

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

2022-2023 учебный год

Казань – 2023

Содержание:

8 класс.....	1
9 класс.....	6
10 класс.....	11
11 класс.....	16

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**.

Успехов!

Серов Н.Ю., Курамшин Б.К., Кузнецов Д.Р.

8 класс

Задача 1. Основной ацетат алюминия

В медицине в качестве антисептика и вяжущего средства иногда применяют так называемую жидкость Бурова – раствор «основного ацетата алюминия». В расчетах примем, что растворенным веществом является гидроксиацетат состава $\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

В лаборатории жидкость Бурова можно получить растворением гидроксида алюминия в уксусной кислоте (CH_3COOH) (*реакция 1*). Интересно, что в этой реакции фактически невозможно получить среднюю соль. Сам гидроксид алюминия рекомендуют приготавливать смешением с мелом раствора алюмокалиевых квасцов (*реакция 2*) либо раствора сульфата алюминия (*реакция 3*). В последних двух реакциях из смеси выделяется газ без цвета и запаха с плотностью по воздуху 1,52 и образуется малорастворимая соль, а в *реакции 2* одна растворимая соль остается в водной среде. Осадок малорастворимой соли, получаемый при проведении *реакции 1* отделяется фильтрованием.

?1. Запишите уравнение *реакций 1-3*. Выпишите отдельно формулы мела, алюмокалиевых квасцов, сульфата алюминия.

Допустимыми считаются массовые доли $\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в растворе в диапазоне от 7,6 до 9,2%, причем это регулируется добавкой воды после проведения всех реакций. Согласно методике, для приготовления жидкости Бурова используются строго необходимые по уравнениям реакций количества мела и уксусной кислоты.

?2. Рассчитайте, какую массу мела и какой объём 30%-й уксусной кислоты (плотность 1,04 г/см³) необходимо взять для полного превращения 100 г сульфата алюминия в основной ацетат? Сколько мл воды необходимо использовать (суммарно для приготовления раствора сульфата алюминия и добавки после всех реакций), чтобы жидкость Бурова была допустимой концентрации? Приведите верхнюю и нижнюю границу.

?3. В действительности сульфат алюминия существует в виде кристаллогидрата $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Какие массы кристаллогидрата, мела, 30% уксусной кислоты и воды необходимы для получения 1,00 л жидкости Бурова плотностью 1,042 г/мл и массовой долей основного ацетата алюминия 8,0%?

Состав жидкости Бурова описывается вышеупомянутой формулой лишь очень приблизительно: на самом деле, в растворе ацетата алюминия присутствует целый ряд катионов, например, частицы следующего состава: $\text{AlC}_2\text{H}_{12}\text{O}_7$,

$\text{Al}_2\text{C}_2\text{H}_{17}\text{O}_{10}$, $\text{Al}_2\text{C}_4\text{H}_{19}\text{O}_{11}$. В формулах катионов опущены заряды. Все эти катионы содержат, кроме Al^{3+} только ацетат-ионы, молекулы воды и гидроксид-ионы, соединенные с атомами алюминия.

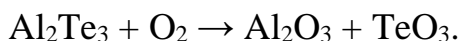
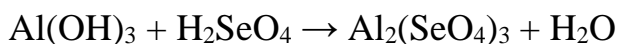
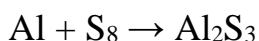
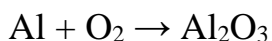
?4. Установите заряд каждого упомянутого катиона.

?5. При кипячении раствора ацетата алюминия образуется соль состава $[\text{Al}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3](\text{CH}_3\text{COO})$. Запишите уравнение реакции ее образования из жидкости Бурова (считая, что в ней присутствует $\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2$, а другими участниками или продуктами реакции могут быть только вода и уксусная кислота).

Задача 2. Великий уравнитель

Химические реакции протекают в соответствии с законом сохранения массы: масса реагентов равна массе образовавшихся продуктов. Это означает, что суммарное количество атомов каждого элемента слева и справа (в реагентах и в продуктах) одинаково. Для выполнения этого требования в реакциях расставляют коэффициенты (уравнивают), например: $2\text{C}_2\text{H}_6 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$.

?1. Расставьте коэффициенты в данных химических реакциях, чтобы уравнять их и соблюсти закон сохранения массы:



?2. Некоторые реакции можно уравнивать несколькими способами, что связано со сложностью протекающих процессов. Одна из таких реакций – взаимодействие перекиси водорода (H_2O_2) с перманганатом калия (KMnO_4) в водном растворе. Один из способов ее уравнивать представлен ниже:



а) Предложите ещё два способа уравнивать эту реакцию целыми коэффициентами, оставив теми же реагенты и продукты. Не забудьте, что коэффициенты должны быть несократимы (их НОД = 1).

б) Может ли при тех же требованиях (целые несократимые коэффициенты и те же реагенты и продукты) коэффициент при KMnO_4 быть равным 1? Если да – приведите пример такого уравнения с коэффициентами, если нет – докажите.

в) Может ли при тех же требованиях (целые несократимые коэффициенты и те же реагенты и продукты) коэффициент при H_2O_2 быть равным 1? Если да – приведите пример такого уравнения с коэффициентами, если нет – докажите.

?3. Некоторые реакции могут быть записаны несколькими способами не в силу математических причин, а в силу образования продукта переменного состава. Примером такой реакции может служить взаимодействие раствора нитрата цинка с раствором карбоната натрия.

а) запишите уравнение описанной реакции, если образуется осадок средней соли;

б) запишите уравнение описанной реакции, если образуется осадок основной соли, в которой атомов цинка и гидроксид-ионов равное количество (при этом в реакции газов не выделяется);

в) запишите уравнение описанной реакции, если образуется осадок основной соли, в которой гидроксид-ионов в 3 раза меньше, чем карбонат-ионов (при этом в реакции газов не выделяется).

Задача 3. Растворение металлов в азотной кислоте

Хорошо известно, что многие металлы способны растворяться в азотной кислоте. При этом, как правило, образуются нитраты соответствующих металлов, а продукт восстановления азотной кислоты зависит от активности металла, концентрации азотной кислоты и температуры. Ниже приведены некоторые сведения о растворении металлов M_1 - M_4 в азотной кислоте.

