ненасыщенный альдегид, однако в быту мы сталкиваемся с ним, когда во время приготовления подгорает жирная пища – за едкий запах отвечает акролеин.

Ниже приведены два способа получения акролеина: первый – путем дегидратации многоатомного спирта, второй – путем альдольно-кратоновой конденсации.

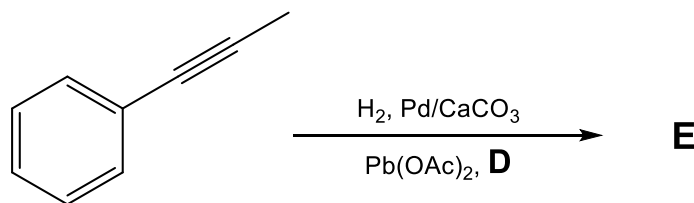


?1. Приведите структурные формулы исходных соединений, из которых получается акролеин. Объясните, почему образуется акролеин при подгорании пищи.

Из акролеина можно получить множество ценных соединений, например, соединение **D**, которое образуется при взаимодействии анилина с избытком акролеина:

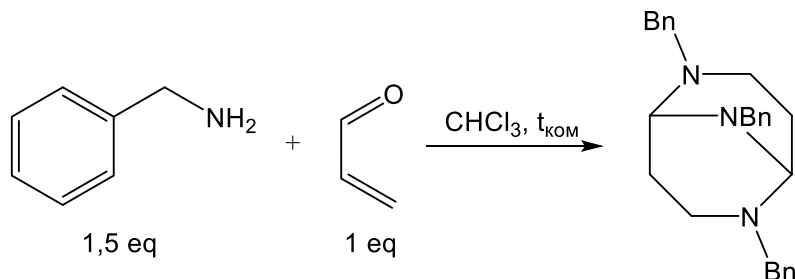


D представляет собой жидкое вещество, использующееся как добавка, повышающая селективность катализатора Линдлара в реакции:



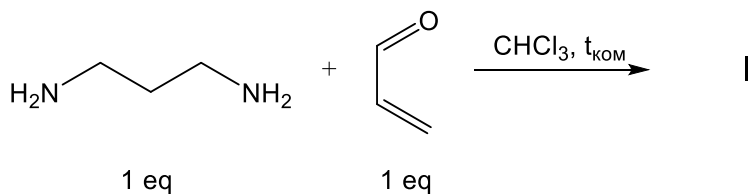
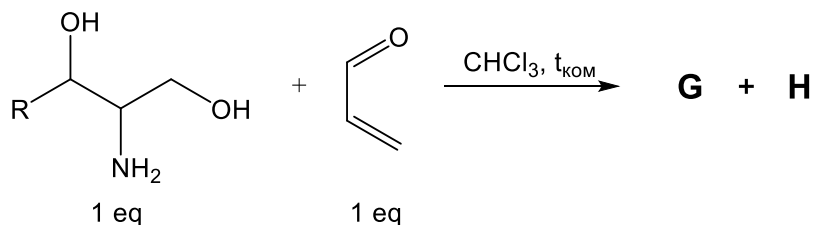
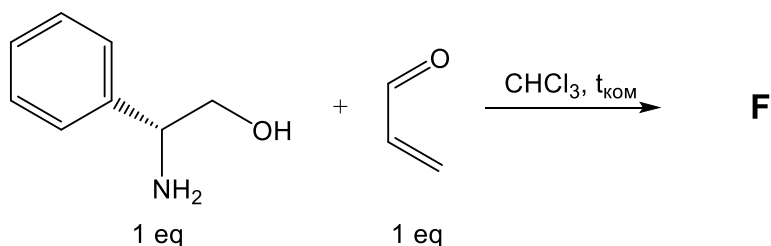
?2. Напишите структурные формулы **D** и **E**, для соединения **E** укажите конфигурацию атомов.

Самые интересные результаты получаются при замене анилина на бензиламин и изменении соотношения реагентов до стехиометрического:



Бицикл мостикового строения, вероятнее всего, является продуктом реакции формального [4+4] циклоприсоединения α,β -ненасыщенных иминов и половины эквивалента бензиламина.

