

Методические материалы для проведения заключительного этапа
(задания первого теоретического тура)

Арпярй В.В., Архангельская О.В., Бачева А.В., Болматенков Д.Н.,
Дроздов А.А., Ерёмин В.В., Зима А.М., Карнаузов Т.М.,
Кузнецов Д.В., Курамшин Б.К., Плодухин А.Ю., Седов И.А.,
Серяков С.А., Швед А.М.

Под редакцией председателя Методической комиссии Всероссийской
химической олимпиады школьников,
академика РАН, профессора,
президента Химического факультета МГУ
имени М. В. Ломоносова
В. В. Лунина

© Центральная методическая комиссия
Всероссийской олимпиады школьников по химии, 2019 г.

Оглавление

<i>Девятый класс</i>	4
Задача 9-1	4
Задача 9-2	5
Задача 9-3	6
Задача 9-4	8
Задача 9-5	8
<i>Десятый класс</i>	10
Задача 10-1	10
Задача 10-2	11
Задача 10-3	12
Задача 10-4	14
Задача 10-5	16
<i>Одиннадцатый класс</i>	17
Задача 11-1	17
Задача 11-2	18
Задача 11-3	20
Задача 11-4	21
Задача 11-5	23

Девятый класс

Задача 9-1

«Буровая вода»

Башкортостан является одним из лидеров по нефтедобыче в России. При добыче нефти вместе с ней на поверхность извлекаются буровые воды, обогащенные некоторыми минеральными солями. Получение простого вещества А из буровых вод можно провести двумя путями:

1) Пропусканием хлора в буровую воду (*р-ция 1*) и последующей экстракцией А в бензольный раствор. Регенерацию бензола осуществляют, прибавляя медные опилки (*р-ция 2*), что сопровождается исчезновением характерной окраски экстракта. Медь регенерируют нагреванием с железом (*р-ция 3*), образующийся продукт растворяют, обрабатывают стехиометрическим количеством хлора (*р-ция 4*) и получают вещество А.

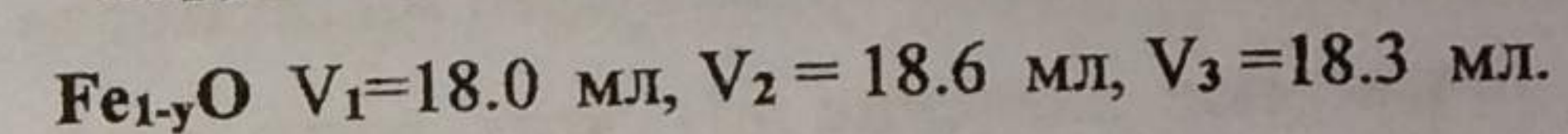
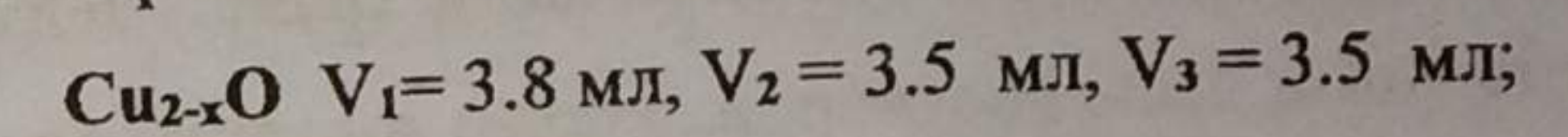
2) Подкислением буровой воды серной кислотой и продуванием воздуха, вместе с ним уносятся пары А (*р-ция 5*), которые пропускают через раствор-ловитель. Этот раствор содержит соду и сульфит натрия. В результате вещество А переходит в то же соединение В (*р-ция 6*), в виде которого он присутствует в буровой жидкости. Технический А из этого раствора выделяют действием стехиометрического количества хлора (*р-ция 1*).

