

Пояснительная записка

Региональный этап Олимпиады по химии проводится в 2 тура. Для каждой из трёх возрастных параллелей: 9-го, 10-го и 11-го классов подготовлен отдельный комплект заданий теоретического и практического туров. В задание теоретического тура входит 5 задач из различных разделов химии для каждой возрастной параллели участников, причём в каждом комплекте заданий есть поощрительные и дифференцирующие задачи. Задание экспериментального тура построено как небольшое исследование. В нём содержится подробная инструкция для выполнения работы и описаны правила оформления полученных результатов.

Длительность каждого тура составляет 5 (пять) астрономических часов.

Распределение тематики задач по классам представлено в таблице:

Задача	1	2	3	4	5
Класс					
9	Неорганическая химия				Физическая химия
10	Неорганическая химия			Органическая химия	Физическая химия
11	Неорганическая химия		Органическая химия		Физическая химия

Одиннадцатый класс

Задача 11-1

Белые порошки солей **A**, **B** и **C** имеют одинаковый качественный состав. Известно, что одним из элементов в их составе является натрий, массовая доля которого в соли **A** составляет 32,39 %, в соли **B** – 36,50 %, в соли **C** – 26,13 %.

При взаимодействии водного раствора AgNO_3 с растворами этих солей наблюдаются следующие явления:

- с солью **A** – выпадает осадок жёлтого цвета (*реакция 1*);
- с солью **B** – белый осадок (*реакция 2*), причём нагревание полученной смеси раствора с осадком приводит к его потемнению за счёт образования частиц серебра (*реакция 3*);
- с солью **C** – сразу начинают образовываться частицы серебра (*реакция 4*), причём процесс значительно ускоряется при нагревании до 50 °С.

Безводные кислоты, соответствующие солям **A** (A_H) **B** (B_H) и **C** (C_H) при 20 °С представляют собой неокрашенные, легкоплавкие, хорошо растворимые в воде твёрдые вещества. При нагревании расплавов кислот B_H и C_H образуется газ **D** с запахом гнилой рыбы (*реакции 5 и 6*), плотность которого при нормальных условиях составляет 1,518 г/л.

1. Установите формулы и напишите названия солей **A**, **B**, **C** и газа **D**.

2. Приведите структурные формулы и названия кислот B_H и C_H .

3. Напишите уравнения реакций 1–6, а также реакций, которые будут протекать при:

- нагревании соли **A** (*реакция 7*);
- взаимодействии щелочного раствора (среда NaOH) соли **B** с HgCl_2 (*реакция 8*);
- взаимодействии водного раствора кислоты C_H с иодом (*реакция 9*);
- взаимодействии газа **D** с иодоводородом (*реакция 10*);
- взаимодействии газа **D** с избытком хлора при нагревании (*реакция 11*).

Задача 11-2

Бурое вещество **A** переменного состава существует только в наноразмерном состоянии (диаметр частиц < 10 нм), а также непременно присутствует в живых организмах в виде белковых

комплексов, обеспечивающих хранение и межклеточную транспортировку жизненно важного элемента **X**.

Вещество **A** может быть получено в лаборатории при действии избытка водного аммиака на раствор соли **B** (*реакция 1*). Свежеприготовленное вещество **A** легко растворяется в серной кислоте с образованием соли **B** (*реакция 2*). Взаимодействие **B** с SO_2 даёт растворимую в воде соль **C** (*реакция 3*), которая из водных растворов выделяется в форме кристаллогидрата (массовая доля **X** 20,1 %, кристаллизационной воды 45,3 %). Кроме того, **B** в водном растворе переводит иодид и сульфид ионы в свободные йод (*реакция 4*) и серу (*реакция 5*).

Из концентрированных растворов соли **B** при добавлении насыщенного раствора сульфата калия (*реакция 6*) можно выделить светло-фиолетовые кристаллы смешанного сульфата **D** (массовая доля **X** 11,1 %, кристаллизационной воды 42,9 %).

Вещество **A** в концентрированном растворе щёлочи может быть окислено хлором (*реакция 7*) с образованием красно-фиолетового раствора соединения **E**, которое можно осадить гидроксидом бария (*реакция 8*) в виде соединения **F**. При обработке 1,37 г **F** избытком соляной кислоты (*реакция 9*) выделяется 179 мл удушливого жёлто-зелёного газа с плотностью 3,17 г/л (н. у.).

