

## 11 класс

### Задача 11-1 (20 баллов)

Неметаллы **А** и **Б** расположены в одной группе периодической системы. Взаимодействие газообразного простого вещества **А**, обладающего очень сильными окислительными свойствами, и твердого простого вещества **Б** позволяет получить бинарное соединение **В**, в котором **Б** проявляет свою максимальную степень окисления. Соединение **В** представляет собой бесцветный ядовитый тяжелый газ с резким запахом, неустойчивый к нагреванию – уже при 190 °С **В** начинает разлагаться с образованием простого вещества **А** и бинарного соединения **Г**. При попытке растворить вещество **Г** в воде происходит его гидролиз, причем в продуктах гидролиза степени окисления элементов, входящих в **Г**, остаются неизменными.

1. Приведите химические формулы простых веществ **A** и **B**, а также бинарных соединений **B** и **G**, если известно, что степень окисления **B** в соединении **G** равна +5, а массовая доля **A** в нем составляет 42,81 %. Запишите реакцию разложения **B** при нагревании. (5 баллов)
2. Наивысшая возможная степень окисления элемента **A** составляет:  
(1 балл)  
а) -1;                                  в) +1;                                  д) +5;  
б) 0;                                      г) +3;                                  е) +7.
3. Наивысшая возможная степень окисления элемента **B** составляет:  
(1 балл)  
а) 0;                                      в) +3;                                  д) +7;  
б) +1;                                    г) +5;                                  е) +8.
4. Укажите степени окисления всех элементов, входящих в состав **B** и **G**. Укажите молекулярную геометрию **B** и **G** (приведите название геометрии молекулы и рисунок). (5 баллов)

Неметалл **Д** расположен в той же группе периодической системы, что и элементы **А** и **Б**. При пропускании при комнатной температуре газа **А** через жидкое простое вещество **Д** образуется желтовато-серая жидкость **Е**. В бинарном соединении **Е** массовая доля менее электроотрицательного элемента составляет 58,36 %. При растворении **Е** в воде протекает окислительно-восстановительная реакция: выделяется газ и образуются две кислоты, в которых степени окисления неметаллов одинаковы.

5. Приведите химические формулы **Д** и **Е**, ответ подтвердите расчетом. Запишите уравнение описанной реакции получения **Е**. Установите молекулярную геометрию **Е** (приведите название геометрии молекулы и рисунок). (4,5 балла)
6. Приведите уравнение гидролиза **Г** при нормальных условиях. Приведите уравнение взаимодействия **Е** с водой. Приведите названия продуктов реакций. (3,5 балла)

### Задача 11-2 (20 баллов)

Серебряно-цинковый аккумулятор – это химический источник тока (ХИТ), в котором катодом служит цинк, а анод состоит из оксида серебра  $\text{Ag}_2\text{O}_2$ . Особенностью такого ХИТ является то, что он может работать в режиме коротких разрядов большим током. Серебряно-цинковый ХИТ использовали инженеры СССР при запуске первого искусственного спутника земли – «Спутник-1» в 1957 г. В ходе реакции полного разряда  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  восстанавливается до металлического серебра, а цинк окисляется до оксида цинка.

1. Напишите уравнение реакции, являющейся основой работы данного ХИТ.  
(2 балла)

Мерой максимальной полезной работы, которую может совершить химический источник тока, является значение его электродвижущей силы. Стандартную электродвижущую силу ХИТ можно рассчитать по следующему уравнению:

$$E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{катода}} - E^{\circ}_{\text{анода}}$$

Стандартная ЭДС электрохимической цепи связана со стандартным изменением энергии Гиббса ( $\Delta_r G^{\circ}$ ) электрохимической реакции следующим образом:

$$\Delta_r G^{\circ} = -nFE^{\circ} \quad (1)$$

В таблице 1 приведены некоторые варианты электродных превращений, которые могут происходить с цинком и серебром при различных значениях pH и потенциала электрода. Получить потенциал новой полуреакции, можно скомбинировав другие полуреакции с известным потенциалом.