Для стандартизации раствора С использовали следующую методику:

Дихромат калия массой 2.5735 г растворили в воде и довели до метки в колбе на 100.00 мл. Взяли пробу $V_a = 10.00$ мл, к которой прибавили 2М серную кислоту и раствор В, взятый в избытке (*р-ция 7*). Раствор изменил окраску, после к нему прибавили 100 мл воды и титровали раствором С до исчезновения окраски (*р-ция 8*). Объемы титранта для трех титрований: 10.1 мл, 10.7 мл и 10.5 мл. Прибавление к С 2М серной кислоты вызывает помутнение раствора и выделение газа (*р-ция 9*), при этом в растворе остается только сульфат натрия, поэтому титруемый раствор предварительно разбавляют водой для понижения кислотности.

Стандартизованный раствор С использовали для исследования

нестехиометрических оксидов меди и железа. Навеску исследуемого оксида массой 0.2500 г прибавили к раствору В, затем прилили 2М серную кислоту (*р-ция 10 и 11*), раствор помутнел, к нему прибавили спустя некоторое время 100 мл воды и титровали раствором С до исчезновения окраски (*р-ция 8*). Объемы С для трех титрований полученных растворов составляют:



Вопросы:

1. Установите формулы веществ А, В, С.
2. Напишите уравнения реакций 1-11, для реакций 10 и 11 используйте x и y при записи уравнений.
3. Определите молярную концентрацию стандартного раствора С.
4. Рассчитайте значения x и y для нестехиометрических оксидов по данным титрования.
5. Какой индикатор используют для определения конечной точки титрования в описанных экспериментах?

Задача 9-2

Для определения содержания хлорида кальция в растворе химик Колбочкин использовал следующую методику титрования. Отобранную с помощью пипетки аликвоту анализируемого раствора объемом 10.00 мл он поместил в коническую колбу для титрования, добавил из бюретки 20.0 мл раствора А, тщательно перемешал и профильтровал через бумажный фильтр в чистый стакан. Остатки осадка он смыл со стенок конической колбы несколькими порциями дистиллированной воды на тот же фильтр. Осадок вместе с фильтром Колбочкин возвратил в ту же коническую колбу, добавил бюреткой 30.0 мл раствора Б и тщательно перемешал до полного растворения осадка. К содержимому он добавил 1 каплю раствора В и оттитровал раствором А до перехода окраски из красной в оранжевую. Объем раствора А, затраченный на титрование, составил $V_1 = 7.0$ мл.

Для уточнения результатов анализа Колбочкин количественно перенес фильтрат, полученный как описано выше, из стакана в чистую колбу для титрования. Он добавил к нему 1 каплю раствора Г и оттитровал раствором Б до полного исчезновения окраски, затратив при этом V_2 мл раствора Б.

Известно, что в распоряжении Колбочкина были следующие растворы реактивов (концентрации всех растворов, кроме индикаторов – 0.1 моль/л; в скобках указано примерное значение рН этих растворов): Na_2SO_4 (рН 7), Na_2CO_3 (рН 12), NaF (рН 8), NaHCO_3 (рН 8), NaH_2PO_4 (рН 5), HF (рН 2), HCl (рН 1), H_3BO_3 (рН 5), индикаторы: метиловый оранжевый (область перехода $\Delta\text{pH}=3-4.5$), фенолфталеин (область перехода $\Delta\text{pH}=8-10$).

1. Какие реактивы из имеющихся у Колбочкина были использованы в методике? Напишите формулы или названия веществ А – Г.
2. Напишите уравнения всех протекающих в ходе анализа химических реакций неорганических веществ (4 уравнения).
3. По результатам анализа рассчитайте концентрацию хлорида кальция в анализируемом растворе.
4. Рассчитайте объем титранта V_2 , пошедший на титрование фильтрата.
5. Можно ли было использовать в данной схеме анализа того же самого раствора хлорида кальция растворы реактивов с концентрацией 0.06 моль/л (все вводимые объемы растворов остаются теми же)? Ответ обоснуйте.

Какой метод титрования использовал Колбочкин – кислотно-основное, осадительное, окислительно-восстановительное или комплексометрическое титрование?

Задача 9-3

«Вторичная переработка»

Уфа находится у слияния рек Белой (Агидель по-башкирски) и Уфимки. Весной в период половодья воды рек выносятся на заливные луга... твердые бытовые отходы (ТБО), которые кто-то не смог донести до мусорного бака, сохраняя тем самым красоту прибрежных зон.

