

ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»
Химический институт им. А.М. Бутлерова

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

Заключительный этап

2019-2020 учебный год

Казань – 2020

Содержание:

8 класс.....	1
9 класс.....	6
10 класс.....	12
11 класс.....	18

Рекомендации:

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. Периодическая стена элементов

Рэндалл Манро в своей книге «А что, если?..» в одной из глав отвечает на вопрос:

А что, если построить Периодическую таблицу Менделеева из кубиков, сделанных из соответствующих элементов?

Поразмышляем над этим непростым вопросом и мы.

Р. Манро делает несколько общих выводов о некоторых периодах такой «периодической стены»:

а) n -й период убил бы составителя стены токсичными соединениями, а $n+1$ -й сделал бы то же самое и облучил бы небольшой дозой радиации из-за одного элемента побочной подгруппы;

б) m -й период состоит только из долгоживущих радиоактивных элементов, а потому строить его не стоит;

в) все кубики k -го периода быстро растают в воздухе.

?1. О каких периодах идет речь в (а)–(в)? О каком элементе побочной подгруппы идет речь в (а)? Ответ кратко поясните.

На стыке второго и третьего периода больше всего проблем может возникнуть при контакте серы и фосфора с фтором: их взаимодействие сопровождается горением и образованием удушливых газов.

?2. Приведите формулы соединений, которые образуются при взаимодействии серы и фосфора с фтором, в которых сера и фосфор имеют свои высшие степени окисления.

?3. Напишите уравнения реакций образования этих соединений.

Два простых газообразных вещества являются соседями по группе. Эти газы ни с одним из элементов таблицы Менделеева во взаимодействие не вступают. При этом один из газов тяжелее воздуха, а другой – легче.

?4. Определите два загаданных элемента.

?5. Если кубики равного объема, содержащие эти газы, не имеют перегородок, то газы смешаются. Их смесь в мольном соотношении 1:1 будет легче или тяжелее воздуха? Ответ поясните.

Собирать периодическую стену – дорогое занятие. В центре такой стены расположились бы драгоценные металлы, такие как золото и платина. В день написания задачи стоимость золота и платины составляла 3119 руб./г и 1913 руб./г соответственно.

?6. Какой кубик будет дороже – золотой или платиновый? Ответ подтвердите расчетом цены каждого из кубиков, если плотности золота и платины равны 19.32 г/см^3 и 21.45 г/см^3 , а все кубики, по замыслу составителя стены, имеют ребро 10 см.

?7. На стоимость кубика сильно влияет его масса. Какой кубик в стене будет самым тяжелым, если все они имеют одинаковый размер?

Главная опасность всей затеи – радиоактивные элементы. Так, например, один из изотопов элемента **X** можно извлечь из датчиков дыма, однако все его изотопы нестабильны и распадаются.

?8. По уравнениям радиоактивного распада определите элемент **X** и запишите уравнения распада двух его разных изотопов без пропусков.



Задача 2. Сульфат магния

Сульфаты щелочноземельных металлов – наглядный пример применимости закономерностей периодического закона к свойствам соединений элементов одной подгруппы. Эти соединения известны давно, а потому послужили хорошим материалом для проверки Закона на прочность.

?1. Какое свойство, кроме молярной массы и плотности, монотонно изменяется в ряду от сульфата магния к сульфату бария?

?2. До введения современной номенклатуры использовалось русское словообразование для названий неорганических веществ. Например, нитрат бария называли «барием азотнокислым», нитрит кальция – «кальцием азотистокислым», а хлорид стронция – «хлористым стронцием». Как в этой системе назывался сульфат магния?

?3. Насыщенный при 20°C раствор сульфата магния можно получить растворением 112 г $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в 100 г воды. Сколько грамм безводного MgSO_4 необходимо растворить в 100 г воды для получения насыщенного раствора?

?4. При кристаллизации горячего раствора сульфата магния из него выделяется кристаллогидрат, в котором атомов кислорода в 2.5 раза больше, чем атомов водорода. Определите формулу этого гидрата.

Катионы магния и однозарядные катионы образуют двойные соли с некоторыми анионами. Например, если к насыщенному раствору сульфата магния (MgSO_4) добавить сульфат X_2SO_4 , то осаждается гидрат двойной соли $\text{X}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Аналогично, с Y_2SO_4 образуется $\text{Y}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (значения n в формулах одинаковы).

Известны массовые доли магния и водорода в соединениях:

	$w(\text{H}), \%$	$w(\text{Mg}), \%$
$\text{X}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	3.00	6.04
$\text{Y}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	5.59	6.74

?5. Определите состав катионов X , Y , двойных солей $\text{X}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Y}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и сульфатов X_2SO_4 , Y_2SO_4 . Ответ подтвердите расчетом.

Задача 3. Красота требует жертв

Однажды на неорганическом практикуме студент 1 курса Роман в поисках красоты и химических зрелищ бездумно сливал попавшиеся ему под руку вещества. Сначала в две пробирки он поместил порции раствора, содержащие одинаковые массы BaCl_2 (по 0.20 г). В первую, по данным лабораторного журнала Романа, попало только 0.13 г нитрата серебра, который дал с первоначальной солью белый осадок (*реакция 1*). Во вторую пробирку студент добавил некоторое количество сульфата железа(III) ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), получив еще один белый осадок (*реакция 2*).

?1. Запишите формулу нитрата серебра.

?2. Напишите уравнения *реакций 1* и *2*.

?3. Рассчитайте массу осадка, полученного по *реакции 1*. Решение кратко поясните.

?4. Рома заметил, что при добавлении во вторую пробирку еще нескольких капель раствора сульфата железа(III) дополнительного количества осадка не выпадает. Рассчитайте массу осадка во второй пробирке.

Роман слил, всё еще питая надежды на химическое шоу, растворы сульфата железа(III) и нитрата серебра. Раствор помутнел из-за выпадения ещё одного белого осадка (*реакция 3*). Отфильтровав его и высушив, Рома взвесил осадок. Оказалось, что его масса значительно меньше массы, рассчитанной исходя из уравнения *реакции 3*.

?5. Запишите уравнение *реакции 3* и объясните расхождение теории с практикой, обнаруженное Романом. Считайте, что он не ошибался в расчетах и эксперимент проводил аккуратно.

На полке рядом Роман увидел колбу с надписью «H₂O₂ конц. для демонстрационного опыта». Рома, не подозревая о наличии в этом растворе «секретного ингредиента», взял 50 мл этого раствора и добавил в стаканчике к раствору сульфата железа(III), уже не особенно надеясь на успех. Тут из стаканчика повалило большое количество пены (*реакция 4*), залившей стол, пол и халат Романа, радостно и удивленно наблюдавшего за происходящим.

?6. Напишите уравнение *реакции 4*, объясняющей выделение газа (из-за которого и появляется пена). Учитывайте, что соль железа(III) в нём не фигурирует, а один из продуктов *реакции 4* – вода.

?7. Какую роль играет сульфат железа(III) в этой реакции?

?8. Каков максимально возможный объем образовавшейся пены? Считайте, что объём пены равен объёму газа, её наполняющего, а условия в лаборатории нормальные. Массовая доля H₂O₂ в растворе 30%, плотность раствора 1.112 г/мл.

?9. В день описанных событий Роман был в черном лабораторном халате. Какие изменения произойдут с халатом после этого эксперимента, если его не промыть водой?

?10. Попробуйте привести пример используемой в быту жидкости, которой мог быть «секретный ингредиент».

Задача 4. Трудности установления атомной массы

Для установления атомной массы новых элементов исторически химики использовали несколько методов. Один из них – установление плотности летучего соединения элемента, что позволяет напрямую найти молекулярную массу соединения и атомную массу элемента.