| Полуреакция                                                                                                      | $E^{\circ}$ , В | Полуреакция                                                                                 | $E^{\circ}$ , В |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Ag} + 2\text{OH}^-$            | 0,342           | $\text{ZnO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn} + \text{H}_2\text{O}$  | 0,432           |
| $\text{Ag}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{AgO} + 2\text{OH}^-$         | 0,739           | $\text{ZnO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn} + 2\text{OH}^-$ | -1,260          |
| $\text{Ag}_2\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Ag} + 2\text{H}_2\text{O}$          | 1,302           | $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$                                 | -0,7618         |
| $\text{Ag}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$ | 0,607           | $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn} + 2\text{OH}^-$          | -1,249          |
| $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$                                                          | 0,799           |                                                                                             |                 |

Наиболее верной стратегией расчета потенциала новой полуреакции является получение значения ее изменения энергии Гиббса и расчет ее потенциала по формуле (1).

| Полуреакция                                               | Изменение энергии Гиббса                                              | Потенциал                                                                |
|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| $\text{X} + \text{Y} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{R}$ | $\Delta_r G^{\circ}_1 = -nFE^{\circ}_1$                               | $E^{\circ}_1 = \frac{\Delta_r G^{\circ}_1}{-2F}$                         |
| $\text{R} + \text{e}^- \rightarrow \text{P}$              | $\Delta_r G^{\circ}_2 = -nFE^{\circ}_2$                               | $E^{\circ}_2 = \frac{\Delta_r G^{\circ}_2}{-F}$                          |
| $\text{X} + \text{Y} + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{P}$ | $\Delta_r G^{\circ}_3 = \Delta_r G^{\circ}_1 - 2\Delta_r G^{\circ}_2$ | $E^{\circ}_3 = \frac{\Delta_r G^{\circ}_1 - 2\Delta_r G^{\circ}_2}{-4F}$ |

Для перехода между полуреакциями в кислой и щелочной среде вам может пригодиться константа равновесия автоионизации воды:



Константа равновесия связана со значением изменения энергии Гиббса следующим образом.

$$\Delta_r G^{\circ} = -RT \ln K$$

- Используя данные таблицы 1 рассчитайте стандартную ЭДС реакции, проходящей в серебряно-цинковом аккумуляторе. (8 баллов)
- Рассчитайте изменение свободной энергии Гиббса в ходе работы химического источника тока. (1 балл)

Температурный коэффициент ЭДС показывает на сколько вольт увеличится или уменьшится ЭДС электрохимической цепи при увеличении температуры на

1 кельвин. Температурный коэффициент ЭДС ( $\Delta E/\Delta T$ ) связан с изменением энтропии реакции ( $\Delta_r S$ ) следующим соотношением:

$$\frac{\Delta E}{\Delta T} = \frac{\Delta_r S}{nF}$$

Известно, что при повышении температуры в электрохимической цепи на 20 °С, ЭДС этой цепи снизилось на 1,43 мВ.

4. Рассчитайте изменение энтропии реакции, происходящей в ходе разряда описанного химического источника тока. (3 балла)

Изменение энтальпии – это тепловой эффект химической или электрохимической реакции при постоянном давлении и температуре.

5. Будет ли данный химический источник тока нагреваться или охлаждаться в ходе разряда? Или его температура будет оставаться постоянной? (3 балла)
6. В какой степени(-ях) окисления атомы серебра находятся в соединении  $\text{Ag}_2\text{O}_2$ ? Кратко поясните свой ответ. (3 балла)