При взаимодействии металла M_1 с концентрированной азотной кислотой образуется голубой раствор и выделяется газ A_1 с относительной плотностью по водороду 23. Растворение металла M_2 в разбавленной горячей азотной кислоте сопровождается выделением газа A_2 , 1 л которого при н.у. (нормальных условиях) весит 1,34 г. Внесение металла M_3 в разбавленную азотную кислоту приводит к выделению газа A_3 , содержащего 36,35% кислорода (по массе). При реакции металла M_4 с очень разбавленной азотной кислотой не выделяется никакого газа, а в растворе помимо нитрата металла образуется еще одна соль A_4 , содержащая 35,00% азота по массе.

?1. Установите формулы веществ A_1 - A_4 . Ответ подтвердите расчетом.

?2. Определите металлы M_1 - M_4 , если известно, что массовые доли металлов в получающихся при их растворении нитратах составляют 33,88%, 23,09%, 16,39% и 34,52% соответственно. Дополнительно известно, что валентности трех металлов в образующихся нитратах одинаковы, а валентность четвертого отличается на единицу. Не забудьте подтвердить свой ответ расчетом.

Однако не всегда при растворении металлов в азотной кислоте образуются нитраты металлов. Так, например, при взаимодействии металла M_5 с концентри-

рованной азотной кислотой образуется соединение A_5 , содержащее 21,23% кислорода по массе и не содержащее азота. Кроме того, в этой реакции выделяется уже известный нам газ A_1 .

?3. Установите формулу вещества A_5 и определите металл M_5 . Ответ подтвердите расчетом.

?4. Приведите уравнения растворения металлов M_1 – M_5 в азотной кислоте, расставив коэффициенты методом электронного баланса.

Задача 4. Физика на службе химии и химия на службе физики

Никита, любивший химию, и Володя, любивший физику, решили установить состав стабильного на воздухе металла M . Никита нашёл у себя раствор соляной кислоты и газовую бюретку (для измерения объёма газа).

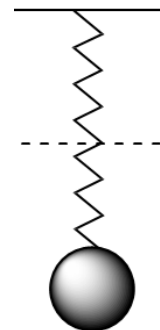
– Как же мы без весов воспользуемся всем этим? – расстроился Володя. И достал то, с помощью чего планировал обойти недостаток оборудования: штангенциркуль, растяжимую пружину, линейку со штативом и зажимами и секундомер.

– Мы с тобой опять превратили обычную задачу в какую-то Межрегиональную Олимпиаду...

– По химии?

– Не уверен, – вздохнул, смеясь, Никита.

Ребята все же принялись за дело и зафиксировали всю необходимую информацию. Диаметр шарика оказался равным 17,50 мм. При подвешивании на пружину, длина её увеличилась на 8,40 см. Затем шарик, всё ещё подвешенный на пружине, поместили в раствор соляной кислоты (плотность которого, как выяснил Никита предварительно, равна 1020 кг/м^3), при этом растяжение пружины уменьшилось до 6,95 см.



Володя что-то считал, азартно записывая промежуточные результаты. Через некоторое время он разочарованно бросил расчеты:

– То ли я считать разучился, то ли металл наш не из тех, чью плотность я помню из школьного задачника по физике.

Пока Володя считал, металл постепенно растворялся в кислоте, выделяя газ, заполняющий газовую бюретку, а удлинение пружины всё уменьшалось, приподнимая кусочек металла.

Никита, выключив секундомер, принялся тоже записывать, комментируя:

– Пока ты считал, и я кое-что намерил: скорость выделения газообразного водорода при растворении нашего металла составляет $53,02 \text{ мл/мин}$, а скорость

постепенного поднятия шарика на пружинке – 2,63 см/ч. Если ты действительно плотность посчитал, то сейчас мы всё доведем до конца!

?1. Какой из перечисленных приборов ребята использовали для измерения диаметра шарика, а какой – для измерения удлинения пружины?

?2. По экспериментальным данным, полученным ребятами, рассчитайте плотность металла **М** и коэффициент жесткости пружины k (в Н/м). Приведите пример одного металла тяжелее металла **М** и одного металла легче металла **М**.

?3. Рассчитайте скорость растворения металла (в граммах в минуту, г/мин). Считайте, что газ моментально покидает раствор и поверхность металла благодаря интенсивному перемешиванию раствора Никитой, а потому не участвует в балансе сил в системе. Изменением концентрации и, соответственно, плотности соляной кислоты в ходе эксперимента пренебречь.

?4. Определите скорость выделения водорода (в моль/мин), если молярный объём газов в условиях эксперимента составляет 23,54 л/моль.

?5. Что за металл исследовали Володя с Никитой? Ответ обоснуйте расчетом.

Учитель застал Володю с Никитой за завершением расчетов и подведением итогов. Заметив их нескрываемую радость, учитель, смеясь, указал на дно сосуда, в котором все еще находился подвешенный кусочек металла.

– Кажется, ваш металл можно было установить и одним лишь этим наблюдением! – отметил учитель.

?6. Что и почему обнаружили ребята на дне?

Дополнительная информация:

$$\text{Объем сферы } V_{\text{сф.}} = \frac{4}{3}\pi r^3$$

$$\text{Ускорение свободного падения } g = 9,81 \text{ м/с}^2$$

9 класс

Задача 1. Получение комплексов

Раствор комплексного соединения K_1 синего цвета может быть получен взаимодействием зеленого раствора соли A_1 (представляющей собой сульфат с содержанием металла M_1 37,93% по массе) с концентрированным раствором аммиака. Координационное соединение K_2 образуется в результате сливания растворов соли A_2 (сульфат металла M_2) и цианида калия. Взаимодействием растворов комплексов K_1 и K_2 могут быть получены сиреневые кристаллы координационного соединения K_3 .

Металлы M_1 и M_2 при определенных условиях могут реагировать с угарным газом, образуя комплексы K_4 и K_5 , причем содержание кислорода в них составляет 37,48% и 40,84% по массе соответственно.

