

9 класс

Задача 9–1 (20 баллов)

Дорогой участник олимпиады! Решая данную задачу, необходимо использовать атомные массы элементов, округленные до целочисленных значений.

В современном мире лампочки накаливания по-прежнему занимают лидирующие позиции в качестве средств создания искусственного освещения. Так, для повышения коэффициента их полезного действия температура нити накаливания должна быть как можно более высокой. Причина этого кроется в том, что световая отдача раскаленного тела пропорциональна четвертой степени его абсолютной температуры. Таким образом, в современных электрических лампочках нити накаливания работают при температурах порядка 2600 °С, а низкая скорость испарения и отличная способность к удержанию ими своей формы достигается благодаря исключительной тугоплавкости и нелетучести входящего в их состав вещества **A**.

Как правило, вещество **A** получают из лимонно-желтого соединения **B** (содержит 20,69 % кислорода) посредством его восстановления в токе водорода при 850 °С.

1. Установите соединения **A** и **B**. (1 балл)

В настоящее время известно о предпринимаемых попытках получения вещества **A** с использованием таких восстановителей, например, как углерод или алюминий.

2. Целесообразно ли получать вещество **A** восстановлением его алюминием из **B**? Если да, то почему таким образом не проводят восстановление **A** из **B**? Для подтверждения своего ответа на вопрос рассчитайте и сравните значения ΔG_{1050}° для реакций с водородом, алюминием и углеродом. Считайте, что $\Delta_f H_T^\circ$ и $\Delta_f S_T^\circ$ не зависят от температуры. Для расчетов используйте термодинамические данные, приведенные в следующей таблице: (7 баллов)

	A	B	$C_{(тв.)}$ (углерод)	$CO_{(г.)}$	$Al_{(тв.)}$	$Al_2O_{3(тв.)}$	$H_{2(г.)}$	$H_2O_{(г.)}$
$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	0	–842,7	0	–110,5	0	–1676,0	0	–241,8
S_{298}° , Дж/(моль·К)	32,7	75,9	35,0	197,6	28,4	50,9	130,5	188,7

3. Рационально ли проводить восстановление вещества **B** водородом при 1050 K? Рассчитайте равновесный состав (мольные доли паров воды и водорода) в этой системе при 1050 K. При необходимости, для расчетов используйте термодинамические данные, приведенные в пункте 2. (1,5 балла)

Совместное нагревание веществ **A** и **B** приводит к образованию коричневого соединения **C**, содержащего 85,18 % элемента вещества **A**. На практике также известно, что вещество **C** при сильном нагревании склонно к диспропорционированию с образованием в качестве одного из продуктов вещества **A**.

4. Установите вещество **C**, приведите уравнение реакции его диспропорционирования. (1 балл)

Соединение **B** получают щелочным вскрытием руды, содержащей минералы **D** и **E**. При этом в состав **D** входит 13,9 % – Ca, в то время как в состав **E** – 18,4 % Fe.

5. Приведите формулы и названия минералов **D** и **E**. (1 балл)

Щелочное вскрытие руды проводят в автоклаве, разлагая концентрат минералов **D** и **E** раствором соды (200 °С), при этом в обоих случаях образуется соединение **G** и наблюдается формирование осадков **H** и **I**.

6. Приведите уравнения реакций получения вещества *G*, укажите формулы осадков *H* и *I*. За счет чего равновесие описанных реакции можно сместить вправо? Ответ поясните. (3 балла)

Альтернативный метод вскрытия руды заключается в разложении концентратов минералов *D* и *E* посредством их спекания с карбонатом натрия при температуре 800–900°C.

7. Приведите уравнение реакции между минералами *D* и *E* с карбонатом натрия. Приведет ли замена карбоната натрия на каустическую соду к такому же результату? Ответ поясните. (2 балла)

Выщелачивание соединения *G* водой с последующим подкислением позволяет получить кислоту *J*, обезвоживание которой при 800°C приводит к образованию соединения *B*.