### Задача 11-3 (20 баллов)

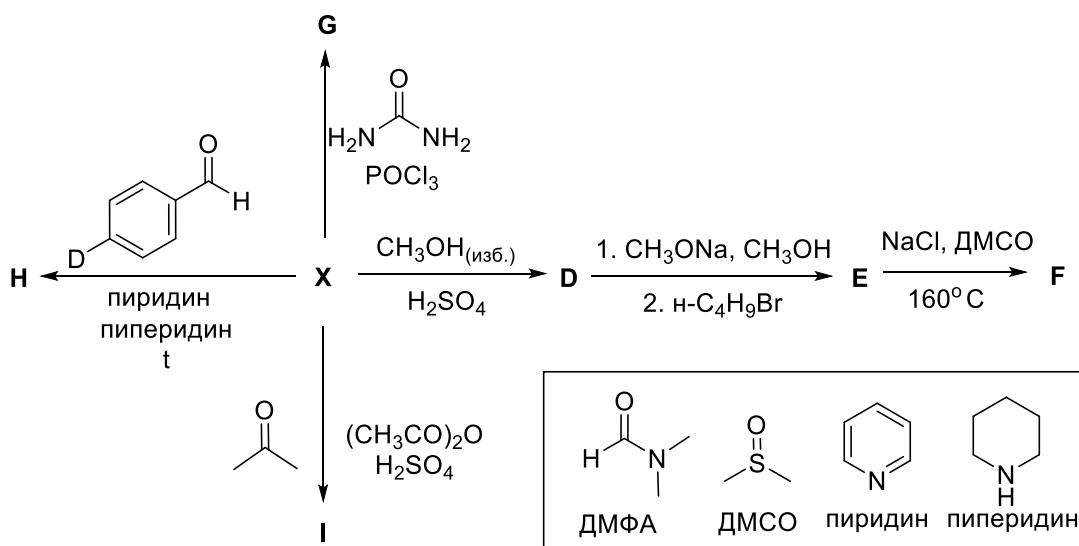
Соединение **X** представляют собой бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде и органических растворителях.

Для получения соединения **X** в качестве исходного соединения используется 1,1,2-трихлорэтен. 1,1,2-трихлорэтен подвергают гидролизу с образованием соединения **A**, которое при взаимодействии с KCN, в присутствии  $\text{K}_2\text{CO}_3$  превращается в соединение **B**. Вещество **B** вводят во взаимодействие с гидроксидом калия с получением соединения **C**, которое при кислотной обработке превращается в соединение **X**.

1. Напишите структурные формулы соединений **A**, **B**, **C**, **X**. (4 балла)
2. При нагревании с оксидом фосфора(V) соединения **X** происходит образование вещества, которое также образуется в малых количествах как побочный продукт во многих биохимических процессах, в частности при окислении гема ферментом гемоксиназой. Какая брутто-формула у этого соединения? (2 балла)

а)  $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_3$ ; б)  $(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_3)_n$ ; в)  $\text{C}_3\text{O}_2$ ; г)  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6$ ; д)  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7$ .

Соединение **X** является важным реагентом в органическом синтезе благодаря своей высокой реакционной способности и способности участвовать в различных химических реакциях. Далее Вам представлены схемы возможных химических реакций соединения **X**.



3. Расшифруйте структуры D–I. (12 баллов)
4. К какому классу соединений относится соединение H? (2 балла)
- а) сложные эфиры;  
б) карбоновые кислоты;  
в) кетоны;  
г) альдегиды;  
д) спирты.

**Задача 11-4 (20 баллов)**

Молярные теплоты сгорания первых четырех алканов представлены в таблице.

| Вещество                            | $Q_{\text{сгор.}}$ кДж/моль |
|-------------------------------------|-----------------------------|
| Метан ( $\text{CH}_4$ )             | 890                         |
| Этан ( $\text{C}_2\text{H}_6$ )     | 1555                        |
| Пропан ( $\text{C}_3\text{H}_8$ )   | 2220                        |
| Бутан ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ) | 2885                        |

1. Приведите уравнение реакции горения предельных углеводородов в кислороде в общем виде. (2 балла)
2. Какое количество теплоты выделится при полном сгорании 1 г пропана? (2 балла)  
а) 50 кДж; б) 25 кДж; в) 52 кДж; г) 26 кДж; д) 55 кДж.
3. Изобразите график зависимости молярной теплоты сгорания алканов от числа атомов углерода в молекуле углеводорода, и предложите уравнение для описания данной зависимости. (6 баллов)
4. При сгорании  $5,4 \text{ дм}^3$  неизвестного алкана (измерено при  $t = 177^\circ\text{C}$ ,  $p = 2 \text{ атм}$ ) выделилось 1232,9 кДж теплоты. Определите формулу алкана. (8 баллов)
5. Какое количество структурных изомеров (не включая оптические) имеет алкан из пункта 4? (2 балла)  
а) 5; б) 6; в) 7; г) 8; д) 9.