?1. Определите металлы M_1 и M_2 , установите формулы солей A_1 и A_2 , а также комплексов K_1 - K_5 . Формулы координационных соединений подтвердите расчетом. Дополнительно известно, что содержание металла M_1 в комплексе K_1 составляет 30,12%; соль A_2 в твердом виде имеет бледно-зеленую окраску, а содержание металла M_2 в комплексах K_2 и K_3 составляет 15,16% и 10,46% по массе соответственно.

Комплексное соединение K_6 образуется при растворении металла M_3 в растворе цианида натрия в присутствии кислорода. При термическом разложении комплекса K_6 образуется газ A_3 , который относят к «псевдогалогенам». Если подействовать металлом M_4 на комплекс K_6 , то получается координационное соединение K_7 . Металл M_4 может растворяться в растворе гидроксида натрия с образованием комплекса K_8 .

?2. Определите металлы M_3 и M_4 , установите формулу газа A_3 и комплексов K_6 - K_8 . Формулы координационных соединений K_6 и K_8 подтвердите расчетом, если дополнительно известно, что содержание металла M_3 в комплексе K_6 составляет 72,42%, а содержание металла M_4 в комплексе K_8 – 36,45% по массе.

?3. Приведите уравнения упомянутых в условии задачи реакций образования комплексов K_6 и K_8 , а также термического разложения K_6 .

Задача 2. Друзья и соседи

Юным химикам Ильдару и Айдару учитель выдал похожие задачи о металлах X и Y , являющихся соседями по подгруппе в таблице Менделеева.

Задача Ильдара:

«В результате экспериментов по окислению галогенами порций по 3,000 г металла **X** были получены следующие порции продуктов.

галоген	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
масса продуктов, г	7,558	9,136	16,887	22,442
состав продуктов	смесь X ₁ и X ₂	X ₃	X ₄	смесь X ₅ и X ₆

Определить металл и продукты его взаимодействия с галогенами.»

Задача Айдара:

«В результате экспериментов по окислению галогенами порций по 2,000 г металла **Y** были получены следующие порции продуктов.

галоген	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
масса продуктов, г	4,376	5,695	8,662	9,498
состав продуктов	Y ₁	Y ₂	Y ₃	смесь Y ₄ и Y ₅

Определить металл и продукты его взаимодействия с галогенами.»

Несмотря на то, что задача Айдара чуть короче, Ильдар справился с задачей быстрее.

?1. Определите металлы **X** и **Y** и продукты их окисления **X**₁–**X**₆, **Y**₁–**Y**₅. Ответ проиллюстрируйте расчетом.

?2. Кратко объясните, почему Ильдар справился с задачей быстрее (разницей в их скорости и способностях это не обусловлено).

?3. Рассчитайте массы **X**₅ и **X**₆ в смеси, описанной в задаче Ильдара.

Чтобы любивший похвастаться Ильдар не мешал Айдару дорешивать задачу, учитель дал ему дополнительный вопрос:

«Крепким щелочным раствором гипохлорита натрия **X**₅ и **X**₆ окисляются с образованием одинаковых продуктов. Иод в продуктах имеет степень окисления +5, а металл **X** – высшую степень окисления. Запишите уравнения обеих реакций.»

?4. Помогите Ильдару верно записать обе реакции и расставить коэффициенты.

Когда оба друга справились со своими задачами, учитель за оставшееся время попросил решить их вместе еще одну задачу о смеси тех же металлов **X** и **Y**, в которой мы скрыли от вас одно численное значение:

«Высокотемпературное окисление кислородом 10,00 г смеси **X** и **Y** дало ... г смеси их оксидов. Определите массы **X** и **Y** в исходной смеси.»

Сначала мальчики не могли определиться с тем, какие именно оксиды образуются в реакциях. Айдар точно помнил, что **X** окисляется до оксида в той же

степени окисления, что и в X_3 , но не мог определиться, окисляется ли Y до такой же степени окисления или до высшей. Посмотрев еще раз на свои записи и на данные задачи, он понял, что масса полученной смеси однозначно говорит в пользу окисления Y до высшего оксида.

?5. Какой могла быть масса полученной смеси оксидов? Ответ дайте в виде диапазона значений.

Ильдар в это же время так и не сообразил, какие оксиды образуются в этих реакциях, а потому быстро подглядел формулы оксидов у Айдара и переписал их к себе. Переписывая, однако, он ошибся и перепутал местами металлы в формулах оксидов. Дело оставалось за малым, и оба товарища быстро решили задачу (каждый – для своих формул оксидов).

Каково же было удивление учителя, когда он, просматривая их решения, увидел одинаковый итоговый ответ!

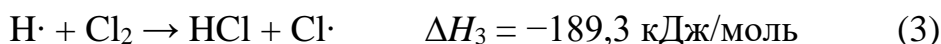
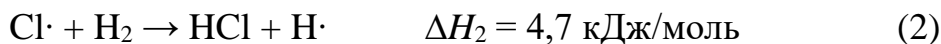
?6. Какая масса смеси была указана в задаче?

Задача 3. Скованные одной цепью

Водород взаимодействует с хлором на свету с образованием хлороводорода. Эта реакция является важной модельной реакцией, так как хорошо показывает принцип работы цепных процессов. Реакция начинается с диссоциации хлора на атомы на свету:

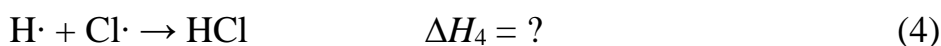


Образующиеся активные атомы хлора запускают цепной процесс: из молекулы водорода генерируется атом водорода (и молекула продукта – HCl), а из атома водорода регенерируется атом хлора, который может участвовать в этом цикле из двух реакций вновь.



Таким образом 1 фотон света, вызвавший диссоциацию 1 молекулы хлора на первой стадии на 2 атома хлора, вызывает образование большого количества молекул HCl , так как каждый атом хлора за цикл из двух стадий способен воспроизводить себя многократно. Среднее количество таких циклов, которое вызывает каждый образовавшийся на первой стадии атом хлора, называется длиной цепи цепного процесса.

Цепной процесс имел бы бесконечную длину цепи, если бы не процессы, вызывающие гибель активных частиц – атомов водорода и хлора:



?1. Вычислите энтальпию реакции ΔH_4 и энтальпию реакции $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$.