На основе этой реакции предположите, какое строение будут иметь продукты следующих реакций:

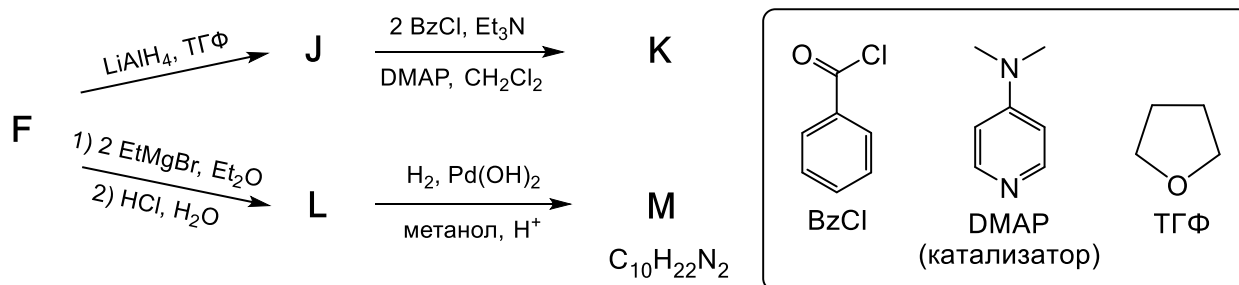


?3. Напишите структуры соединений **F-I**, исходя из того, что все они без учета ароматических колец имеют трициклическое строение. Учтите, что **G** и **H** имеют симметричное строение.

Продукты этих реакций образуются в виде смесей диастереомеров.

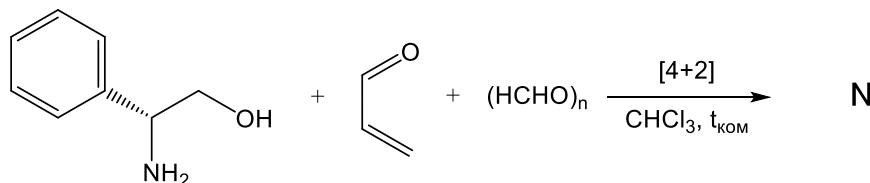
?4. Сколько диастереомеров соединения **F** образуется? Нарисуйте их структурные формулы со стереохимией и укажите конфигурации хиральных атомов по номенклатуре Кана-Ингольда-Прелога (*RS*-номенклатуре)?

Продукт **F** может участвовать в дальнейших превращениях:



?5. Изобразите структурные формулы соединений **J-M**, если известно, что **J** и **L** имеют одинаковое строение и **L** отличаются от **J** только наличием двух этильных групп. Стереохимию не учитывайте.

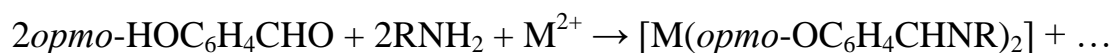
Реакцию получения **F** можно модифицировать путем добавления параформальдегида (источника формальдегида) к реакционной смеси. В таких условиях возможно протекание не только реакций по типу формального [4+4] присоединения, но и [4+2] присоединения:



?6. Укажите продукт приведенной реакции (оптическую изомерию учитывать не нужно).

Задача 3. Темплатный синтез

Важным синтетическим методом является темплатный синтез, суть которого состоит в получении соединения в «матрице», которая направляет синтез по нужному пути. В случае координационных соединений таким организующим началом является ион металла, который предорганизует расположение лигандов перед их превращением в новый лиганд. В результате получается координационное соединение с синтезированным лигандом. Ниже приведена схема темплатного синтеза схожих комплексных соединений **K₁-K₄**:



где **R** – алкильный радикал. В таблице представлены некоторые сведения, касающиеся комплексных соединений **K₁-K₄**:

Металл	Комплекс	Состав комплекса (по массе)			
		$\omega(\text{C}), \%$	$\omega(\text{H}), \%$	$\omega(\text{O}), \%$	$\omega(\text{N}), \%$
M_1	K_1	59,76	5,57	8,84	7,74
M_2	K_2	61,92	6,24	8,25	7,22
M_3	K_3	60,89	5,68	9,01	7,89
M_4	K_4	64,23	6,86	7,78	6,81

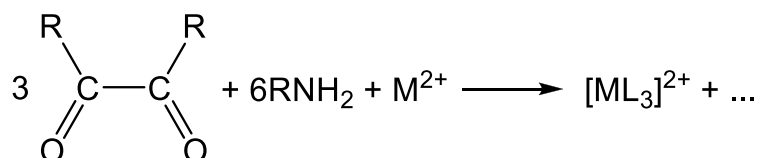
?1. Допишите уравнение синтеза комплексных соединений K_1 - K_4 .

?2. Определите состав алкильных радикалов R для каждого из комплексов и металлы M_1 - M_4 .

Если проводить реакцию с ионом металла M_4 на воздухе, то образуется не комплекс K_4 , а другое соединение, катион которого аналогичен соединению K_4 .