**Задача 11-5 (20 баллов)**

В клинической онкологии широко используется метод позитронно-эмиссионной томографии, сущность которого заключается в исследовании внутренних органов человека или животного после введения в организм биологически-активного соединения, содержащего изотопы элемента, склонного к позитронному (или бета-плюс) распаду. Позитроном называют античастицу электрона. Он имеет равную с электроном массу, но противоположный заряд. При записи уравнений ядерных реакций, вверху слева от символа химического элемента или обозначения частицы мы указываем массовое число, а слева снизу – заряд. В дальнейшем придерживайтесь этого обозначения.

1. Выберите обозначение, которое можно использовать для позитрона в уравнениях ядерных реакций. (1 балл)  
а)  ${}^0_{-1}e$ ; б)  ${}^{+1}_0e$ ; в)  ${}^{-1}_0e$ ; г)  ${}^{+1}_{+1}e$ ; д)  ${}^0_{+1}e$ ; е)  ${}^{+1}_{-1}e$ .

Республиканский ПЭТ-центр государственного учреждения «РНПЦ онкологии и медицинской радиологии им. Н.Н. Александрова» имеет возможность проводить диагностические исследования с радиофармпрепаратами на основе  ${}^{18}\text{F}$ . Одним из таких препаратов, содержащих изотоп  ${}^{18}\text{F}$ , является фтордезоксиглюкоза, полное название которой 2-фтор-2-дезоксид-D-глюкоза.

2. Напишите уравнение бета-плюс распада изотопа  $^{18}\text{F}$ . (2 балла)
3. Изобразите структурную формулу фтордезоксиглюкозы. (2 балла)

Радиоактивный распад происходит согласно кинетическому уравнению для реакций 1-го порядка. Основное уравнение радиоактивного распада представлено ниже:

$$N_t = N_0 \cdot 2^{-\frac{t}{T_{1/2}}},$$

где  $N_0$  – начальное количество атомов изотопа при  $t = 0$ ,  $N_t$  – количество атомов радиоактивного изотопа, оставшееся спустя время  $t$ ,  $T_{1/2}$  – период полураспада.

4. Рассчитайте за какое время количество фтордезоксиглюкозы, введенной в организм, уменьшится в 10 раз. Период полураспада  $^{18}\text{F}$  принять равным 109,771 мин. (4 балла)

Облучение изотопа меди-63 нейтронами приводит к образованию радиоактивного изотопа  $^{64}\text{Cu}$ . Медь является важным биологически-активным элементом. Введение радиоактивного изотопа в организм приводит к его распределению в форме разных комплексных соединений. Анализ метаболизма таких  $^{64}\text{Cu}$ -содержащих биологически активных веществ можно проводить методом позитронно-эмиссионной томографии.

5. Приведите уравнение описанного превращения. (2 балла)

Установлено, что 39,0 % атомов  $^{64}\text{Cu}$  подвергается бета-плюс распаду, а другие 61,0 % атомов  $^{64}\text{Cu}$  подвергаются бета-минус распаду.

6. Определите продукт бета-минус распада  $^{64}\text{Cu}$ . (2 балла)

а)  $^{64}\text{Zn}$ ; б)  $^{63}\text{Cu}$ ; в)  $^{63}\text{Zn}$ ; г)  $^{64}\text{Ni}$ ; д)  $^{60}\text{Co}$ ; е)  $^{63}\text{Ni}$ .

7. Определите продукт бета-плюс распада  $^{64}\text{Cu}$ . (2 балла)

а)  $^{64}\text{Zn}$ ; б)  $^{63}\text{Cu}$ ; в)  $^{63}\text{Zn}$ ; г)  $^{64}\text{Ni}$ ; д)  $^{60}\text{Co}$ ; е)  $^{63}\text{Ni}$ .

Период полураспада  $^{64}\text{Cu}$  составляет 12,700 ч.