Вопросы:

1. Определите неизвестный элемент **X**, **ответ обоснуйте**;
2. Определите вещества **A–F**, **ответ обоснуйте**. Состав **D** и кристаллогидрата **C** подтвердите расчётом;
3. Напишите уравнения *реакций 1–9* (в ионной или молекулярной форме);
4. Растворение кристаллов **D** в воде даёт раствор жёлтого цвета, характерного для водных растворов солей, содержащих элемент **X**. Объясните изменение окраски при растворении **D** (приведите уравнения реакций).
5. Нагревание при 70°C в течение суток вещества **A** в 1 М растворе NaOH приводит к образованию жёлтых игольчатых кристаллов соединения **G** (массовая доля **X** 62,9 %), которое широко распространено в природе в форме минерала, названного в честь великого немецкого поэта. Тот же процесс при 100°C даёт в результате вещество **H** красно-коричневого цвета (массовая доля **X** 70,0 %), также часто встречающееся в природе в форме различных минералов. Определите состав **G** и **H**.

Задача 11-3

Для промышленного получения вещества **X** в России используются два основных способа.

Способ 1: реакция вещества **A** (85,6 % С, 14,4 % Н по массе) с водой в паровой фазе при 300°C , катализатор – нанесённая на силикагель фосфорная кислота (стандартная энтальпия реакции $\Delta H^\circ = -43,7$ кДж в расчёте на 1 моль вещества **A**).

Способ 2: гидролиз распространённого в природе вещества **B** (44,5 % С, 6,2 % Н, 49,3 % О) под действием водного раствора серной кислоты при 250°C под давлением до вещества **C** (40,0 % С, 6,7 % Н, 53,3 % О; $\Delta H^\circ = -26,2$ кДж/моль на 1 моль вещества **C**), затем ферментативное разложение вещества **C** в подкисленном водном растворе ($\Delta H^\circ = -67,7$ кДж/моль на 1 моль вещества **C**).

Энтальпия образования из элементов при стандартных условиях вещества **A** $\Delta_f H^\circ = 1,87$ кДж/г, вещества **B** $\Delta_f H^\circ = -5,93$ кДж/г, вещества **C** $\Delta_f H^\circ = -7,07$ кДж/г.

1. Определите брутто-формулы веществ **X**, **A–C**, напишите их названия. Запишите

уравнения упомянутых реакций.

- Вычислите стандартную энтальпию образования вещества **X**. Приведите расчёты.
- Вещество **A** всегда содержит примесь ближайшего гомолога. Какая основная примесь будет присутствовать в продукте синтеза по методу 1?
- Какой из методов более выгоден экономически в России и Европе, если пренебрегать энергетическими затратами, незначительным выходом и стоимостью катализаторов, а рыночная цена 1 тонны вещества **A** в России составляет 15 000 рублей, в Европе 1 000 евро; вещества **B** в России 40 000 рублей, в Европе 600 евро. Подтвердите ответ расчётом.
- Ещё один распространённый способ получения вещества **X** основан на гидролизе изомера вещества **B** с образованием на первой стадии того же самого продукта **C**. Как называется этот изомер? Требуется ли для его гидролиза более жёсткие условия, чем в случае **B**?
- Вещество **X** может использоваться в качестве альтернативного экологически чистого топлива (хотя и требует несколько модифицированные версии двигателей).
- При какой цене за тонну использование **X** станет экономически выгодно по сравнению с бензином, если себестоимость бензина АИ-95 в России составляет 8 рублей за литр, а теплота сгорания 33 МДж/л? Подтвердите ответ расчётом.