8. Приведите уравнения реакций получения *J* и *B*. (1 балл)

Длительная работа электрической лампочки накаливания приводит к тому, что вещество *A* постепенно испаряется с ее нити и оседает темным тонким слоем на стекле. При этом нить накаливания становится все более тонкой что и приводит к перегоранию лампочки. В настоящее время, процесс ускоренного «старения» нити накаливания удалось приостановить введением в электрические лампочки следовых количеств вещества *K*. Если принять что нить накаливания состоит исключительно из *A*, то следовых количеств *K* будет более-чем достаточно для образования летучего соединения *L*, разлагающегося на накаленной нити, тем самым возвращая ей испарившийся металл.

9. Установите простейшую формулу вещества *L*, если известно, что пары вещества *K* имеют фиолетовое окрашивание, а в соединении *L* массы атомов элемента вещества *A* относятся массам атомов элемента вещества *K* как 0,724:1. (0,5 балла)

В отличие от лампочек накаливания, широко применяющихся для создания искусственного освещения в помещениях, для освещения улиц крупных городов используют газоразрядные лампы. Такие лампы содержат пары натрия, в спектре испускания которых выделяется D-линия в желтой области спектра ($\lambda=580$ нм).

10. Сколько «желтых» фотонов испускает газоразрядная натриевая лампа за 1 с, если мощность лампы составляет 100 Вт, а на испускание D-линии расходуется 1% всей потребляемой энергии? За какое время будет излучен 1 моль (1Э (эйнштейн) фотонов? (2 балла)

Справочные данные:

Уравнение Макса Планка для теплового излучения:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu}$$

где h – постоянная Планка ($6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж · с),

ν – частота (с^{-1}),

$\tilde{\nu}$ – волновое число (м^{-1}),

λ – длина волны (м),

c – скорость света ($3 \cdot 10^8$ м/с),

E – энергия (Дж/моль).

$1\text{Э} = 6,02 \cdot 10^{23}$ квантов монохроматического света.

Задача 9–2 (20 баллов)

Кристаллическое вещество **A** является солью сильной нестабильной кислоты **B**. Вещество **A** реагирует с $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в среде разбавленной H_2SO_4 по реакции, широко используемой в аналитической химии, образуя соль **C** (реакция 1), которая может быть превращена в кислоту **B** при взаимодействии с NaBiO_3 в присутствии азотной кислоты (реакция 2).

При аккуратном добавлении концентрированной серной кислоты к твёрдому веществу **A** образуется маслянистая жидкость **D** (реакция 3), обладающая цветовым ди-хроизмом, а при добавлении к **D** олеума образуется (реакция 4) соединение **E** (соль элемента **M** в высшей степени окисления, содержащая **M** в составе катиона).

При электролизе водного раствора соли **C** на катоде выделяется металл **M**, который взаимодействует с угарным газом, образуя комплексное соединение **F** (реакция 5), содержащее связь **M–M**. Соединение **F** реагирует с $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}$ с образованием соли **G** (реакция 6). При реакции соединения **F** с амальгамой натрия в водной среде образуется соединение **H** (реакция 7). Вещества **G** и **H** являются комплексными соединениями, в которых элемент **M** находится в нехарактерной степени окисления. Массовая доля **M** в соединении **G** равна 27,2 %, а в соединении **H** – 28,1 %.

Вещество **A** реагирует с $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в среде раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, образуя комплексное соединение **I** (реакция 8), содержащее элемент **M** в неустойчивой степени окисления. В соединении **I** массовая доля калия равна 26,8 %, а массовая доля элемента **M** – 12,6 %.

1. Определите вещества **A–I** и элемент **M**. (10 баллов)
2. Напишите уравнения всех упомянутых в тексте задачи реакций (помимо электролиза). (8 баллов)
3. Какая степень окисления у элемента **M** в соединениях **G** и **H** (1 балл).
а) 0; б) +2; в) +3; г) –1; д) –3; е) +6.
4. Изобразите структурную формулу соединения **I** (1 балл).

Задача 9–3 (20 баллов)

Водный раствор, содержащий уксусную кислоту и ацетат натрия, подвергли электролизу при стандартных условиях. Выделившиеся на платиновых электродах газы пропустили через концентрированный раствор NaOH, в результате чего его масса увеличилась на 10,426 г.