?2. Активность протекания процесса определяется легкостью диссоциации галогена на атомы, прочностью молекулы водорода и устойчивостью образующихся молекул продукта. Количественно всё это можно охарактеризовать энергиями связи (то есть энтальпиями разрыва ковалентной связи). Рассчитайте энергии связей в молекулах H_2 , Cl_2 и HCl .

?3. Реакция водорода с каким галогеном протекает наиболее тяжело? С каким фактором это связано?

?4. Реакция водорода с каким галогеном протекает наиболее активно? С каким фактором это связано?

В некотором эксперименте сосуд, содержащий водород и хлор, был облучен так, что смесь поглотила в виде света 0,200 Дж энергии. Средняя энергия каждого фотона составляла 6,2 эВ.

?5. Считая, что каждый поглощенный фотон вызывает распад 1 молекулы хлора, а каждый образовавшийся атом хлора вступает в реакцию (4) с вероятностью 0,05%, а кроме нее вступает только в реакцию (2), определите:

- число образовавшихся в сосуде после облучения атомов хлора;
- длину цепи произошедшей цепной реакции;
- массу образовавшегося HCl .

Дополнительная информация:

$$1 \text{ эВ} = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$$

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$$

Задача 4. – Красиво? – Si!

Кремний и кислород – самые распространенные в земной коре элементы, образующие большое количество устойчивых соединений. Накопленный опыт показывает, что при нормальных условиях все оксиды кремния, силикаты и другие соединения, содержащие связи Si–O, построены по очень простым принципам:

- кремний образует 4 одинарные связи кремний-кислород;
- между парой атомов кремния обычно образуется не более 1 мостикового атома кислорода.

Такое единообразие, казалось бы, должно сильно ограничивать химию кремния, однако, как показывает практика, богатство и разнообразие структур со связями кремний-кислород поражает воображение: даже обычный раствор сили-

ката натрия или калия содержит в действительности несколько десятков различных анионов! Все они подчиняются двум указанными принципам и содержат либо мостиковые, либо концевые атомы кислорода.

Для удобства далее будем записывать не сами анионы, а нейтральные молекулы соответствующих им кислот.

?1. Простейший анион, присутствующий в растворах силикатов – это SiO_4^{4-} . Изобразите структурную формулу соответствующей ему кислоты H_4SiO_4 . Какую форму имеет этот анион?

?2. Заполните пропуски в таблице с информацией о структуре молекул кислот, соответствующих некоторым анионам, присутствующим в растворах силикатов:

№	Молекула	Число мостиковых атомов кислорода	Число концевых атомов кислорода
1	$\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$	1	...
2	$\text{H}_8\text{Si}_3\text{O}_{10}$...	8
3	...	3	6
4	...	3	10
5	$\text{H}_8\text{Si}_4\text{O}_{12}$
6	$\text{H}_... \text{Si}_4\text{O}...$	6	...
7	$\text{H}_{10}\text{Si}_5\text{O}...$
8	$\text{H}_... \text{Si}_... \text{O}_{20}$...	8

?3. Молекулы №1, 2 и 4 образуют один гомологический ряд, то есть ряд молекул, каждый следующий член которого отличается от предыдущего на определенный и постоянный структурный фрагмент. Определите молекулярную и структурную формулу следующего члена этого ряда.

?4. В растворе присутствуют два типа молекул, соответствующих молекулярной формуле №5, с различной структурой. Изобразите структурные формулы обоих изомеров.

?5. Молекулы с составом №7 также присутствуют в растворе в виде нескольких изомеров. Во всех них присутствует либо шестичленный, либо восьми-членный цикл из атомов кремния и кислорода. Сколько изомеров состава №7 соответствует этому требованию? Учтите, что они, как и все обсуждаемые в задаче молекулы, не содержат связей кислород-кислород.

?6. В молекуле №6 содержатся только шестичленные циклы (состоящие из 6 атомов). Изобразите её структурную формулу.

?7. В молекуле №8 атомы кремния в пространстве образуют куб. Изобразите структурную формулу этой молекулы.

Задача 1. «Царская водка» и подобные системы

Хорошо известно, что некоторые металлы не растворяются в кислотах, но при этом могут растворяться в смесях кислот. Наиболее известным из таких растворителей является «царская водка», в которой могут быть растворены такие металлы, как золото, платина и палладий. Однако более легкий сосед золота по группе в Периодической системе с «царской водкой» практически не взаимодействует.

?1. Что такое «царская водка»? Почему ее нельзя долго хранить? Ответ поясните уравнениями реакций.

?2. Приведите уравнения растворения золота и платины в «царской водке», расставив коэффициенты методом электронного баланса или методом полуреакций. Объясните, почему серебро очень плохо реагирует с «царской водкой».

В некоторых случаях компонент-окислитель в «царской водке» может быть заменен. Например, в случае золота, платины и палладия подходит насыщение раствора второго компонента «царской водки» газообразным хлором.

?3. Напишите уравнения растворения золота и платины в упомянутом аналоге «царской водки».

Для некоторых металлов компонентом-окислителем может выступать даже кислород воздуха. Это возможно, если в растворе присутствует вещество, образующее с металлом прочные координационные соединения. Так, например, элементы подгруппы меди могут растворяться в растворе цианида натрия на воздухе. А для металлов, хорошо образующих аммиачные комплексы, растворителем может выступать и концентрированный раствор аммиака.

?4. Приведите уравнения растворения меди в растворе цианида натрия, а также в концентрированном аммиаке в присутствии кислорода воздуха.

«Царская водка» растворяет многие малоактивные металлы, но далеко не все: например, ниобий и тантал не растворяются в царской водке. Однако, если заменить один из компонентов «царской водки» на его более легкий аналог, то ниобий и тантал растворяются в такой смеси.

?5. Напишите упомянутые уравнения растворения ниобия и тантала, расставив коэффициенты методом электронного баланса или методом полуреакций. Подсказка: в продуктах реакций ниобий и тантал имеют одинаковую степень окисления, а координационные числа отличаются на единицу.

Некоторые металлы, такие как родий и иридий, практически не взаимодействуют с растворами кислот или их смесей (не считая очень мелкодисперсных порошков металлов). Однако их тоже можно перевести в соединения. Например, иридий можно окислить газообразным хлором при нагревании в присутствии широко распространенного вещества, с которым человек сталкивается практически каждый день.