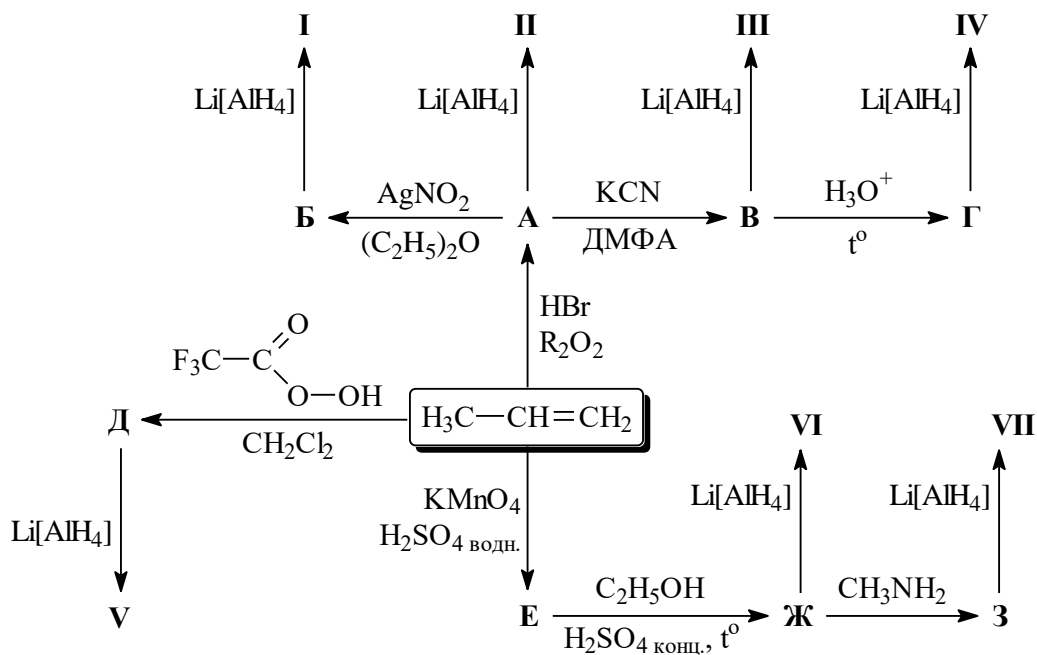
Задача 11-4

Тетрагидridoалюминат лития ($\text{Li}[\text{AlH}_4]$, алюмогидрид лития) часто используется в органическом синтезе в качестве эффективного восстановителя самых разнообразных органических соединений. В лабораторной практике это соединение можно получить при взаимодействии безводного хлорида алюминия с гидридом лития в абсолютном (безводном) диэтиловом эфире.

1. Почему получение $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ важно осуществлять в безводных условиях? Поясните свой ответ с помощью соответствующего уравнения реакции.

2. Можно ли получить безводный AlCl_3 а) при взаимодействии металлического алюминия с концентрированной соляной кислотой; б) при взаимодействии металлического алюминия с хлором; в) при прокаливании кристаллогидрата $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на воздухе? Дайте необходимые пояснения и напишите уравнения упомянутых в пунктах а–в реакций.

На приведённой ниже схеме превращений соединения **I–VII** получены с помощью восстановления алюмогидридом лития соединений **A–З**, принадлежащих к восьми различным классам органических соединений.



Примечание: R = C₆H₅CO–; ДМФА – диметилформамид (растворитель)

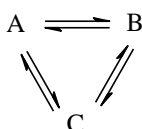
3. Напишите структурные формулы органических соединений А–З и I–VII.

4. Напишите уравнение реакции (со всеми продуктами и стехиометрическими коэффициентами) окисления пропена перманганатом калия в сернокислой среде (получение соединения Е).

Задача 11-5

Равновесие изомеризации

В реакции изомеризации, протекающей в газовой фазе, участвуют три изомера А, В и С. При некоторой температуре T в системе устанавливается равновесие:



Реакциям $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$, $\text{A} \rightleftharpoons \text{C}$ и $\text{B} \rightleftharpoons \text{C}$ соответствуют константы равновесия K_1 , K_2 и K_3 .

Вопросы:

1. Выразите константы равновесия K_1 , K_2 и K_3 через равновесные мольные доли изомеров, содержащихся в смеси.

2. Сколько из этих констант равновесия (одна, две или три) необходимо для расчёта состава равновесной смеси в указанной системе? Объясните свой ответ.

3. Выведите формулы для расчёта равновесных мольных долей изомеров А, В и С в смеси через константы равновесия.

4. Изомер А нагревали при температуре 500 К до достижения равновесия. Выход изомера В составил 28 %, а изомера С 56 %. Рассчитайте значения констант K_1 , K_2 и K_3 .

5. При 600 К стандартные энергии Гиббса образования трёх изомерных веществ А, В и С – *n*-пентана, изопентана (2-метилбутана) и неопентана (2,2-диметилпропана) равны 141, 138 и 145 кДж/моль соответственно. Рассчитайте значения констант равновесия K_1 , K_2 и K_3 и мольные доли изомерных пентанов в равновесной смеси.

Необходимые знания:

Стандартная энергия Гиббса образования вещества – изменение энергии Гиббса для реакции образования данного вещества из простых веществ при стандартных условиях. Обозначается $\Delta_f G^\circ$ (индекс *f* обозначает «formation» (образования), значок $^\circ$ обозначает стандартные условия).

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K, \text{ или } K = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}}.$$

$$R = 8.314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$