1. Запишите уравнения электродных реакций. (2 балла)

2. Рассчитайте количество (моль) газов, выделившихся на аноде, прореагировавших и не прореагировавших с раствором NaOH. Относительная плотность непрореагировавшего газа по гелию составляет 7,5. (4 балла)

3. Рассчитайте количество израсходованной электрической энергии (А·ч), если выход продуктов анодной реакции по току составил 90 %. (4 балла)

4. Какова была продолжительность электролиза, если сила тока составляла 397 мА? (4 балла)

5. Рассчитайте потенциал платинового электрода в растворе, где соотношение концентраций уксусной кислоты и ацетата натрия составляет 1:3, а парциальное давление водорода составляет $2,0 \cdot 10^5$ Па. $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,85 \cdot 10^{-5}$. (6 баллов)

Справочные данные:

Объединенный закон Фарадея:

$$m = \frac{M}{nF} \cdot Q$$

где m – масса выделившегося вещества;

M – молярная масса вещества;

Q – электрический заряд;

n – количество электронов, участвующих в процессе;

F – постоянная Фарадея (96485 Кл/моль).

Уравнение Нернста:

$$E_p = E_0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{(C_{\text{окисл.}})^{z_{\text{окисл}}}}{(C_{\text{восст.}})^{z_{\text{восст}}}}$$

где E_p – равновесный потенциал;

E_0 – стандартный электродный потенциал;

n – количество электронов, участвующих в процессе;

$C_{\text{окисл.}}$ – концентрация окисленной формы вещества;

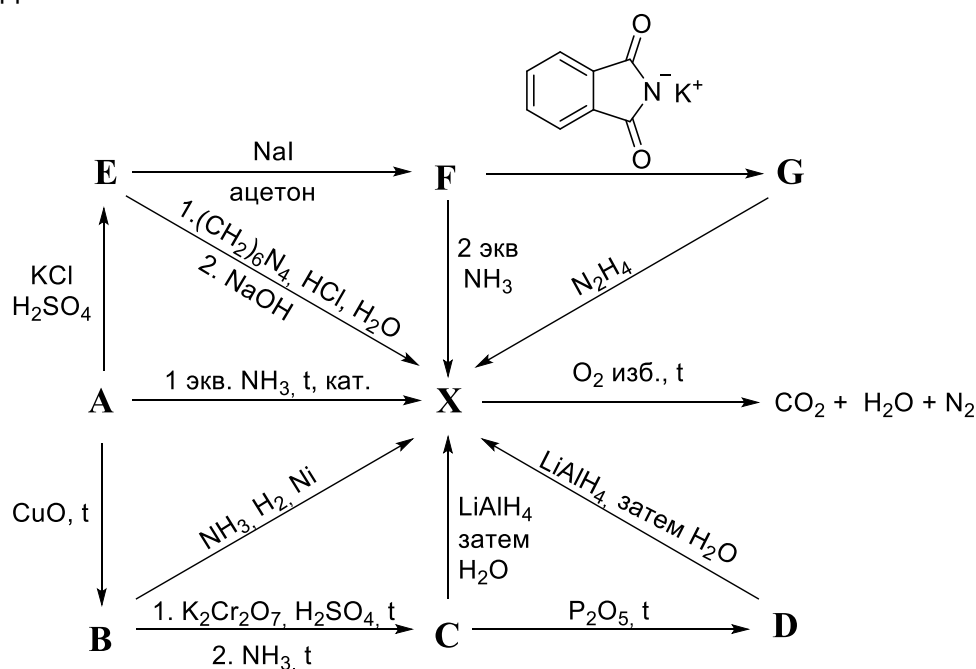
$C_{\text{восст.}}$ – концентрация восстановленной формы вещества;

z – стехиометрические коэффициенты в реакции.

Задача 9–4 (20 баллов)

Амины – органические соединения, являющиеся производными аммиака, в молекуле которого один или несколько атомов водорода замещены на углеводородные радикалы. По числу замещенных атомов водорода различают соответственно первичные (замещен один атом водорода), вторичные (замещены два атома из трёх) и третичные амины (замещены все три атома). Амины имеют характерный рыбный запах. Низшие амины смешиваются с водой.