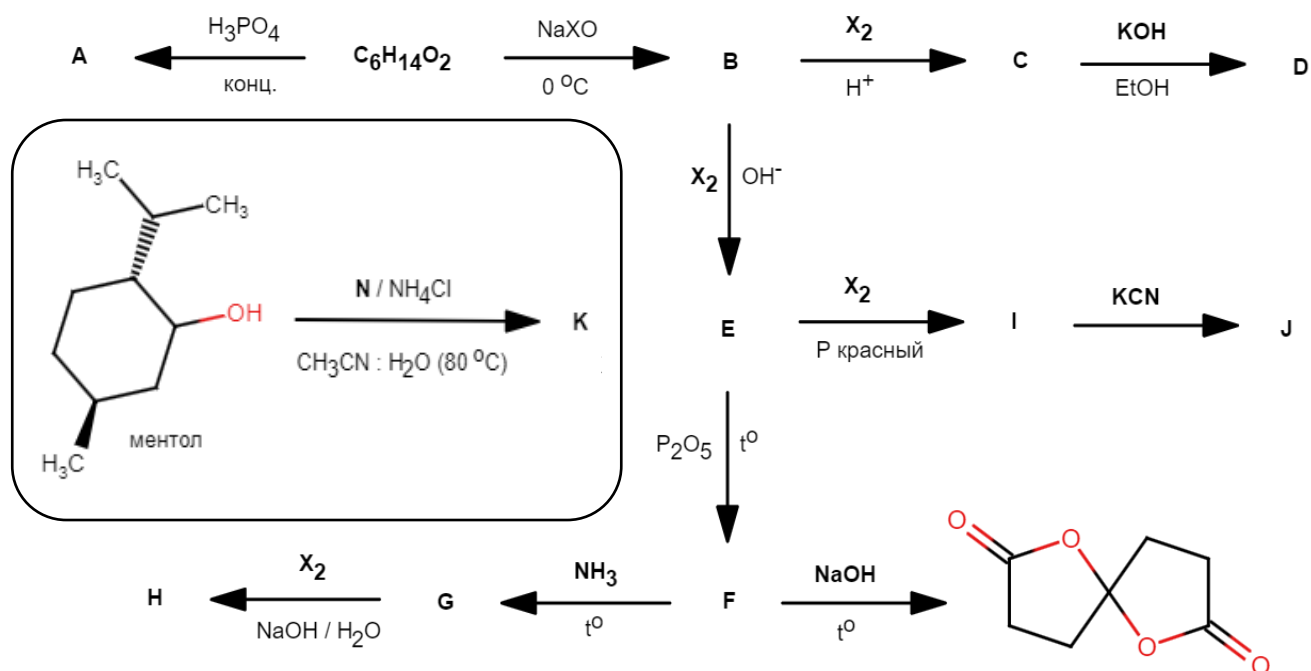
?6. Что это за вещество? Приведите уравнение упомянутой реакции.

Задача 2. Цепочка органическая и не только

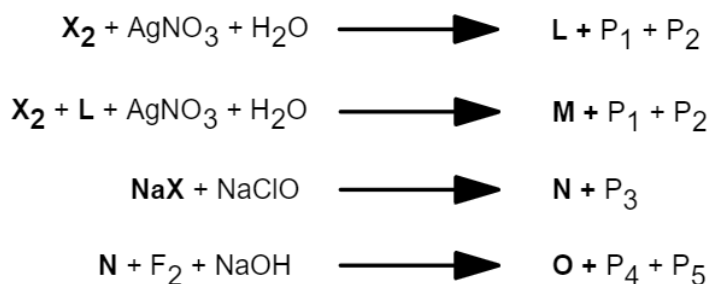
Превращениями элемента X и его соединений чаще всего интересуются при изучении окислительно-восстановительных реакций в школьном курсе химии. Однако соединения X помимо неорганической химии, играют важную роль и в химии органической – они широко применяются в органическом синтезе. Приведем несколько фактов об элементе X:

- при комнатной температуре является жидкостью;
- соединения этого элемента выделяют из морской воды;
- соединение этого элемента применяется в фотографии в качестве фиксажа;
- пары простого вещества, образованного этим элементом, токсичны.

Ниже приведена цепочка превращений с участием соединений элемента X:



Также Вам представлены некоторые превращения и неорганических веществ:



?1. Назовите элемент **X**, расшифруйте все упомянутые в задаче соединения (**A–O**, **P₁–P₅**) и напишите уравнения реакций. Учтите, что:

- соединения **P₂–P₅** не содержат **X**;
- вещество **C** – один из нескольких возможных структурных изомеров, получающихся в данной реакции, который содержит асимметрические центры, но не обладает оптической активностью;
- вещество **D** также не содержит **X** и способно вступать в реакцию Дильса-Альдера с **A** (приведите ее уравнение).

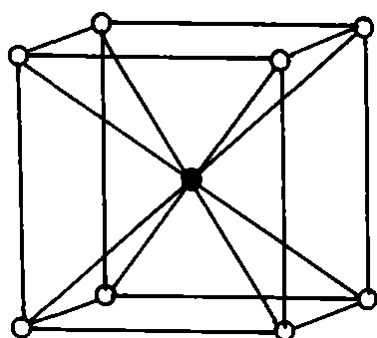
?2. Приведите все структурные изомеры **C**, которые могли образоваться в реакции его получения. Отметьте звездочкой хиральные атомы в их составе.

?3. Приведите уравнение взаимодействия веществ **A** и **H**.

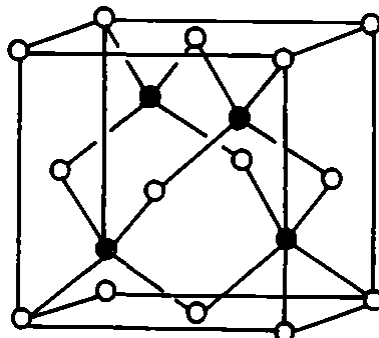
?4. Приведите фамилии ученых, в честь которых названа реакция превращения **E** в **I**.