Элемент X образует два летучих хлорида X_1 и X_2 . Плотность паров X_1 по воздуху равна 6.25, а X_2 – 8.70.

?1. Рассчитайте плотность паров X_2 по X_1 . Для этого не нужно определять состав этих соединений.

?2. Обозначим степень окисления X в X_1 как $+n$. Не определяя формулы соединений, выразите через n степень окисления X в X_2 . Средняя молярная масса воздуха 29.0 г/моль.

?3. Рассчитайте возможные значения атомной массы X , перебрав различные значения n (1, 2, ...). Ответ представьте в виде таблицы:

n	$A_r(X)$
1	
2	
3	
4	

?4. Определите элемент X и запишите формулы веществ X_1 и X_2 .

Иногда летучих соединений синтезировать не удастся. Тогда атомную массу можно установить по массовой доле в бинарном соединении. Однако одинаковым массовым процентным составом могут обладать разные соединения, тогда одним из аргументов в пользу конкретного значения атомной массы может служить *правило Дюлонга-Пти*: молярная теплоемкость простых твердых веществ при нормальных условиях примерно равна $3R$. Молярная теплоемкость – количество теплоты, которое необходимо сообщить 1 моль вещества для нагрева его на 1°C .

Оксид Y содержит 33.3% кислорода по массе. Считайте, что степень окисления металла в нем – целая и положительная, а у кислорода она равна -2 .

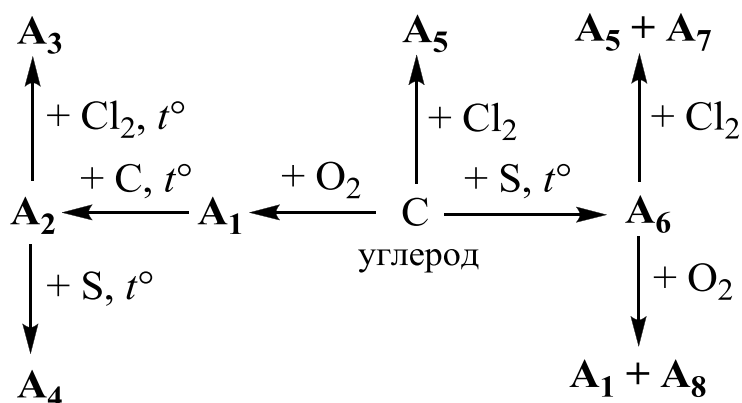
?5. Предложите две возможные формулы, удовлетворяющие массовому составу оксида Y .

?6. Удельная теплоемкость металла, образующего оксид Y , равна $0.249 \text{ Дж}/(\text{г}\cdot^\circ\text{C})$. Пользуясь правилом Дюлонга-Пти, выберите из предложенных Вами в п. 5 формулу оксида Y однозначно и обоснуйте свой выбор расчетом. Вам понадобится численное значение $R = 8.314 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot^\circ\text{C})$.

?7. Попробуйте привести пример двух других оксидов, в которых массовая доля кислорода одинакова (с точностью до десятых долей процента).

Задача 1. Непростой углерод

Углерод способен образовывать устойчивые цепочки с углерод-углеродными связями, что является одной из причин большого разнообразия его органических соединений. Однако и химия неорганических соединений углерода достаточно обширна. Ниже приведена цепочка превращений этого удивительного элемента:



?1. Назовите любые две аллотропные модификации углерода, кроме графита и алмаза.

?2. Расшифруйте цепочку превращений – определите вещества \mathbf{A}_1 – \mathbf{A}_8 и приведите уравнения указанных восьми реакций, если дополнительно известно, что вещество \mathbf{A}_7 изоструктурно перекиси водорода.

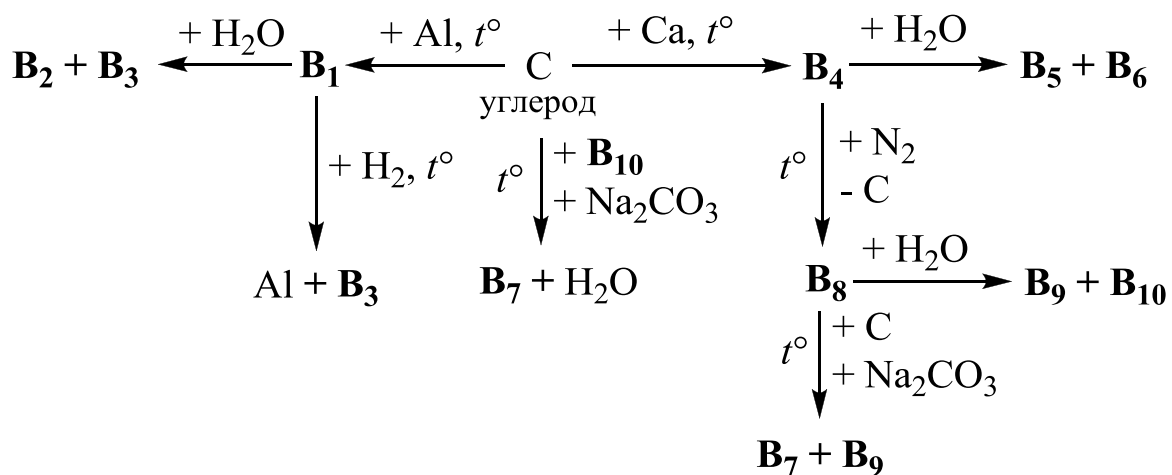
?3. Предложите реакцию, с помощью которой можно из вещества \mathbf{A}_5 получить углерод.

При фторировании графита можно получить соединение состава $\text{CF}_{0.7}$. При этом углеродный скелет графита не разрушается.

?4. Догадавшись, как устроено это соединение, определите какая доля (в %) атомов углерода связана с фтором.

?5. Какую формулу имеет фторированный графит с максимально возможным содержанием фтора, так что в нём весь углеродный скелет графита также сохраняется?

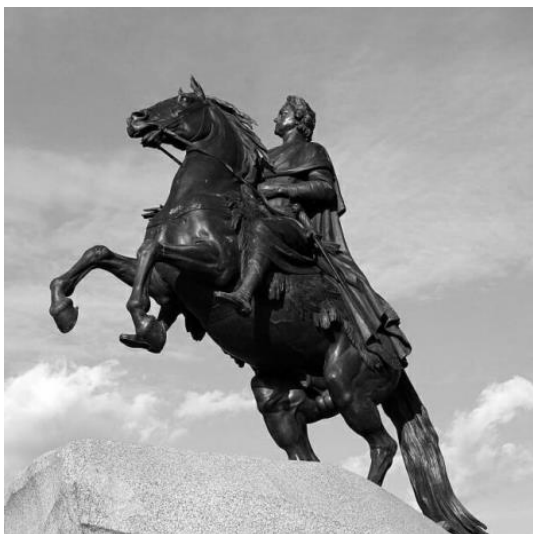
Ниже приведена еще одна цепочка превращений углерода и его соединений:



?6. Расшифруйте цепочку превращений – определите вещества \mathbf{B}_1 – \mathbf{B}_{10} и приведите уравнения реакций, если дополнительно известно, что вещества \mathbf{B}_3 , \mathbf{B}_6 и \mathbf{B}_{10} – водородные соединения, массовая доля водорода в которых составляет 25.13%, 7.74% и 17.76% соответственно; а вещество \mathbf{B}_7 с растворами кислот образует ядовитый газ с запахом миндаля.

Задача 2. Скульптуры

Юному химику Руслану подарили набор, состоящий из миниатюрных версий известных скульптур. Согласно написанному в инструкции, химический состав уменьшенных копий совпадает с оригиналом. Фотографии некоторых исходных скульптур представлены ниже.