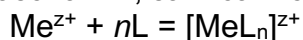
8. Рассчитайте доли всех трех изотопов в образце  $^{64}\text{Cu}$  спустя 35 ч после начала распада. (5 баллов)

### Задача 11-6 (20 баллов)

В таблице ниже приведены логарифмы констант устойчивости для некоторых комплексов кобальта с аммиаком и этилендиамином.

| Константа устойчивости<br>комплексного иона с $\text{Co}^{2+}$ | Лиганд                   |                                                                    |
|----------------------------------------------------------------|--------------------------|--------------------------------------------------------------------|
|                                                                | Аммиак ( $\text{NH}_3$ ) | Этилендиамин<br>( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ) |
| $\log K_1$                                                     | 2,11                     | 5,91                                                               |
| $\log K_{1,2}$                                                 | 3,74                     | 10,64                                                              |
| $\log K_{1,2,3}$                                               | 4,79                     | 13,94                                                              |
| $\log K_{1,2,3,4}$                                             | 5,55                     |                                                                    |
| $\log K_{1,2,3,4,5}$                                           | 5,73                     |                                                                    |
| $\log K_{1,2,3,4,5,6}$                                         | 5,11                     |                                                                    |

Для реакции комплексообразования, записанной в общем виде:



Выражение константы устойчивости в общем виде принято записывать следующим образом:

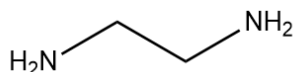
$$K_1, \dots, n = \frac{[\text{MeL}_n]^{z+}}{[\text{Me}^{z+}][\text{L}]^n}$$

1. Запишите все уравнения равновесий, происходящие в растворе аммиака с участием ионов, содержащих кобальт, соответствующие константам в таблице. Учтите, что все комплексные ионы в данных равновесиях имеют одинаковую геометрию. (6 баллов)

Концентрация ионов  $\text{Co}^{2+}$  в растворе равна  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л. В растворе поддерживается постоянная концентрация  $\text{NH}_3$  равная 0,1 моль/л. Учтите, что концентрация воды в константах устойчивости не учитывается.

2. Определите комплексный ион, содержание которого в растворе при таких условиях максимально. Рассчитайте его концентрацию. (4 балла)

Структурная формула этилендиамина, краткое обозначение которого в формулах комплексных соединений – **en**, изображена ниже.



3. Изобразите структурную формулу комплекса  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$ . (3 балла)

В результате реакции между ионом кобальта(II) и двумя молекулами аммиака, соответствующей константе равновесия  $K_2$ , в реакции с аммиаком образуется две связи  $\text{Co} - \text{N}$ . В результате реакции между ионом кобальта(II) и одной молекулой этилендиамина, соответствующей константе  $K_1$ , также образуется две связи  $\text{Co} - \text{N}$ . Изменение энергии Гиббса реакции ( $\Delta_r G$ ) связано с константой равновесия следующим образом:

$$\Delta_r G = -RT \ln K$$

4. Рассчитайте изменение энергии Гиббса для двух упомянутых реакций. (6 баллов)

Напомним вам, что изменение свободной энергии Гиббса для процесса связано с тепловым эффектом реакции (изменением энтальпии  $\Delta_r H$ ) и изменением упорядоченности системы (изменением энтропии  $\Delta_r S$ ) следующим соотношением:

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S$$

5. Выберите верное объяснение результатов расчета пункта 4. (1 балл)
- а) образование комплекса с  $2\text{NH}_3$  термодинамически менее выгодно чем с **en** из-за энтальпийного фактора;
  - б) образование комплекса с  $2\text{NH}_3$  термодинамически более выгодно чем с **en** из-за энтальпийного фактора;
  - в) образование комплекса с  $2\text{NH}_3$  термодинамически менее выгодно чем с **en** из-за энтропийного фактора;
  - г) образование комплекса с  $2\text{NH}_3$  термодинамически более выгодно чем с **en** из-за энтропийного фактора;
  - д) термодинамически, образование комплексов с  $2\text{NH}_3$  и **en** протекает без различий;
  - е) данных для ответа на вопрос недостаточно.