Для получения амина **X** можно использовать множество подходов, часть из которых представлена на схеме ниже:



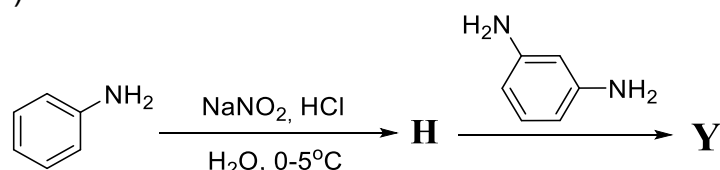
1. Расшифруйте схему превращений, если известно, что соединение **X** не содержит третичные и четвертичные атомы углерода, а на полное сгорание 1 моль данного соединения требуется 218,4 дм³ кислорода. Напишите структурные формулы соединений **X**, **A–G**. (8 баллов)

2. Амины подобно аммиаку проявляют основные свойства. Определите pH насыщенного раствора амина **X**, если известно, что его константа основности составляет $K_b = 3,63 \cdot 10^{-4}$, а растворимость в воде – 12 г/л (плотность раствора принять за 1 г/см³). (7 баллов)

3. Какое количество структурных изомеров (без учета пространственных изомеров) будет иметь соединение **X**? (2 балла)

- | | | | | |
|--------|--------|--------|--------|--------|
| а) 15; | б) 17; | в) 20; | г) 22; | д) 25; |
| е) 27; | ж) 30; | з) 31; | и) 38; | к) 45. |

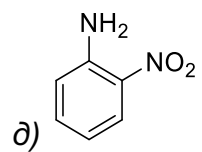
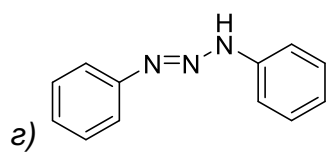
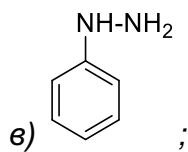
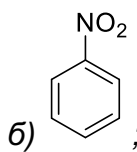
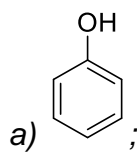
В органической химии амины также используются для синтеза красителей, в том числе метилового оранжевого или метилового красного. Ниже приведен способ синтеза кризоидина (**Y**):



4. Расшифруйте схему превращений. Изобразите структурные формулы соединений **H**, **Y**. (2 балла)

5. Очень важной частью в синтезе красителей является поддержание низкой температуры на стадии взаимодействия анилина с нитритом натрия и соляной

кислотой. Какое соединение будет образовываться, если нарушить температурный режим и проводить синтез соединения **Н** при комнатной температуре? (1 балл)



Задача 9–5 (20 баллов)

Устойчивое на воздухе оранжево-желтое кристаллическое соединение **A**, молекула которого состоит из восьми атомов, сравнительно мало изучено и представляет большой интерес для нужд современной молекулярной неорганической химии. Получают **A**, как правило, пропуская газобразный аммиак в теплый раствор ($t \sim 50^\circ\text{C}$) E_2Cl_2 (или ECl_2), используя в качестве растворителя CCl_4 или бензол.

Примечание: В состав соединения **A** входят атомы элемента **E**, а соединения **A** классифицируют как бинарное неорганическое соединение.

1. Установите состав кристаллического вещества A, если известно, что его обработка горячей водой ($t \geq 90^\circ\text{C}$) приводит к разложению со взрывом. При этом наблюдается образование оксида элемента **E (массовая доля кислорода составляет 50 %) и аммиака в стехиометрии 3:4, а также образование простого вещества желтого цвета. (4 балла)**

2. Приведите уравнения реакций, соответствующие вышеописанным способам получения A и процесса его гидролиза. (3 балла)

В настоящее время известно о существовании двух альтернативных способов синтеза вещества **A**. Один из них заключается в нагревании E_2Cl_2 с хлоридом аммония ($t = 160^\circ\text{C}$), тогда как второй – равновесный процесс взаимодействия простого вещества, состоящего из атомов элемента **E** с безводным жидким аммиаком.

3. Приведите уравнения реакций альтернативных способов получения вещества A. Предложите три реагента отличных от исходных, введение в реакционную систему которых позволит повысить выход целевого продукта реакции (необходимо рассмотреть для второго способа получения A). (6 баллов)

Интересно, но в рамках классической теории химической связи изобразить структуру, единственную удовлетворяющую строению **A**, не представляется возможным, по этой причине в соответствии с положениями теории валентных связей ее представляют в виде многочисленных резонансных структур.