I



II



III

Юноша, конечно же, захотел проверить честность производителей и решил начать с памятника **I** из Санкт-Петербурга. Эта композиция состоит из покрытой «зеленью» скульптуры из сплава **A** и красно-серого основания из минерала **B**. Руслан отобрал небольшое количество зелёного налёта и растворил в разбавленной азотной кислоте. При этом он наблюдал выделение бесцветного газа **X₁** без запаха и образование раствора голубого цвета (*реакция 1*). Для определения качественного состава сплава **A**, состоящего из двух металлов **A₁** и **A₂**, юный химик поместил небольшой кусочек этого сплава в концентрированную азотную кислоту и нагрел (*реакции 2*). Наблюдалось выделение бурого газа **X₂** и образование белого осадка **A₃**, а из оставшегося раствора при упаривании получено вещество **A₄** синего цвета. На основе последнего факта Руслан сразу догадался о металле **A₁**, а для определения металла **A₂** он решил проделать дополнительные эксперименты с осадком **A₃**. Небольшую часть последнего юный экспериментатор поместил в концентрированный раствор щелочи и нагрел, при этом осадок полностью растворился (*реакция 3*). Другую часть осадка **A₃** Руслан смешал с углем и прокалил (*реакция 4*), а после остывания на дне тигля обнаружил такой же металл, какой использовал годом ранее вместе с отцом для отливки фигурок солдатиков.

?1. Почему памятник **I** покрыт «зеленью»? Напишите уравнение реакции её образования.

?2. Как называются сплав **A** и минерал **B**? Расшифруйте вещества **A₁–A₄**, **X₁** и **X₂**, а также приведите уравнения *реакций 1–4*.

?3. Кому посвящен памятник **I**?

Скульптура **II** бело-серого цвета сделана из минерала **B**. Его маленький кусочек был растворен юным химиком в соляной кислоте с образованием газа **X₁** и бесцветного раствора **B₁** (*реакция 5*). К получившемуся раствору Руслан добавил фторид натрия, после чего выпал белый осадок **B₂** (*реакция 6*).

?4. Назовите минерал **B**, определите вещества **B₁** и **B₂**, приведите уравнения *реакций 5–6*, если дополнительно известно, что соли катиона, образующего минерал **B**, окрашивают пламя в красный цвет.

?5. Как называется скульптура **II**?

Памятники, сделанные из минерала **B**, повреждаются под действием кислотных дождей (*реакция 7*) с образованием нерастворимого в кислотах вещества **B₃**, использующегося в строительстве и медицине.

?6. Какие компоненты содержат кислотные дожди? Приведите 2 примера.

?7. Назовите вещество B_3 и напишите уравнение *реакции 7*.

Оригинальная скульптура III сделана из металла Γ желтого цвета. Руслан засомневался, что копия из набора сделана из этого металла, и решил это проверить. Небольшой кусочек скульптуры из набора был брошен в концентрированную азотную кислоту – наблюдалось выделение газа X_2 , образование осадка A_3 и раствора, содержащего вещество Γ_1 (*реакция 8*). Тогда юный экспериментатор взял другой кусочек этой же скульптуры и бросил его в концентрированную соляную кислоту. При этом наблюдалось образование осадка простого вещества Γ_2 и выделение газа Γ_3 с запахом тухлых яиц, а в растворе осталась комплексная кислота Γ_4 (*реакция 9*).

?8. Определите металл Γ , вещества Γ_1 – Γ_4 , и напишите уравнения *реакций 8–9*.

?9. Как называется смесь концентрированных соляной и азотной кислот? Приведите уравнение реакции растворения металла Γ в ней.

Задача 3. Химия катодных материалов

LiCoO_2 – катодный материал в литий-ионных аккумуляторах, без которых невозможно представить современный мир, что в 2019 г. было отмечено вручением Нобелевской премии по химии Джону Гуденафу, Майклу Стэнли Уиттингему и Акире Ёсино «за совершенствование литий-ионных батарей».

Синтез LiCoO_2 проводят нагреванием стехиометрической смеси оксида кобальта(II) с карбонатом лития на воздухе.

?1. Напишите уравнение реакции получения LiCoO_2 и рассчитайте массовые доли оксида кобальта и карбоната лития в смеси для синтеза.

Вещество A , которое представляет собой полный аналог LiCoO_2 , является результатом замещения всех атомов кобальта в LiCoO_2 на атомы другого металла M . Его получают высокотемпературной реакцией оксида A_1 с гидратом A_2 , содержащим 76.25% кислорода и 7.21% водорода по массе, на воздухе. Для получения 10.00 г A необходимо взять смесь 4.30 г A_2 с соответствующим количеством A_1 .

?2. Определите формулы A_1 , A_2 и A . Напишите уравнение реакции синтеза вещества A .

Известны энтальпии следующих реакций:



Энтальпии образования оксидов Li_2O , A_1 , CoO из простых веществ равны -598.7 , -239.7 и -237.7 кДж/моль соответственно.

?3. Рассчитайте энтальпии образования LiCoO_2 и A из простых веществ.

Часто в качестве материала для катода используют смешанные оксиды общей формулы $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$. Известно, что энтальпия реакции синтеза смешанного оксида из оксидов и кислорода линейно зависит от x .



?4. Определите коэффициенты a и b в этой зависимости, пользуясь результатами п. 3.

?5. Рассчитайте энтальпию образования из простых веществ образца $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$, содержащего 15.08% кобальта по массе.

Помимо упомянутых материалов используются и другие вещества, легко обменивающие ионы Li^+ , например, двойной оксид B с массовой долей кислорода 35.39%. Вещество B можно получить сплавлением коричнево-черного оксида B_1 с солью B_2 . Из стехиометрической смеси 1.31 г B_1 с 0.52 г B_2 при нагревании выделяется бурая смесь газов и остается 1.36 г твердого вещества B .

?6. Определите, о каких веществах B , B_1 и B_2 идёт речь. Ответ подтвердите расчетом.

?7. Напишите уравнение реакции синтеза соединения B .

Задача 4. Нанозолото

Золото – редкий элемент. Оказывается, однако, что золото присутствует в наноконцентрациях даже в морской воде и организме человека.

?1. Оцените общую массу золота в мировом океане, если его объем равен $1.37 \cdot 10^9 \text{ км}^3$, а плотность морской воды равна 1.03 кг/л. Массовое содержание золота в морской воде – около $5 \cdot 10^{-9}$ г в 1 кг воды.

?2. Сколько атомов золота содержится в стакане морской воды объемом 250 мл? Число Авогадро $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$.

Одно из красивейших явлений в химии золота – образование коллоидных растворов золота различной окраски, от синей до красной. Коллоидные растворы содержат наночастицы золота сферической формы, и окраска растворов зависит от радиуса наносфер. Типичный способ получения коллоидных растворов – восстановление раствора хлорида золота(III) раствором хлорида олова(II) или раствором хлорида железа(II). При этом в зависимости от концентрации золота получают растворы различной окраски и с различным размером частиц.

В одном из экспериментов был получен красный коллоидный раствор золота, содержащий частицы со средним радиусом 6.0 нм ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$), концентрация **наночастиц** в котором равна $8.9 \cdot 10^{-9}$ моль/л.

?3. Напишите уравнение реакции получения золота из хлорида золота(III) и хлорида железа(II).

?4. Сколько атомов золота содержится в среднем в одной наночастице радиусом 6.0 нм, если плотность золота равна 19.32 г/см^3 ? Объем шара радиусом R равен $\frac{4}{3} \pi R^3$.

?5. Определите концентрацию ионов Au^{3+} (в моль/л) в исходном растворе хлорида золота(III). Считайте, что в ходе реакции объем раствора не изменился.

Коллоидные растворы золота со временем приобретают синюю окраску и выпадают в осадок из-за их склонности к коагуляции. Стабилизировать их можно добавлением различных веществ, например, белков. Молекулы белка, приобретающие в воде форму сферы, сорбируются на поверхности наночастиц золота и препятствуют коагуляции.