Многие ТБО подвергаются сортировке и вторичной переработке, например, интересующие нас *изделия*, состоящие в основном из двух металлов, отделяют от других отходов с помощью магнита. Одним из способов выделения более ценного металла А является обработка изделий 3М NaOH в присутствии атмосферного O_2 (*р-ция 1*). В результате образуется соль Б, а металл основы Д не растворяется. При пропускании CO_2 через образовавшийся раствор выпадает осадок В (*р-ция 2*), который отделяют центрифугированием, прокаливают (*р-ция 3*) и получают вещество Г (21.2 % масс. кислорода), составляющее основу минерального сырья для получения А. Прокаливание концентратов, содержащих 35-50% Г, с углем (*р-ция 4*) при 850-1000°C приводит к металлу А.

Металл Д во влажном воздухе становится буро-коричневым, превращаясь в вещество Е (*р-ция 5*), прокаливание которого дает вещество Ж (*р-ция 6*) черного цвета. Ж наряду с минералом красно-бурого цвета З (30.0% масс. кислорода), имеющим тот же качественный состав, в промышленности восстанавливают до металла Д коксом при высокой температуре (*р-ции 7 и 8*). Из тонких пластин Д формируют заготовки нужной формы и наносят металл А, тем самым регенерируя *изделие*.

1. Определите неизвестные вещества А – З. Ответ аргументируйте.
2. Составьте уравнения всех реакций, упомянутых в условии.
3. Как называются получаемый композитный материал и изготавливаемое из него изделие?
4. Почему нельзя обойтись без металла А при изготовлении изделия?
5. Что произойдет с изделием во влажной атмосфере, если нарушится целостность покрытия, изготовленного из: а) меди, б) цинка? Приведите уравнения реакций. Ускорится или замедлится разрушение металла основы по сравнению с изделием, покрытым А?
6. Для ускорения процесса отделения металла А к раствору 3М NaOH прибавляют: а) NaNO_3 , б) $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Объясните роль этих веществ в ускорении процесса в форме уравнений реакций.
7. С какой целью садоводы закапывают весной изделия в землю под яблони и груши?

Задача 9-4

Два минерала **A** и **B** желтого и оранжевого цвета часто встречаются в природе вместе. Они состоят из двух элементов **X** и **Y**. При сжигании на воздухе смеси **A** и **B** образуются твердое летучее вещество **C** и газ **D**, вызывающий помутнение известковой воды и обесцвечивающий раствор перманганата калия. Известно, что вещество **B** имеет молекулярное строение и его пары тяжелее воздуха почти в 15 раз. Для получения 1 л газа **D** (н.у.) требуется сжечь 3.66 г **A** или 4.78 г **B**.

1. Определите элементы **X**, **Y**, а также вещества **A**, **B**, **C**, **D**.
2. Запишите уравнения реакций.
3. Изобразите структурную формулу **B**, зная, что элементы **X** и **Y** имеют такие же валентности, как в веществе **A**.

Задача 9-5

Сверхпроводящий борид

В 2001 году группа японских ученых обнаружила сверхпроводимость у борида металла **M**, имеющего формулу MB_2 . С того времени его химические и физические свойства подробно изучаются.

Борид металла **M** как потенциальный компонент материалов для устройств, использующих сверхпроводимость, был проверен на устойчивость к воздействию воды. Оказалось, что MB_2 взаимодействует с водой при температурах выше 39°C (реакция 1). Рассчитанная из экспериментальных калориметрических данных энтальпия гидролиза MB_2 составляет -97.3 кДж/моль (в расчете на 1 моль бориды). В результате гидролиза образуются диборан (B_2H_6), твердый бор и гидроксид $M(OH)_n$. Энтальпии образования гидроксида металла, бориды металла, диборана и жидкой воды составляют -924.7 , -245.1 , $+31.4$ и -285.9 кДж/моль.