Задача 3. Непростая кристаллохимия

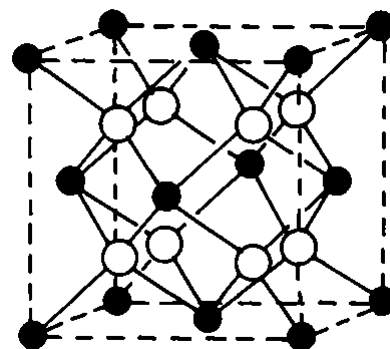
Хорошо известно, что кристаллы являются упорядоченными системами, а их структура может быть охарактеризована элементарной ячейкой, трансляцией которой в трех направлениях можно получить структуру всего кристалла. Ниже приведены несколько элементарных ячеек для бинарных соединений. Черными и светлыми кружочками обозначены атомы разных элементов.



Тип I



Тип II



Тип III

Соединения A_1 - A_3 кристаллизуются в решетке типа I и содержат в своем составе один и то же металл. Водные растворы этих соединений с нитратом серебра дают осадки белого, бледно-желтого и желтого цветов соответственно, причем первый осадок растворим в концентрированном аммиаке, второй растворяется, но гораздо хуже, а третий – не растворяется.

Решетка типа I может встречаться не только в солях, но и в сплавах, например, в бинарных сплавах A_4 и A_5 , в составе которых имеется один общий элемент, а его массовые доли составляют 50,71% и 24,92% соответственно. Другие же два элемента известны человеку с глубокой древности и встречаются в природе в самородном виде.

?1. Определите число атомов каждого элемента (условно обозначив темные атомы как X, а светлые – как Y), приходящихся на элементарную ячейку для каждой приведенной решетки. Учтите, что атомы на гранях принадлежат сразу двум соседним ячейкам, атомы на ребрах – четырем, а атомы в вершинах – восьми.

?2. Установите формулы соединений A_1 - A_3 , если дополнительно известно, что в соединении A_1 массовая доля одного из элементов составляет 78,94%. Свой ответ подтвердите расчетами и уравнениями упомянутых в условии задачи реакций.

?3. Какой состав имеют сплавы A_4 и A_5 ? Ответ подтвердите расчетом.

Решетка типа II хорошо известна по минералу A_6 , при обжиге которого образуется газ A_7 , 1 л которого при температуре 30°C и давлении 95,6 кПа весит 2,43 г. Оставшийся после обжига твердый остаток может быть восстановлен углем, при этом получается простое вещество A_8 , которое широко применяется в качестве покрытий, а в лабораторной практике – в виде гранул, особенно часто вместе с раствором соляной кислоты.

Вещество A_9 в твердом виде также образует решетку типа II, причем один из входящих в состав соединения A_9 элементов образует термически неустойчивый газ A_{10} с массовой долей этого элемента 96,12%.

?4. Определите вещества A_6 - A_8 , ответ подтвердите расчетами и уравнениями реакций. Для чего применяют гранулы A_8 вместе с раствором соляной кислоты?

?5. Каковы формулы веществ A_9 и A_{10} ? Дополнительно известно, что один из элементов в составе A_9 называли «экаалюминием».

Решетку типа III в твердом виде имеет соединение A_{11} , которое практически не растворимо в воде, а также в разбавленных растворах кислот и щелочей. Соединение A_{11} разлагается концентрированной серной кислотой при нагревании, при этом образуется малорастворимое соединение A_{12} (эта соль известна в виде

кристаллогидрата с содержанием кислорода 55,76% по массе) и выделяется газ A_{13} , который растворим в воде. Получающийся раствор представляет собой слабую кислоту, которую, однако, нельзя оставлять в стеклянной посуде.

?6. Определите вещества A_{11} - A_{13} и состав упомянутого кристаллогидрата. Ответ подтвердите расчетом и уравнениями реакций. Почему нельзя использовать стеклянную посуду в контакте с A_{13} и его водными растворами?

Задача 4. Главное – сохранять равновесие

Равновесие в химических реакциях устанавливается, когда парциальные давления реагентов и продуктов становятся удовлетворяющими соотношению, задаваемому константой равновесия K , которая связана с стандартным изменением энергии Гиббса $\Delta_r G^\circ$:

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K,$$

где $R = 8,314$ Дж/(моль·К), T – абсолютная температура. Энергия Гиббса определяется температурой, энтальпией и энтропией реакции:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ.$$

Далее рассмотрим реакцию $3A_{(г.)} = B_{(г.)}$, для которой известны энтальпия $\Delta_r H^\circ = -95,0$ кДж/моль и энтропия $\Delta_r S^\circ = -280$ Дж/(моль·К) (в рамках данной задачи эти значения можно считать независимыми от температуры).

?1. Какие из следующих утверждений верны для приведенной реакции:

- а) константа равновесия зависит от температуры и не зависит от давления;
- б) давление B в состоянии равновесия зависит от температуры в системе и не зависит от общего давления;
- в) энергия Гиббса реакции является функцией только температуры;
- г) давление A в системе пропорционально кубическому корню из давления B в системе;
- д) в данной реакции суммарная энергия связей в продуктах выше суммарной энергии связей в реагентах;
- е) в данной реакции знак $\Delta_r S^\circ$ обусловлен тем, что реакция эндотермическая.

?2. При какой температуре при общем давлении 10 бар в равновесии могут находиться равные количества A и B ? Каков выход реакции тримеризации в этих условиях, если до установления равновесия в сосуде был чистый A ?

?3. Часто утверждают, что реакции с отрицательным значением $\Delta_r S^\circ$ становятся невыгодными термодинамически при высоких температурах. Также утверждают, что равновесие в эндотермических реакциях с ростом температуры сдвигается вправо.

а) при каких значениях температуры для данной реакции $\Delta_r G^\circ < 0$?

б) при каких значениях температуры для данной реакции $K > 1$?