?3. Какой процесс происходит на воздухе с ионом металла M_4 , если дополнительно известно, что окраска раствора при этом становится темнее? Проиллюстрируйте уравнением реакции в ионном виде.

В некоторых случаях наличие иона комплексообразователя не просто определяет направление реакции, но и вообще делает реакцию возможной. Например, α -диимины могут быть синтезированы из α -дикетон и аминов только в присутствии иона металла-комплексообразователя. При этом могут получаться различные координационные соединения, например, если в качестве ионов металла взять M_3 , M_4 или M_5 , то можно получить *трис*-комплексы:



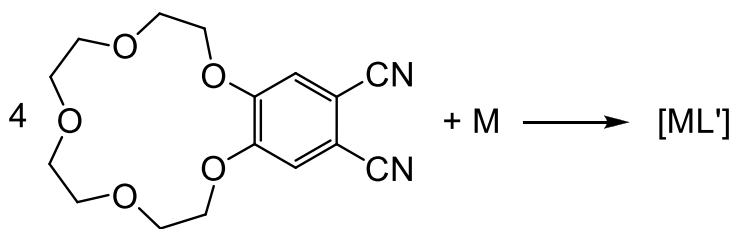
В случае иона металла M_5 может быть получен комплексный катион K_5 , который содержит 14,99% азота по массе. Если вместо амина взять гидроксил-амин, а вместо исходного соединения металла M_5 – соль A, то может быть получен мооядерный комплекс K_6 , содержащий 19,94% хлора по массе.

?4. Определите металл M_5 и состав лиганда L в комплексе K_5 , если дополнительно известно, что алкильный радикал R в дикетоне и амине один и тот же. Приведите структуры лиганда L и комплексного катиона K_5 .

?5. Определите соль A, а также состав и структуру комплекса K_6 , если дополнительно известно, что комплексообразователем в нем является элемент, относящийся к той же группе, что и один из металлов M_1 - M_4 . Кроме того, линейный алкильный радикал R в α -дикетоне содержит три атома углерода.

Особый интерес представляет темплатный синтез порфиринов и родственных структур в виде их комплексов. Например, при взаимодействии металла M_2

(на схеме ниже обозначен как М) с органическим динитрилом может быть получен комплекс **К₇**:



При взаимодействии полученного комплекса **К₇** с роданидом натрия может быть получен комплексный катион **К₈**.

?6. Приведите структуры комплекса **К₇** и катиона **К₈**, если дополнительно известно, что в приведенной выше схеме кроме комплекса **К₇** не образуется других соединений, катион **К₈** является четырехзарядным, а металл **М₂** в комплексе **К₇** и катионе **К₈** имеет плоскочетырёхугольное окружение.

Задача 4. Самый важный синтез

Аммиак производится ежегодно в объёмах около 180 млн тонн. Реакция его получения из простых веществ, как известно, обратима и кинетически затруднена вследствие наличия прочной связи азот-азот в молекуле азота.

?1. Рассчитайте энергию связи в молекуле аммиака, если энергии связи в молекулах азота и водорода равны 945 и 435 кДж/моль, соответственно, а энтальпия образования аммиака равна $-45,9$ кДж/моль.

В силу исключительной важности синтез аммиака стал одной из самых изученных реакций, для которых применяется гетерогенный катализ. Считается, что первой стадией процесса является адсорбция азота, сопровождающаяся разрывом связи в молекуле: $N_{2(g)} \rightarrow 2N^*$. Символ «*» используется для обозначения частиц, связанных с поверхностью катализатора. Также происходит диссоциативная адсорбция водорода: $H_{2(g)} \rightarrow 2H^*$.

Известно, что в случае использования рутения в качестве катализатора, энергия адсорбции атомарного азота (то есть энтальпия процесса $N_{(г.)} \rightarrow N^*$) равна $-5,87$ эВ.

?2. Используя энергию связи в молекуле N_2 , рассчитайте энтальпию диссоциативной адсорбции азота: $N_{2(g)} \rightarrow 2N^*$.

Полезная информация: $1 \text{ эВ} = 96485 \text{ Дж/моль}$.

?3. Рассчитайте энергию адсорбции атомарного водорода (в эВ), если энтальпия диссоциативной адсорбции H_2 равна -119 кДж/моль. Какие атомы удерживаются поверхностью рутения более прочно – азота или водорода?

?4. Предложите заключительные стадии механизма синтеза аммиака. Для этого необходимо рассмотреть 3 элементарные химические реакции на поверхности и 1 стадию десорбции (перехода с поверхности в газовую фазу).