1. Определите n в формуле гидроксида $M(OH)_n$.
2. Определите металл **M**, если масса смеси двух осадков после помещения её в соляную кислоту и просушивания твердого остатка уменьшается в 5 раз.

3. Напишите уравнение реакции 1.

Сверхпроводимость MB_2 обусловлена его слоистой кристаллической структурой (рис. 1). Атомы бора в MB_2 образуют слои, подобные слоям в графите, в которых атомы бора связаны одинаковыми по энергии и длине ковалентными связями, что показано на виде элементарной ячейки сверху (справа на рис. 1).

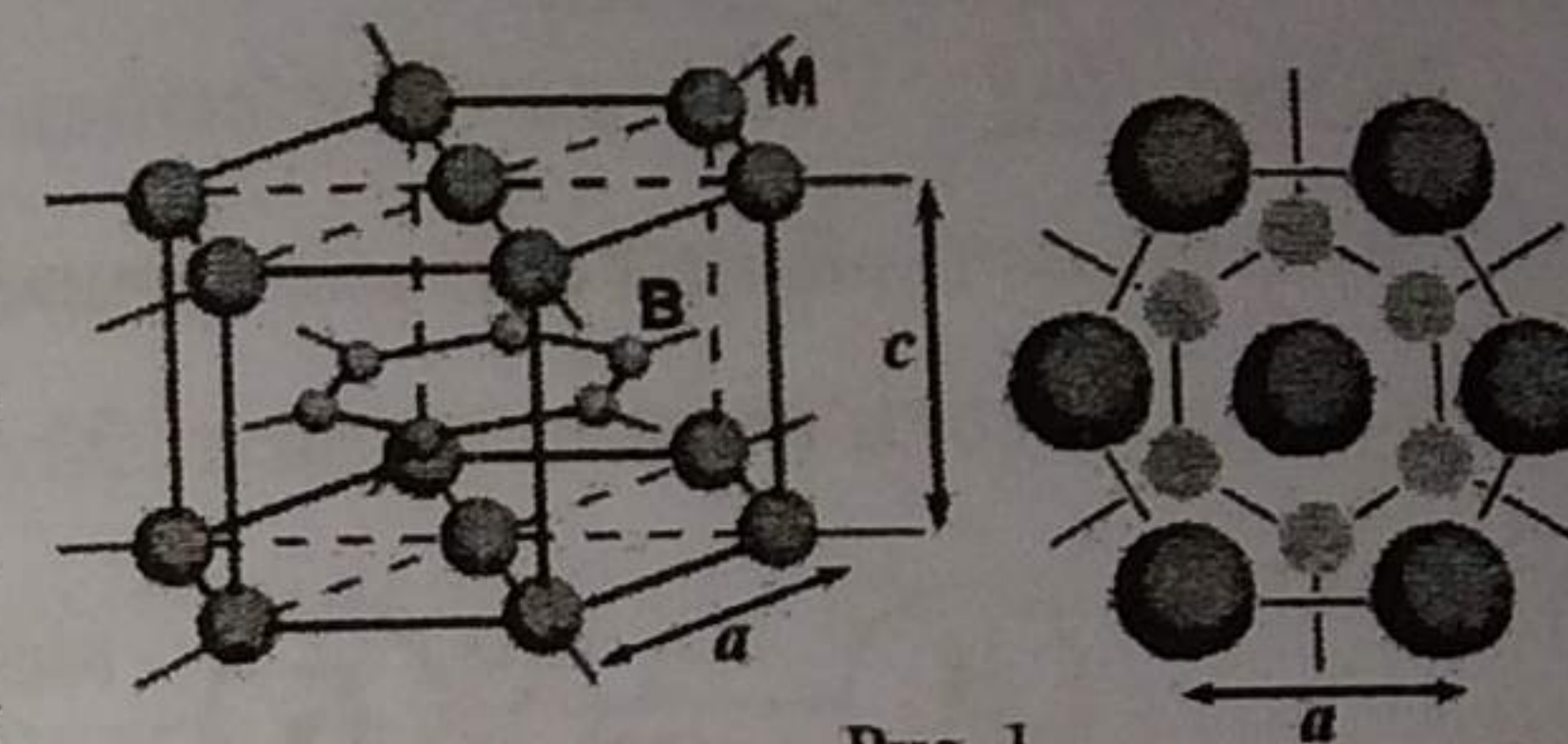


Рис. 1

4. Параметр ячейки $a = 3.086 \text{ \AA}$. Определите длину связи **B-B** в структуре бориды MB_2 .