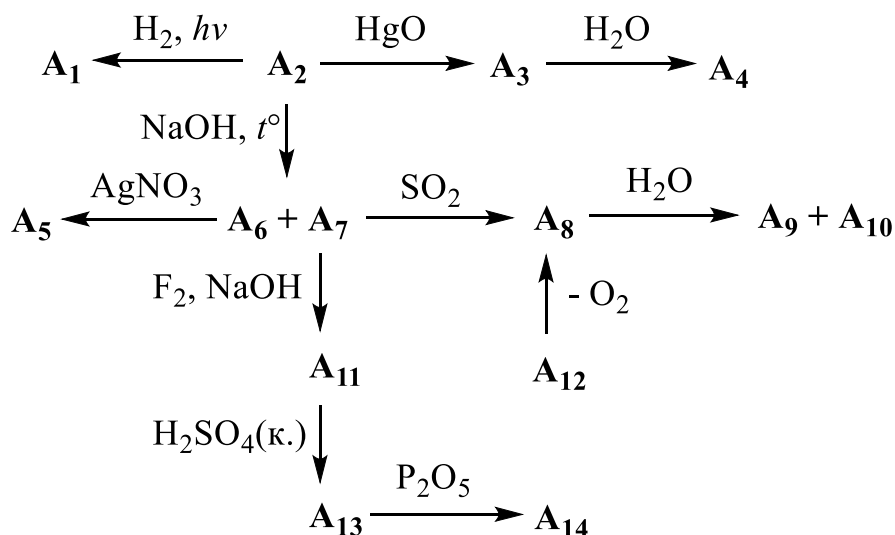
в) в какую сторону сдвигается равновесие с ростом температуры в данном примере? Какое из исходных утверждений неверно отражает смещение равновесия с температурой?

?4. В сосуде в равновесии находятся А и В, причем $p_A = 1$ бар, $p_B = 2$ бар. При неизменных температуре и объёме давление В увеличили путем добавки небольшой порции вещества на 10^{-3} бар, после чего дождались установления равновесия. Рассчитайте, насколько увеличилось давление А по установлении равновесия.

11 класс

Задача 1. Цепочка превращений

Ниже приведена схема превращений элемента X:



?1. Определите формулы веществ A_1 - A_{14} , если дополнительно известно, что A_2 – простое вещество желто-зеленого цвета, а вещество A_{10} содержит больше кислорода, чем A_9 .

?2. Изобразите структурные формулы молекул A_{10} , A_{13} и A_{14} .

Элемент, соответствующий A_2 , образует оксиды не во всех характерных для него степенях окисления. Так, например, при термическом разложении соли A_{15} образуется твердый остаток и газовая смесь с плотностью при 1,04 атм и 400°C 0,812 г/л, а при термическом разложении соли A_{16} – другой твердый остаток и газовая смесь такого же качественного состава с плотностью 0,896 г/л при тех же условиях.

?3. Определите мольный состав (в %) обеих газовых смесей и формулы солей A_{15} и A_{16} , если потери массы твердой фазы при их прокаливании составляют 78,92% и 43,68%, соответственно.

?4. Какие оксиды элемента, соответствующего A_2 , не существуют, исходя из результатов двух данных экспериментов?

Задача 2. Фиксация азота

Азот является достаточно малореакционной молекулой, что позволяет использовать его для создания инертной атмосферы. Инертные условия применяются как в некоторых промышленных процессах, так и в лабораторной практике. Широкое использование находят различные азотсодержащие вещества, поэтому важное значение приобретает и фиксация азота. При комнатной температуре азот реагирует только с литием, а при нагревании его реакционная способность возрастает. При повышенной температуре этот газ способен вступать в реакции с твердыми веществами, например, с карбидом кальция. В условиях электрического разряда азот может взаимодействовать с кислородом и фтором. В современной промышленности наибольшее значение в фиксации азота имеет процесс Боша-Габера.

?1. Приведите уравнения упомянутых реакций азота с литием, карбидом кальция, кислородом и фтором, а также процесса Боша-Габера. Учтите, что в зависимости от условий, азот может реагировать с карбидом кальция, давая два разных продукта, имеющих одинаковый качественный, но разный количественный состав.

В природе фиксация азота может осуществляться некоторыми организмами при обычном давлении и температуре, например, организмами рода *Rhizobium* (так называемыми «клубеньковыми» бактериями, которые содержатся в корневых наростах бобовых растений, а также в некоторых бактериях и сине-зеленых водорослях). Установлено, что в состав активного центра фермента, осуществляющего эту реакцию, входит кубический кластер, состоящий из атомов двух элементов.

?2. Приведите структуру этого кластера, учитывая, что атомы одного элемента (X) связаны с атомами другого элемента (Y), а связи между атомами одного типа отсутствуют.

?3. Определите состав этого кластера, если содержание одного из элементов составляет 36,47% по массе, а качественный состав соответствует минералу, имеющему очень большое промышленное значение.

После открытия фиксации азота микроорганизмами и выявления важной роли координационного центра было получено много комплексов с азотом в качестве лиганда. В некоторых азотофиксация протекает достаточно легко, например, водный раствор комплексного катиона K_1 , содержащего 34,29% азота по массе, при пропускании через него азота при комнатной температуре образует комплексный катион K_2 , где лигандом выступает молекула азота, а содержание азота составляет 45,77%.

?4. Найдите состав комплексных катионов K_1 и K_2 , ответ подтвердите расчетом, если дополнительно известно, что название металла-комплексобразователя связано с Россией.

?5. Приведите структуры комплексных катионов K_1 и K_2 . Учтите, что молекула азота изоэлектронна молекуле угарного газа и координируется схожим образом.

Существует ряд комплексов с азотом и триалкилфосфином (аналогом фосфина, в котором атомы водорода замещены на алкильные радикалы) в качестве лигандов, которые интересны тем, что в кислых средах координированная молекула азота способна восстанавливаться до катиона аммония (или до катиона гидразония). Например, в комплексе K_3 содержание азота, фосфора и углерода составляет 8,97%, 19,84% и 46,15% по массе соответственно.

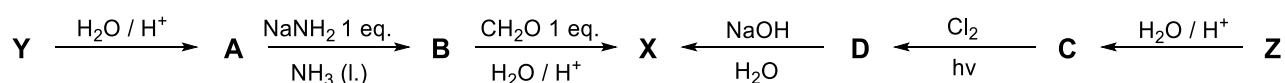
?6. Определите состав комплекса K_3 , если дополнительно известно, что комплекс является октаэдрическим, а все углеводородные радикалы являются одинаковыми и не содержат циклов и кратных связей.