В опыте по стабилизации коллоида золота использовался белок с молярной массой 42000 г/моль , плотность белка 1.35 г/см^3 .

?6. Какова масса одной молекулы белка в граммах?

?7. Рассчитайте радиус одной молекулы белка (в нм).

?8. Сколько молекул белка можно разместить вокруг наночастицы золота радиусом 6 нм? Считайте, что площадь, которую занимает белок на поверхности наночастицы, равна πr^2 , где r – радиус молекулы белка, а площадь поверхности сферы радиусом R равна $4\pi R^2$.

10 класс

Задача 1. Такие разные сульфиды

Хорошо известно, что сера с металлами образует соединения, которые называются сульфидами. Сульфиды многих металлов (кроме щелочных) мало-растворимы в воде и могут быть получены из растворов соответствующей соли металла и сульфида натрия. Зная этот факт, химик Амир решил получить сульфид алюминия, приливая раствор сульфида натрия к раствору сульфата алюминия. Однако что-то пошло не так – выпал белый студенистый осадок, не содержащий серы, и выделился газ с запахом тухлых яиц.

?1. Приведите три примера сульфидов металлов, окрашенных в любой цвет, кроме белого. Не забудьте указать окраску каждого вещества.

?2. Объясните, почему Амиру не удалось получить целевое соединение? Ответ подтвердите уравнением реакции.

?3. С помощью уравнений реакций опишите два способа, которыми можно получить сульфид алюминия.

Взаимодействием сульфида натрия с серой при нагревании могут быть получены полисульфиды общей формулы Na_2S_n , которые в реакции с соляной кислотой при пониженной температуре дают соответствующие кислоты. Водные растворы полисульфидов при хранении на воздухе постепенно разрушаются.

?4. Приведите уравнения упомянутых реакций, приняв во внимание, что в последней реакции одним из продуктов является гидроксид натрия.

Химик Амир решил получить полисульфан H_2S_4 . Для этого он нагрел смесь соответствующих количеств сульфида натрия и серы до температуры 400°C . После охлаждения и обработки водой получился желтый раствор. К нему Амир прилил раствор соляной кислоты, но сделал это при комнатной температуре, решив пренебречь охлаждением (что поделаешь – лень...). Результат был удивителен для экспериментатора – выпал осадок, а по всей лаборатории распространился запах тухлых яиц (за последнее Амир получил нагоняй от своих старших коллег).

?5. Приведите структурную формулу молекулы упомянутого полисульфана.

?6. Что у Амира пошло не так на последней стадии синтеза нужного соединения? Приведите уравнение реакции.

Один из полисульфидов, встречающийся в природе и имеющий большое промышленное значение, при обжиге дает смесь двух оксидов с содержанием кислорода 30.06% в первом и 49.95% во втором.

?7. Определите формулу упомянутого полисульфида и напишите уравнения реакций его обжига. В производстве каких двух важных продуктов (разных по природе) используется это вещество?

Химия сульфидов не ограничивается бинарными солями. Так, при взаимодействии сульфида олова(IV) с раствором сульфида натрия в мольном соотношении 1:1 образуется раствор ионного соединения, которое также можно в одну стадию получить из сульфида олова(II). Полученное ионное соединение выделяет бурый газ и белый осадок при взаимодействии с концентрированной азотной кислотой.

?8. Напишите формулу описанного ионного соединения и приведите уравнения трех упомянутых реакций.

Задача 2. Соединения дейтерия

Дейтерий (изотоп ^2H) коммерчески доступен в форме тяжелой воды, D_2O , и некоторых других дейтерированных соединений, например, органических растворителей **А** и **Б**. При их полном сгорании образуются только углекислый газ и тяжелая вода. В таблице ниже представлены данные о массе D_2O , конденсирующейся при охлаждении продуктов сгорания, и массе осадка, образующегося при поглощении всего углекислого газа раствором гидроксида кальция.

Соединение	Масса сгоревшего вещества, г	Масса D_2O , г	Масса осадка с $\text{Ca}(\text{OH})_2$, г
А	1.000	0.714	7.14
Б	1.000	0.938	4.69

?1. Определите формулы **А** и **Б**, если плотность паров **А** по **Б** равна 1.31. Нарисуйте их структурные формулы.

?2. Напишите уравнения реакции сгорания **А** и **Б** в кислороде и образования осадка в растворе гидроксида кальция.

Многие соединения дейтерия получают из D_2O . Иногда сам газообразный дейтерий получают в лаборатории электролизом тяжелой воды. Из D_2O получают и простое вещество **В** с плотностью по водороду 1.5. Вещество **В** образуется при взаимодействии с чистой тяжелой водой неорганического соединения **Г**, содержащего 71.16% алюминия по массе и окрашивающего пламя в красный цвет.

Из ацетилхлорида (CH_3COCl) или неорганической жидкости **Д** при взаимодействии с D_2O получают хлорид дейтерия, а из ацетилбромид или неорганической жидкости **Е** тяжелая вода выделяет бромид дейтерия. Из жидкости **Д** при этом образуется аморфный белый осадок **Ж**, нерастворимый в воде, при прокаливании образующий нерастворимый в воде, но растворимый в щелочах оксид **З**, который в природе встречается в более чем десяти минералах. Жидкость **Е** содержит элемент, являющийся соседом по таблице Менделеева с элементом, образующим оксид **З**. При получении DBr из **Е** кроме бромида дейтерия получается также двухосновная кислота **И**, содержащая 3 атома дейтерия в молекуле.

?3. Сколько литров D_2 можно получить электролизом D_2O при силе тока 5.0 А за 1 час (при н.у.)? Считайте выход реакции количественным. Постоянная Фарадея, равная заряду 1 моль электронов, равна $F = 96485$ Кл/моль.

?4. Приведите пример вещества, которое необходимо добавить в тяжелую воду для успешного проведения электролиза.

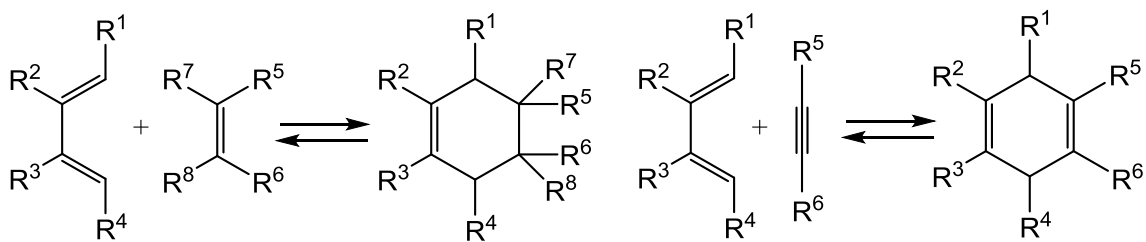
?5. Предложите способ получения D_2 из D_2O без использования электрического тока. Напишите уравнение реакции.

?6. Определите неизвестные вещества **В–И**. Напишите уравнения всех упомянутых реакций (всего 8 шт.).

?7. Какие вещества необратимо и полностью разлагаются D_2O с образованием: а) D_2S , б) ND_3 , в) CD_4 ? Приведите по одному примеру.

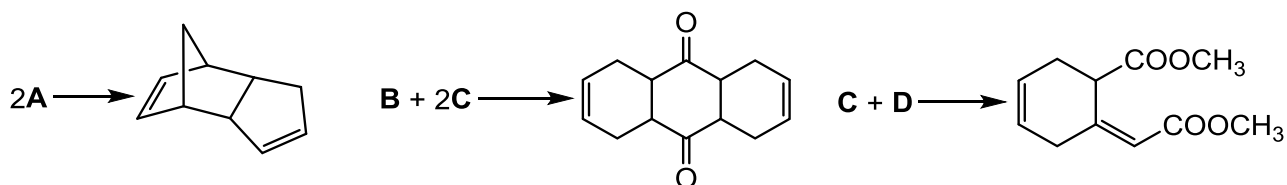
Задача 3. Важная реакция

Реакция Дильса-Альдера применяется для получения шестичленных циклов из диенов и алкенов (или алкинов). Общая схема реакции Дильса-Альдера для двух упомянутых случаев представлена ниже.