В 2008 году впервые был предложен метод получения нанонитей из бориды металла. Для этого использовали метод HPCVD (гибридное физико-химическое осаждение пара): **M** нагревали до температуры 650°C при низком давлении, образующиеся пары **M** реагировали с дибораном, образуя на медной подложке нити MB_2 длиной до нескольких микрометров и диаметром порядка сотен нанометров (реакция 2). Сечение нитей представляет собой правильный шестиугольник.

5. Напишите уравнение реакции 2. Если вы не смогли определить металл **M** в п. 2, обозначайте его символом **M**.

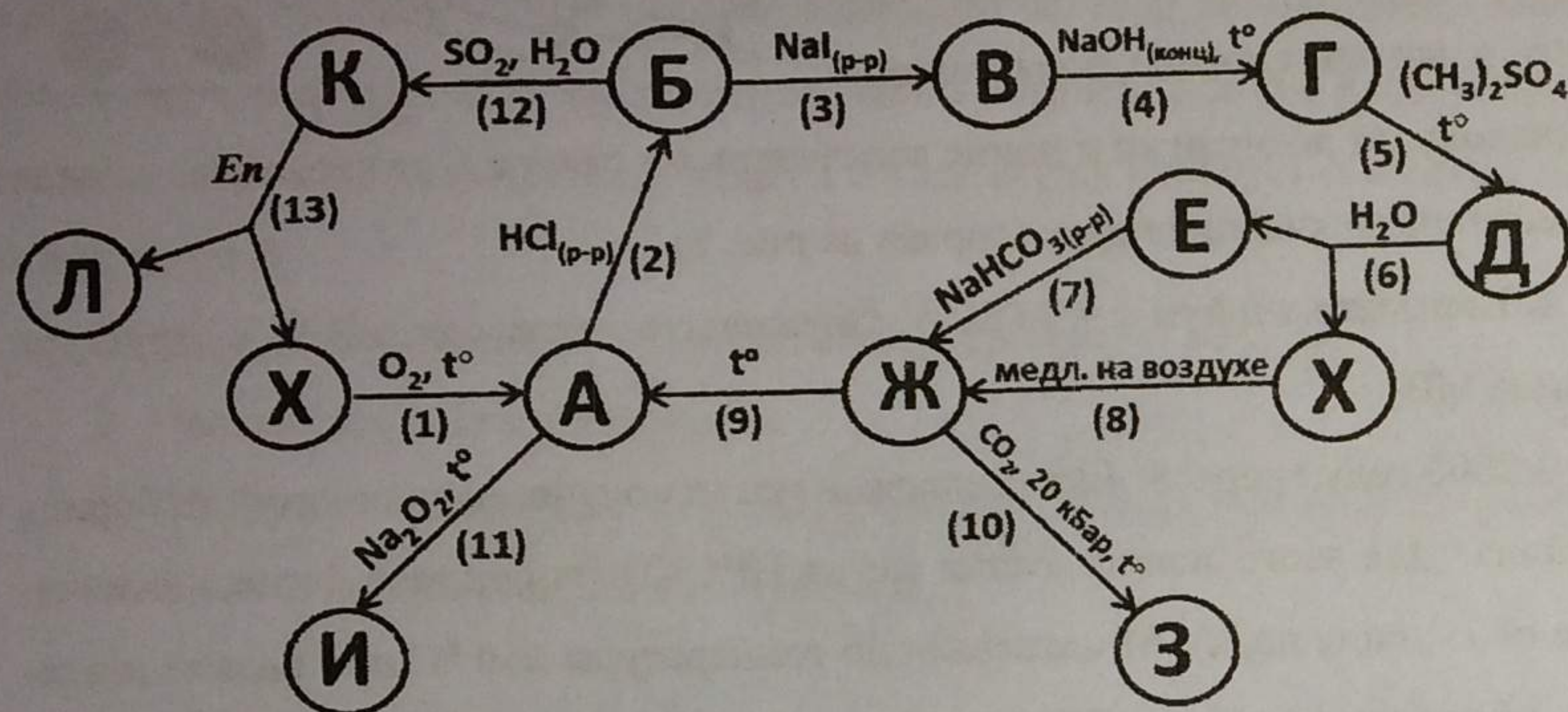
6. Нанонить длиной 1.50 мкм и стороной шестиугольника 200 нм содержит $5.36 \cdot 10^9$ атомов металла **M**.