Одним из перспективных катализаторов, способных эффективно катализировать как синтез, так и высокотемпературное разложение аммиака, является нитрид кобальта-молибдена **X**. Для его получения молибдат кобальта (CoMoO_4) продолжительное время нагревают под давлением аммиака. Образующийся продукт **X** имеет кубическую кристаллическую решетку с ребром элементарной ячейки $a = 11,027 \text{ \AA}$, в которой располагается 16 формульных единиц вещества. Его плотность составляет $9,48 \text{ г/см}^3$. Известно, что в ходе реакции из молибдата кобальта и аммиака не образуется иных металл-содержащих продуктов, кроме **X**.

?5. Вычислите молярную массу **X** и определите его формулу. Запишите уравнение реакции синтеза **X**.

?6. Как Вы думаете, для чего может быть использована реакция разложения аммиака? Почему для этой реакции нитрид кобальта-молибдена подходит лучше, чем промышленный катализатор синтеза аммиака на основе металлического железа?

За скоростью синтеза аммиака можно следить по уменьшению давления в системе. В литровый сосуд поместили аммиак под давлением 1 атм при температуре 400°C и 1,25 г измельченного катализатора. Начальная скорость образования аммиака составила $652 \text{ микромоль/((грамм катализатора)·ч)}$.

?7. Рассчитайте начальную скорость уменьшения давления в сосуде (в Па/с).

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

Li, Rb, K, Cs, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Be, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Pb, (H), Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au

РАСТВОРИМОСТЬ СОЛЕЙ, КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ В ВОДЕ

анион катион	OH ⁻	NO ₃ ⁻	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	S ²⁻	SO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	SiO ₃ ²⁻	PO ₄ ³⁻	CH ₃ COO ⁻
H ⁺		P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	P	P
NH ₄ ⁺	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	–	P	P
K ⁺	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
Na ⁺	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
Ag ⁺	–	P	P	H	H	H	H	H	M	H	–	H	P
Ba ²⁺	P	P	M	P	P	P	P	H	H	H	H	H	P
Ca ²⁺	M	P	H	P	P	P	M	H	M	H	H	H	P
Mg ²⁺	H	P	M	P	P	P	M	H	P	H	H	H	P
Zn ²⁺	H	P	M	P	P	P	H	H	P	H	–	H	P
Cu ²⁺	H	P	P	P	P	–	H	H	P	–	–	H	P
Co ²⁺	H	P	P	P	P	P	H	H	P	H	–	H	P
Hg ²⁺	–	P	–	P	M	H	H	–	P	–	–	H	P
Pb ²⁺	H	P	H	M	M	H	H	H	H	H	H	H	P
Fe ²⁺	H	P	P	P	P	P	H	H	P	H	H	H	P
Fe ³⁺	H	P	P	P	P	–	–	–	P	–	–	H	P
Al ³⁺	H	P	P	P	P	P	–	–	P	–	–	H	P
Cr ³⁺	H	P	P	P	P	P	–	–	P	–	–	H	P
Sn ²⁺	H	P	H	P	P	M	H	–	P	–	–	H	P
Mn ²⁺	H	P	P	P	P	P	H	H	P	H	H	H	P

P – растворимо M – малорастворимо (< 0,1 M) H – нерастворимо (< 10⁻⁴ M) – – не существует или разлагается водой

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

	1	2	3		4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H 1.008																		2 He 4.0026
2	3 Li 6.941	4 Be 9.0122												5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.180
3	11 Na 22.990	12 Mg 24.305											13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.066	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948	
4	19 K 39.098	20 Ca 40.078	21 Sc 44.956	22 Ti 47.867	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.845	27 Co 58.933	28 Ni 58.693	29 Cu 63.546	30 Zn 65.39	31 Ga 69.723	32 Ge 72.61	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.80	
5	37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc 98.906	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.91	54 Xe 131.29	
6	55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	* 72 Hf 178.49	73 Ta 180.9	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.20	83 Bi 208.98	84 Po [209]	85 At [210]	86 Rn [222]	
7	87 Fr [223]	88 Ra [226]	89 Ac [227]	** 104 Rf [265]	105 Db [268]	106 Sg [271]	107 Bh [270]	108 Hs [277]	109 Mt [276]	110 Ds [281]	111 Rg [280]	112 Cn [285]	113 Nh [284]	114 Fl [289]	115 Mc [288]	116 Lv [293]	117 Ts [294]	118 Og [294]	

*	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm [145]	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97
**	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.029	93 Np [237]	94 Pu [242]	95 Am [243]	96 Cm [247]	97 Bk [247]	98 Cf [251]	99 Es [252]	100 Fm [257]	101 Md [258]	102 No [259]	103 Lr [262]