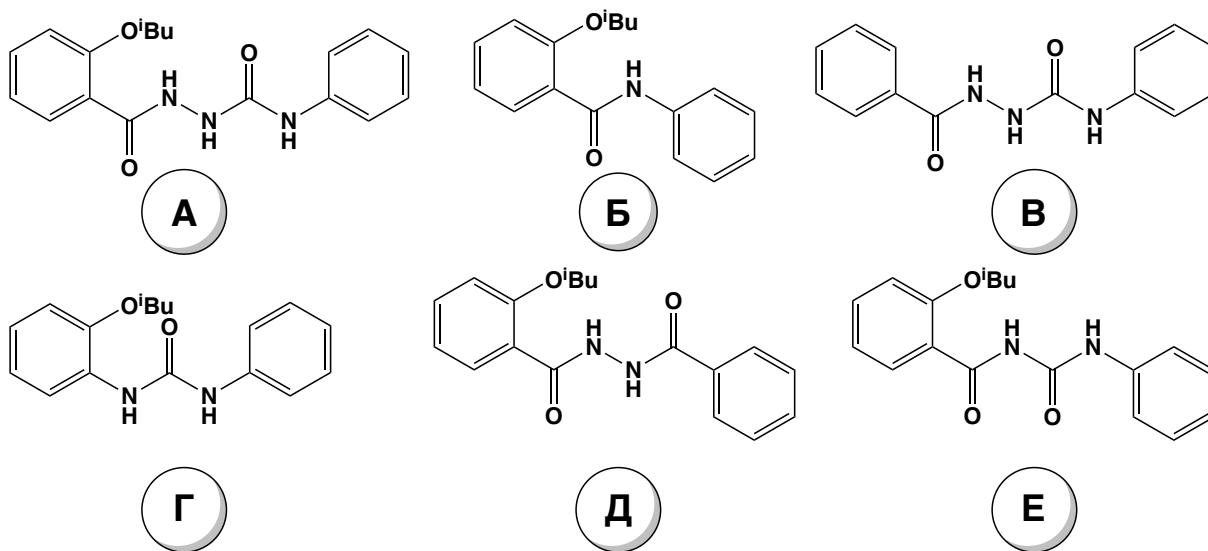
4. Приведите шесть наиболее вероятных резонансных структур для соединения A. Какие изменения будут наблюдаться при формальном добавлении к исходной структуре двух и четырех электронов? Ответ обоснуйте. (7 баллов)

Задача 9–6 (20 баллов)

Достижения современной супрамолекулярной химии тесно связаны с развитием физических методов исследования. Одним из основных методов в арсенале химика-супрамолекулярщика является спектроскопия **ядерного магнитного резонанса** (ЯМР).

Главное достоинство метода ЯМР спектроскопии заключается в том, что для регистрации спектра могут быть использованы растворы веществ в соответствующих дейтерированных растворителях, а следовательно, для специалиста-химика открывается возможность получения информации о естественных конформациях сложных молекулярно-организованных систем. Поскольку химические сдвиги атомов зависят от их локального микроокружения, то использование спектроскопии ЯМР позволяет также регистрировать формирование ряда межмолекулярных взаимодействий, включая водородную связь.

Ниже представлены структуры органических соединений склонных к самодимеризации в растворах путем образования системы водородных связей.



1. Приведите структуры, отвечающие продуктам самодимеризации соединений **A–E**. (9 баллов)

2. Расположите молекулы **A–E** по возрастанию констант устойчивости их димеров. Ответ обоснуйте. (5 баллов)

На спектре 1H ЯМР (спектр снимали в $CDCl_3$) продукта самодимеризации соединения **A** зарегистрированы отдельные химические сдвиги характерные для NH протонов при 7,4, 8,3 и 10,4 ppm, которые участвуют в формировании водородных связей.

3. Соотнесите химические сдвиги, зарегистрированные на спектре 1H ЯМР, с NH протонами, отвечающими в структуре соединения **A** за формирование продукта самодимеризации. Ответ обоснуйте. (6 баллов)