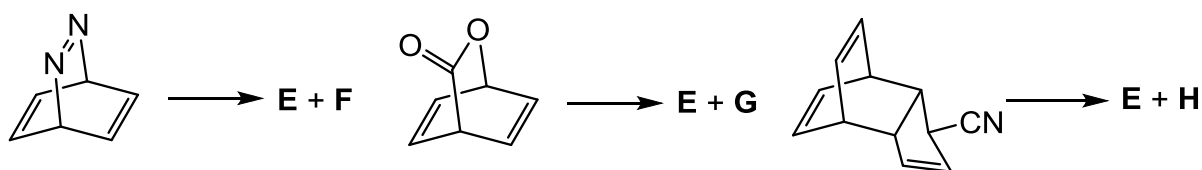


?1. При нагревании смеси газообразных бутадиена и этилена в смеси устанавливается равновесие, при этом среди продуктов можно обнаружить два продукта реакции Дильса-Альдера. Нарисуйте их *структурные* формулы.

?2. Приведите формулы веществ **A**, **B**, **C** и **D**, дающих в реакции Дильса-Альдера следующие продукты (коэффициенты в реакциях расставлены верно):



Интересный способ применения реакции Дильса-Альдера состоит в использовании её обратимости: обратная реакция называется ретро-реакцией Дильса-Альдера. Три примера таких реакций приведены ниже.

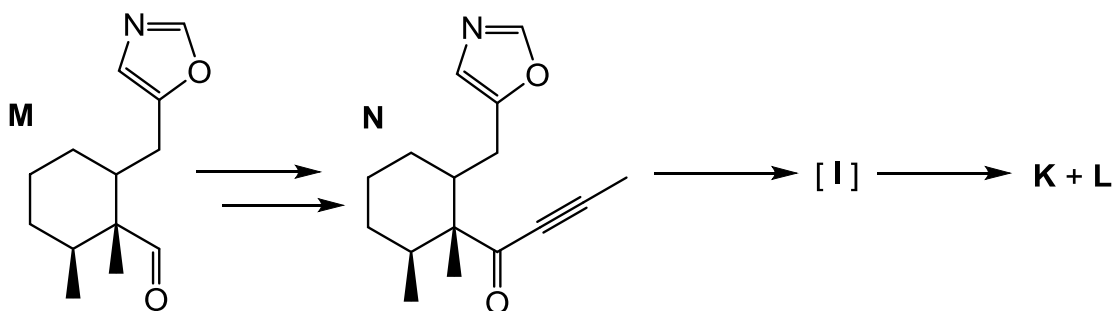


?3. Определите вещества **E**, **F**, **G** и **H**. Нарисуйте их *структурные* формулы.

?4. Для чего при проведении последней реакции в реакционную смесь добавляют сильное основание (например, NaOC_2H_5)? Ответ объясните, и приведите *структурную* формулу частицы, образующейся при взаимодействии одного из продуктов реакции с основанием.

Наконец, изящный путь получения фуранового цикла при помощи последовательности прямой и обратной реакций Дильса-Альдера был реализован при синтезе лигуларона, – терпеноида, выделенного из бузульника сибирского (*Ligularia sibirica*).

После внутримолекулярной реакции Дильса-Альдера образующийся из вещества **N** интермедиат **I** вступает в ретро-реакцию Дильса-Альдера с образованием газообразного вещества **K** и лигуларона (вещество **L**, $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_2$).



?5. Нарисуйте *структурные* формулы вещества **К**, лигуларона **Л** и интермедиата **И**, если дополнительно известно, что **И** не содержит тройных связей.

?6. Сколько хиральных атомов углерода содержит вещество **Н**? Обозначьте их звездочкой в его *структурной* формуле.

?7. Предложите способ синтеза исходного соединения **Н** из более доступного альдегида **М** в две стадии. Для удобства неизменяющуюся часть молекулы можете обозначить как **R**.

Задача 4. Безопасность на первом месте

Современный мир трудно представить без автомобилей. Основной способ обезопасить водителя и пассажиров автомобиля в случае аварий – подушки безопасности, разработка которых составляет одну из важных инженерных задач. Её химическая сторона – создание твердых смесей, которые при быстром нагреве выделяют большое количество газов для мгновенного заполнения оболочки подушки безопасности.

Одной научной группой в качестве такой смеси, выделяющей нетоксичные азот, углекислый газ, воду и, при некоторых соотношениях компонентов смеси, кислород, была предложена смесь бромата калия KBrO_3 с комплексным нитратом стронция $[\text{Sr}(\text{CH}_6\text{N}_4\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$. Их взаимодействие ведет к образованию смеси трёх газов и твердого остатка, состоящего из оксида стронция и бромид калия (*реакция 1*). В случае избытка бромата калия качественный состав твердого остатка не меняется, а в газовой смеси образуется также кислород вследствие реакции разложения бромата (*реакция 2*).

?1. Запишите уравнения *реакций 1* и *2*.

?2. Каковы массовые доли веществ в твердой смеси KBrO_3 с $[\text{Sr}(\text{CH}_6\text{N}_4\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$, если при полном протекании *реакций 1* и *2* из 100 г смеси выделилось 6.61 г кислорода?

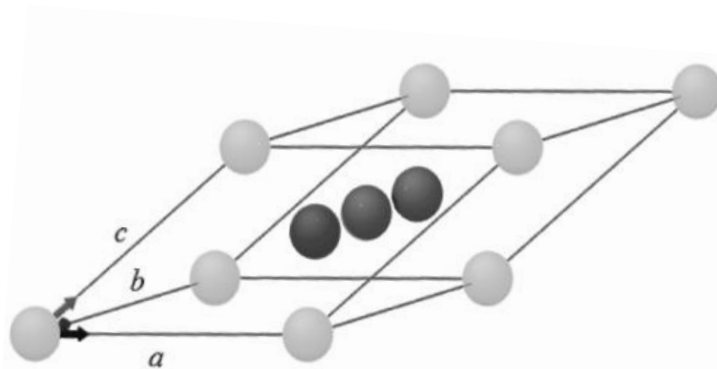
?3. Какая масса смеси из п. 2 понадобится, чтобы сферическая подушка радиусом 25.6 см надулась до давления 1.31 атм при 44°C ? Уравнение Менде-

леева-Клапейрона: $pV = nRT$, где $R = 8.314$ Дж/(моль·К); объем шара радиусом r равен $V = \frac{4}{3} \pi r^3$.

?4. Предложите структуру лиганда $\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}$, если по данным ЯМР и ИК спектроскопии он содержит связь $\text{C}=\text{O}$ и два типа атомов водорода.

В большинстве подушек безопасности используют термическое разложение бинарного вещества **X**, являющегося средней солью.

Плотность вещества **X** равна 1.80 г/см³. На рисунке ниже приведена элементарная ячейка кристаллической решетки **X**, где темно-серые атомы находятся полностью внутри неё. Параметры ячейки: $a = b = c = 5.544$ Å (Å – Ангстрем, $1 \text{ Å} = 10^{-10}$ м), угол между сторонами a и b равен 38.758° , а угол между стороной c и высотой параллелепипеда, проведенной к плоскости ab , равен 55.752° .



?5. Определите вещество **X** и напишите его название. Нарисуйте структурную формулу аниона вещества **X**. Площадь параллелограмма со сторонами a и b с углом α между ними равна $S = ab \sin \alpha$.