?7. Приведите уравнения реакций образования солей аммония и гидразония в среде соляной кислоты из комплекса K_3 , учитывая, что в продукте реакции комплексобразователь находится в высшей степени окисления, а триалкилфосфиновый лиганд не претерпевает редокс-превращений.

Задача 3. Тень прошлого

Разработка и синтез нового лекарственного препарата относится к области тонкого органического синтеза и считается серьезным достижением. Одной из наиболее древних и эффективных стратегий по поиску новых лекарственных препаратов было получение синтетических аналогов природных соединений, обладающих антибактериальной активностью. Однако сейчас, когда поиск фармакологически активных соединений осуществляется при помощи компьютеров, а методы выделения биологически активных соединений из природных объектов на пике своего развития, некоторые препараты канули в прошлое. В этой задаче Вам предлагается синтезировать лекарственный препарат малеимицин, у которого похожая история.

Производные исходного соединения **X** широко применяются в органическом синтезе. Ниже представлена схема синтеза этого вещества из карбидов металлов.

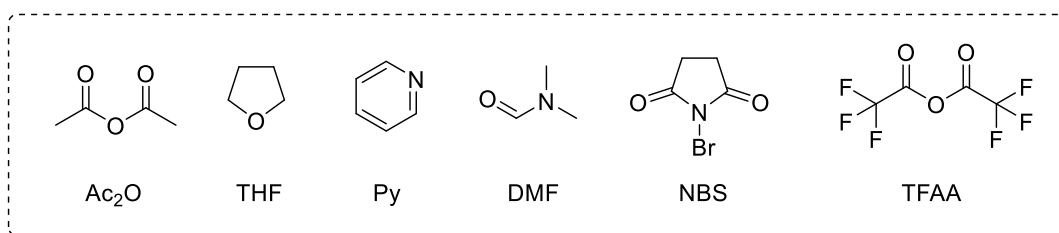
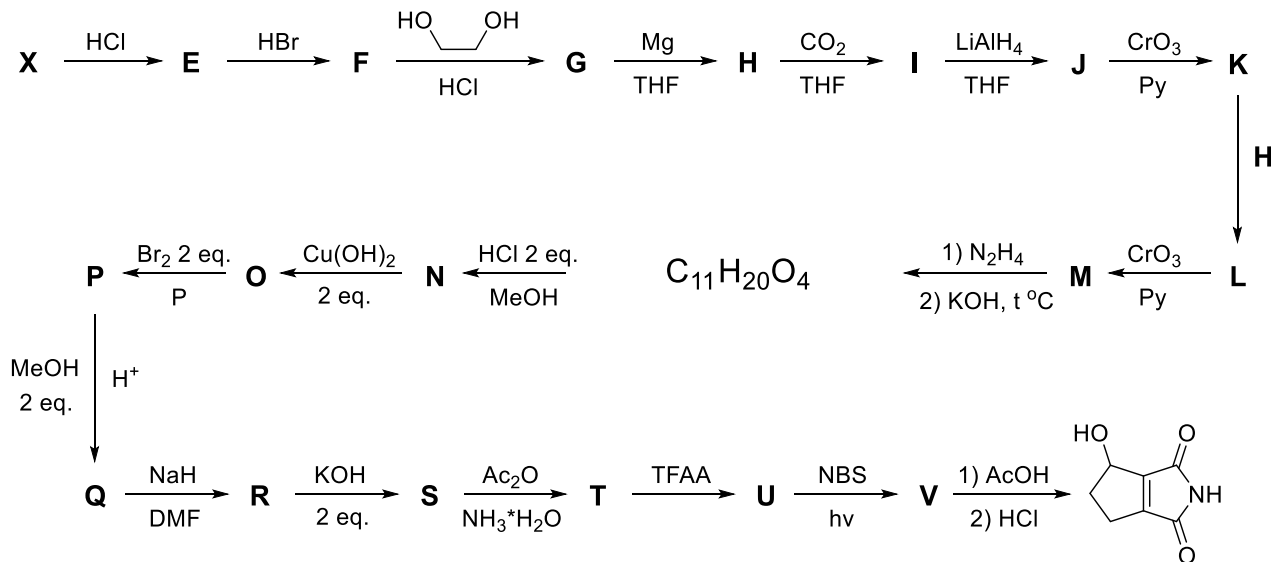


$$Y: \omega(C) = 37,50\%$$



$$Z: \omega(C) = 42,86\%$$

Ниже представлена схема синтеза малеимицина из вещества **X**:



?1. Определите вещества **X**, **Y**, **Z**, ответы подтвердите расчетами;

?2. Расшифруйте цепочку превращений: определите вещества А–V, напишите уравнения реакций.

Задача 4. Быстрее, выше, сильнее!

Скорость реакции зависит от температуры согласно уравнению Аррениуса:

$$k = Ae^{-\frac{E_A}{RT}},$$

где k – константа скорости реакции, A – предэкспоненциальный множитель, E_A – энергия активации реакции, $R = 8,314$ Дж/(моль·К), T – абсолютная температура.

Рассмотрим реакцию $A \rightarrow 2B$ первого порядка, для которой известна константа скорости реакции при 298 К ($k = 2,12 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$) и энергия активации $E_A = 68,5$ кДж/моль.

?1. Рассчитайте предэкспоненциальный множитель реакции, укажите единицы измерения.

?2. На сколько градусов надо увеличить температуру, чтобы константа скорости увеличилась в 2 раза по сравнению со значением k при 298 К?

Начиная с некоторой температуры, рост k с температурой замедляется и постепенно (асимптотически) стремится к одному значению. Достичь температур, при которых это заметно, однако, обычно затруднительно.

?3. К какой величине стремится k при высоких температурах для данной реакции? При какой температуре теоретически k составит 95% от этой величины?

Ниже определенной температуры k растет с температурой ускоренно, что обычно и наблюдается на практике.

?4. Рассчитайте температуру, вплоть до которой для данной реакции константа скорости растет с температурой ускоренно (а выше этой температуры – замедленно).

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															9 F 18.998	10 Ne 20.180	
3	11 Na 22.990	12 Mg 24.305															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]					