?6. Реакция разложения вещества **X**, протекающая в пиропатроне подушки безопасности, может считаться необратимой: её константа равновесия (в записи $1\text{X} \rightarrow \dots$) равна $1.1 \cdot 10^{16}$ при температуре инициации разложения. Определите температуру, до которой нагревается **X** в пиропатроне. Стандартные энтропии вещества **X**, твердого и газообразного продуктов разложения равны 70.5 , 51.5 и 191.5 Дж/(моль·К), соответственно, стандартная энтальпия образования **X** составляет 21.3 кДж/моль. Температурная зависимость константы равновесия:

$\ln K_p = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$, где ΔH° и ΔS° – стандартные изменения энтальпии и энтропии реакции.

11 класс

Задача 1. Неорганическая скрепка

Соли **A** и **B**, имеющие одинаковый качественный состав, получают взаимодействием двух бесцветных газов **V₁** и **V₂** с запахом. Обе соли неустойчивы на воздухе, но кислую соль **B** удается хранить в запаянных стеклянных ампулах, тогда как **A** используется в виде растворов.

Для получения соли **B** газы **V₁** и **V₂** пропускают в эфир при 0°C, при этом масса поглощенного газа **V₂** в 2 раза больше массы газа **V₁**.

?1. Приведите два примера *окрашенных* и *имеющих запах* газов.

?2. Приведите два примера *бесцветных* газов *без запаха*.

?3. Определите, о каких веществах **A**, **B**, **V₁**, **V₂** идёт речь. Ответ подтвердите расчетом. Запишите уравнения реакций получения **A** и **B**.

?4. Как вы думаете, существуют ли другие соли, имеющие такой же качественный состав, как и **A** и **B**? Если нет – объясните, если да – приведите пример, выделив в формуле катион и анион.

Другие соли катиона, содержащегося в веществе **A**, получают по реакции водного раствора **A** с растворами солей катионов, осаждающихся анионом соли **A**.

?5. Напишите уравнение реакции, которое позволяет по такому принципу получить фторид катиона соли **A**.

Этот же подход используют для получения соли **X** по следующей методике.

К 35.00 г соли **C** при перемешивании добавляют 20.14 г 85% раствора кислоты **D** (плотность раствора 1.689 г/мл, концентрация – 14.65 моль/л). Когда реакция завершится, о чём свидетельствует прекращение выделения газа **E** объемом 2.935 л при н.у., всю реакционную массу сушат при 150°C, затем выдерживают при 550°C в течение 12 ч. После охлаждения полученные серые кристаллы трёхэлементного вещества **F**, которое является единственным твердым продуктом реакции, перетирают в мелкий порошок, растворяют в дистиллированной воде и добавляют к раствору **F** небольшой избыток свежеприготовленного раствора **A**. Выделившийся черный осадок **G** отфильтровывают. Вещество **X** выделяют из фильтрата в виде белых кристаллов путем добавления метанола.

Теоретический выход полученного таким образом кристаллогидрата X составляет 23.94 г.

?6. Определите формулы веществ C, D, E, F, G, X и кристаллогидрата X. Ответ подтвердите расчётом.

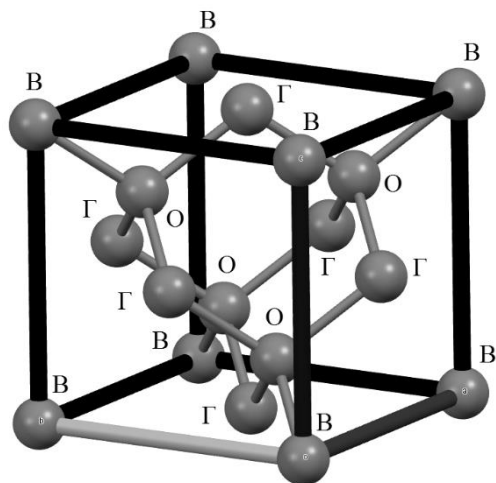
?7. Напишите уравнение реакции:

а) получения вещества F из C и D; б) получения вещества X из A и F.

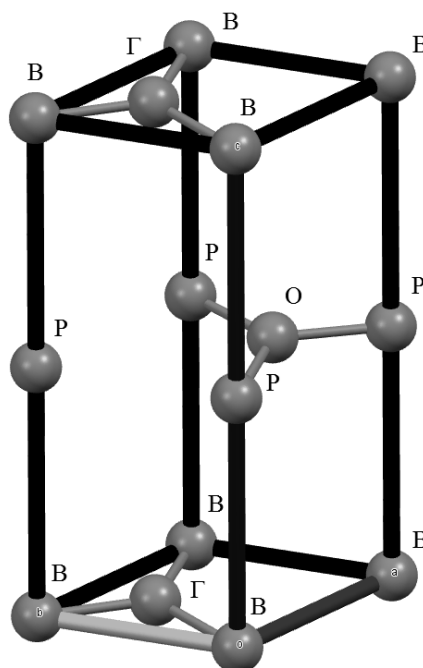
?8. Изобразите структурную формулу аниона соли X.

Задача 2. Интересные кристаллы

Углерод может существовать в нескольких аллотропных модификациях, примерами которых являются алмаз и графит. Ниже приведены их элементарные ячейки – минимальные «строительные блоки» кристалла, параллельным переносом которых по трем направлениям можно построить весь кристалл. Буквой O обозначены атомы, находящиеся внутри ячейки, Г – на грани, P – на ребре и B – в вершине элементарной ячейки.



алмаз



графит

?1. Каковы гибридизации атомов углерода в структурах алмаза и графита?

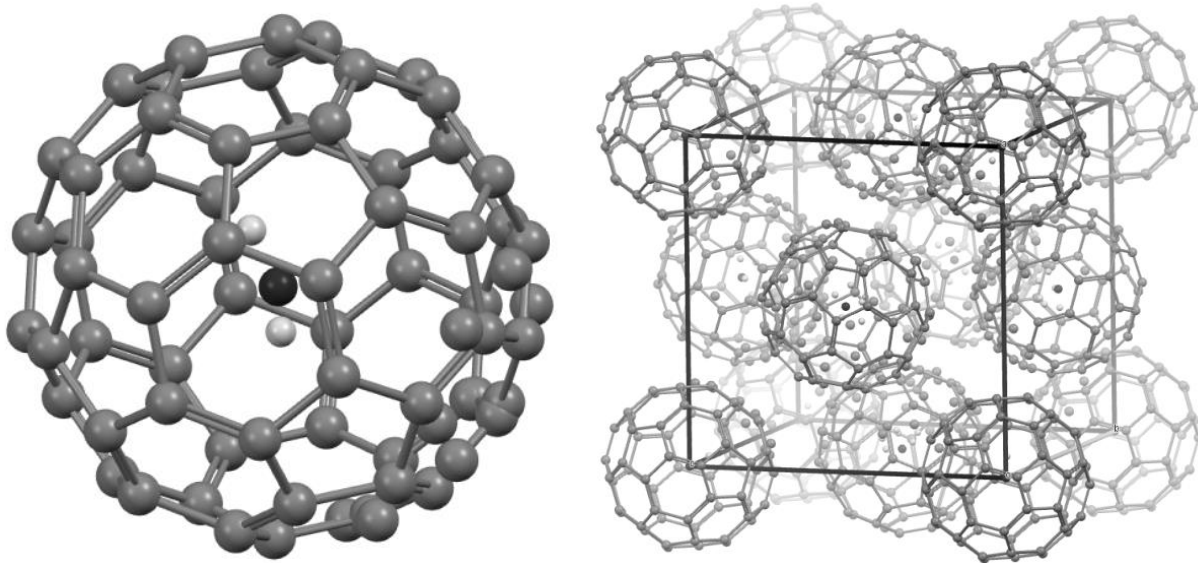
?2. Сколько атомов приходится на элементарную ячейку в упомянутых выше модификациях углерода? Следует учесть, что некоторые атомы принадлежат сразу нескольким ячейкам.

?3. Приведите по два важных свойства алмаза и графита и по две области их применения, которые обусловлены этими свойствами.

Бинарное соединение **X**, образованное соседями углерода по таблице Менделеева, имеет модификации, которые близки по структурам к алмазу и графиту. При высокотемпературном разложении графитоподобной модификации вещества **X** водой образуется оксид **A**, окрашивающий пламя в зеленый цвет, а также соединение **B**, являющееся слабым основанием. При сгорании **B** образуются вещества, являющиеся основными компонентами атмосферы и гидросферы.

?4. Определите вещества **X**, **A** и **B**. Напишите уравнения двух упомянутых реакций.

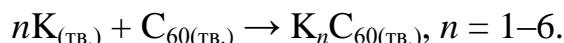
Другой аллотропной модификацией углерода являются фуллерены – выпуклые замкнутые многогранники с атомами углерода в вершинах. Фуллерены могут образовывать соединения-включения двух типов – когда «гость» находится либо внутри молекулы фуллерена, либо в пустотах между молекулами. Примером соединения первого типа является $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$ (структура и элементарная ячейка представлены ниже), когда внутри молекулы фуллерена C_{60} находится одна молекула воды. Получившиеся фрагменты соединения $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$ располагаются в узлах кубической гранецентрированной решетки – во всех вершинах куба и в центрах всех его граней.



?5. Сколько атомов углерода и сколько молекул воды приходится на одну элементарную ячейку такого соединения?

?6. Рассчитайте радиус одной молекулы соединения $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$ и его плотность, если длина ребра элементарной ячейки составляет 14.07 \AA (\AA – Ангстрем, $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$). Примите во внимание, что молекулы фуллерена имеют форму идеальной сферы, а также то, что молекулы в центрах граней расположены вплотную к молекулам в вершинах куба. Число Авогадро $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$.

При реакции фуллеренов со щелочными металлами могут быть получены другие соединения-включения – фуллериды металлов, например:



Тепловой эффект таких реакций измерен экспериментально и при $n = 6$ составляет $\Delta H_p = -979.1 \text{ кДж/моль}$.

?7. Может ли ион калия быть расположен в октаэдрической полости в центре элементарной ячейки фуллерена (то есть в полости, образованной шестью молекулами в центрах граней куба)? Ответ подтвердите расчетом. Считайте, что размер аниона C_{60}^{x-} равен размеру молекулы $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$, а параметры кристаллической решетки совпадают с таковыми для соединения $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$. Радиус иона калия составляет 1.33 \AA .

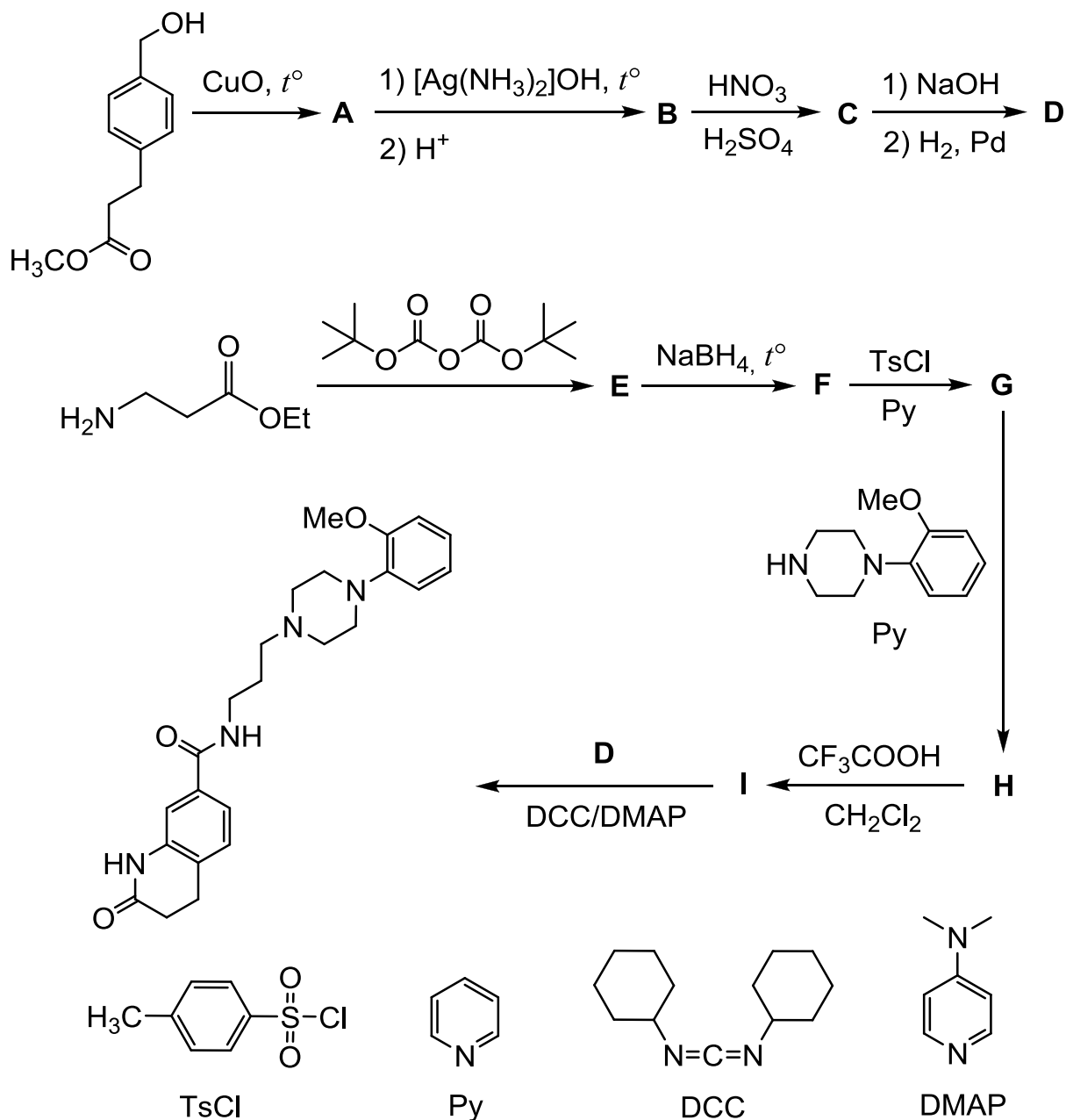
?8. Рассчитайте энтальпии образования веществ $\text{C}_{60(\text{ТВ.})}$ и $\text{K}_6\text{C}_{60(\text{ТВ.})}$ из простых веществ (калия и графита), если известны энтальпии сгорания графита $\Delta H_{\text{сгор.}}(\text{C}_{(\text{гр.})}) = -393.51 \text{ кДж/моль}$ и фуллерена $\Delta H_{\text{сгор.}}(\text{C}_{60(\text{ТВ.})}) = -25888.7 \text{ кДж/моль}$.

Задача 3. Медицина 21 века

Фармацевтическая индустрия есть искусство превращать миллиграммы в миллиарды.

Герхард Кохер

Современный мир трудно представить без лекарств синтетического происхождения. Синтез качественных лекарственных средств, влияние которых на человеческий организм будет эффективным и безопасным, является важной областью науки и технологии. При лечении шизофрении и родственных психозов, таких как острый маниакальный психоз, биполярное расстройство, аутистическое расстройство и депрессия, применяются производные хинолина. Ниже представлена схема синтеза одного из лекарственных препаратов на его основе.



?1. Нарисуйте структурные формулы веществ **A-I**, если известно, что масса углерода в соединении **F** вдвое больше массы кислорода, а **D** – бициклическое соединение.

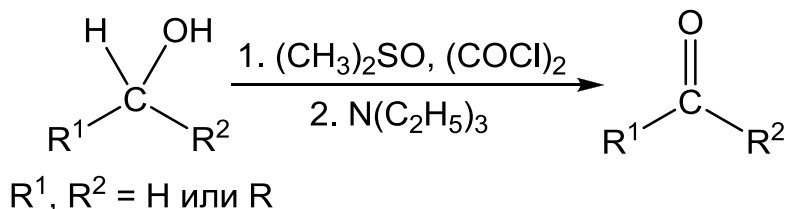
?2. Какой цвет имеет соединение **D**, если оно поглощает свет в синеволетовой области спектра?

?3. На последней стадии дициклогексилкарбодиимид (DCC) превращается в осадок четырехэлементного вещества. Приведите его структурную формулу.

?4. В приведенном синтезе в качестве оснований использованы пиридин (Py) и N,N-диметиламинопиридин (DMAP). Нарисуйте структурные формулы катионов, образующихся при их однократном протонировании. Предскажите, какое основание более сильное и почему.

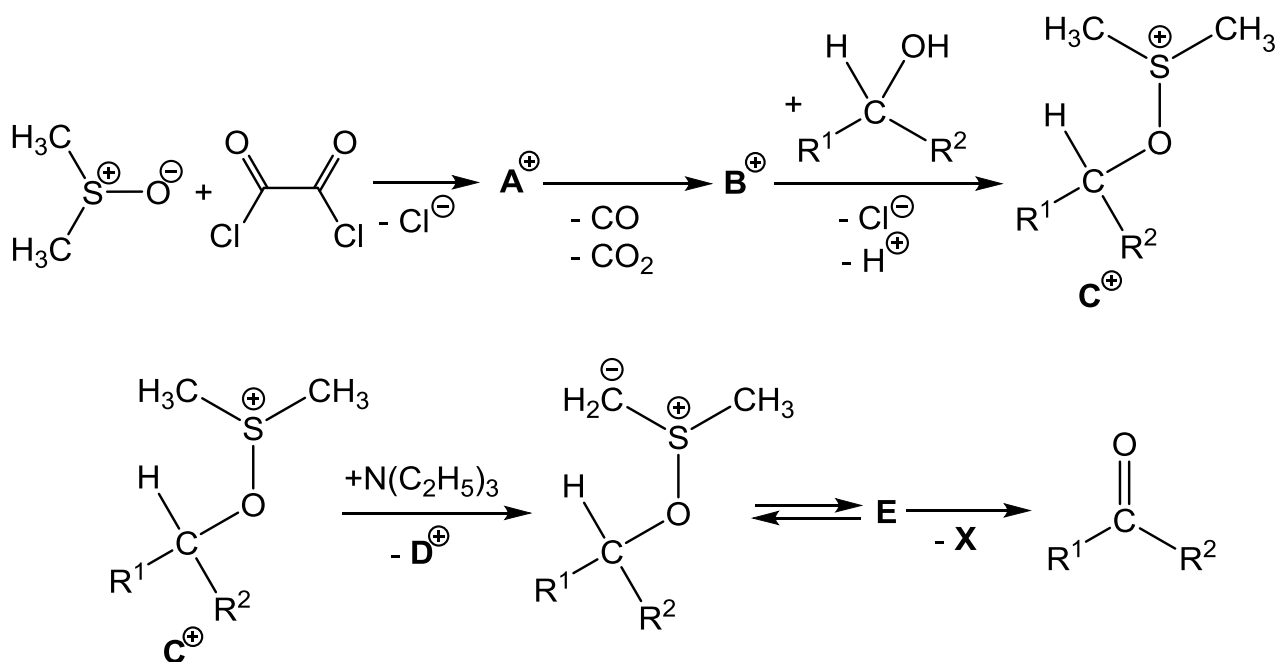
Задача 4. Реакция Сверна

Реакция Сверна – окисление спиртов до альдегидов или кетонов диметилсульфоксидом, активируемым оксалилхлоридом, с последующей обработкой органическим основанием (например, триэтиламино).



?1. Приведите пример спирта, который *a)* не вступает в реакцию Сверна согласно этой схеме, *б)* по реакции Сверна образует один из самых часто используемых растворителей. Для обоих спиртов нарисуйте *структурные* формулы.

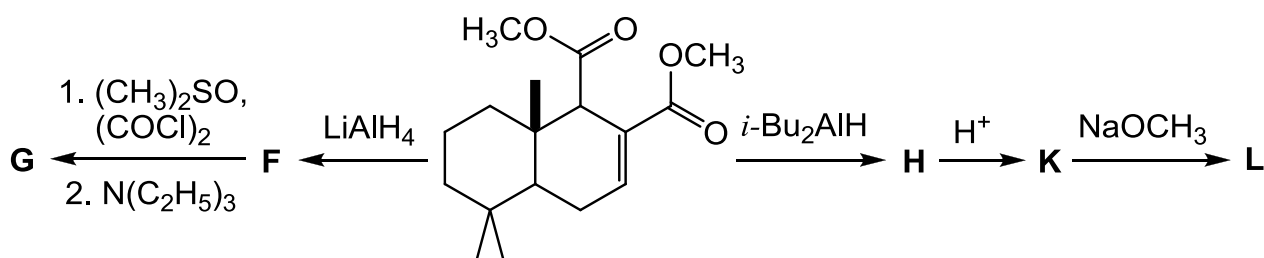
Рассмотрим механизм реакции Сверна. Вещества, указанные со знаком «-», являются продуктами соответствующих стадий (кроме основного продукта).



?2. Дополните механизм реакции Сверна: нарисуйте *структурные* формулы катионов A^+ , B^+ , D^+ , промежуточного интермедиата E (содержащего одновременно катионный и анионный центры в молекуле) и побочного продукта X . Учитывайте, что все коэффициенты и заряды на схеме указаны верно.

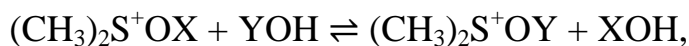
?3. Запишите суммарное уравнение реакции Сверна с коэффициентами (для спирта $R^1R^2CH(OH)$).

Реакция Сверна и альтернативные пути окисления-восстановления используются в полном синтезе трёх изомерных природных соединений: полигодиала (**G**), дрименина (**K**) и изодрименина (**L**). Последние два вещества отличаются только положением кратной связи и содержат по 3 цикла в молекуле. Диизобутилалюминийгидрид ($i-Bu_2AlH$) в этом синтезе восстанавливает только наиболее реакционноспособную карбоксильную группу при кратной связи.



?4. Нарисуйте *структурные* формулы веществ **H**, **F**, полигодиала **G**, дрименина **K** и изодрименина **L**.

При окислении по Сверну смеси двух спиртов до добавления триэтиламина в растворе устанавливается равновесие:



где X, Y – углеводородные фрагменты двух спиртов XOH и YOH. При обработке триэтиламино катионы $(CH_3)_2S^+OX$ и $(CH_3)_2S^+OY$ количественно превращаются в альдегид (или кетон).

В случае, когда XOH – бензиловый спирт, а YOH – 1-фенилэтанол, константа упомянутого равновесия в реакционной смеси при стандартных условиях равна 0.69.

?5. Нарисуйте *структурные* формулы карбонильных соединений, которые будут присутствовать в этой смеси после обработки триэтиламино.

?6. В раствор 1 моль $(CH_3)_2SO$ добавили 1 моль бензинового спирта. Какое количество 1-фенилэтанола необходимо добавить, чтобы количества полученных карбонильных соединений после взаимодействия с $N(C_2H_5)_3$ были одинаковыми?

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]					