- а) Рассчитайте объем кристалла (в нм^3).
- б) Сколько атомов металла содержится в одной гексагональной ячейке бориды?
- в) Рассчитайте параметр c ячейки бориды **M**.

Десятый класс

Задача 10-1

На приведенной ниже схеме приведены превращения соединений А–Л, содержащих в своем составе элемент X.



Дополнительная информация:

- X – простое вещество, образованное элементом X.
- En – этилендиамин.
- Вещества В, Г, Ж нерастворимы в воде. Их цвета приведены ниже.

В	Г	Ж
белый	кирпично-красный	зеленый

- Вещество Е в виде кристаллогидрата можно купить в садоводческом магазине.
- Потеря массы при переходе Ж → А составляет 28.05 %.
- Увеличение массы при переходе Ж → З составляет 49.02 %.
- Содержание элемента X в соединении Ж составляет 57.48 % по массе.

Вопросы:

1. Установите элемент X и состав соединений А–Л.
2. Напишите уравнения реакций (1 – 13), приведенных на схеме.
3. При взаимодействии раствора соединения Е с избытком раствора цианида калия выделяется бесцветный газ. Напишите уравнение этой реакции.

Задача 10-2

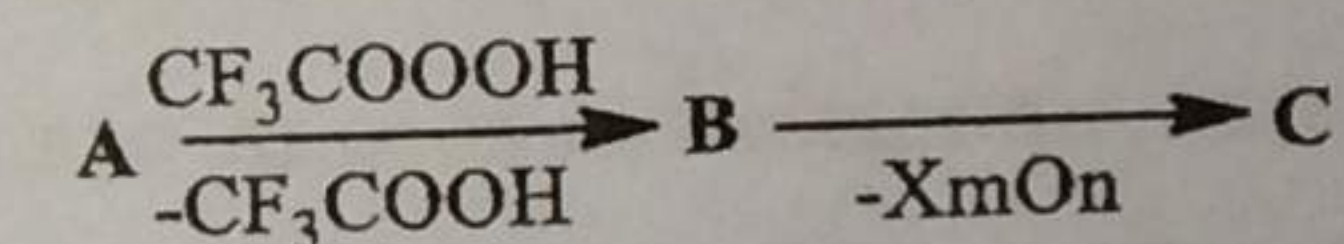
Чтоб не распалась связь времён

«Молекулярный цветок»

Красные кристаллы бинарного вещества А состоят из молекул, имеющих плоское строение и содержащих столько же атомов одного из элементов, сколько содержат молекулы его наиболее устойчивой при н.у. аллотропной модификаций. Молекула А напоминает раскрывшийся цветочный бутон, включает 9 циклов, а при повороте на угол 45° совмещается со своим исходным положением.

Навеску вещества А массой 6.72 г тщательно перемешали с избытком порошка алюминия и нагрели (р-ция 1), полученную твердую смесь перетерли в ступке, разделили на две равные части, которые подвергли испытаниям. Одну часть растворили в избытке соляной кислоты (р-ции 2, 3 и 4), вторую – в избытке раствора гидроксида натрия (р-ции 5, 6 и 7). В обоих случаях наблюдается выделение газа (5.376 л (н.у.) при обработке кислотой и 4.032 л (н.у.) при обработке щелочью) и образование прозрачного раствора.

Группа ученых, впервые синтезировавшая А, планировала получить новую аллотропную модификацию одного из элементов, входящих в его состав, по схеме:



Предполагалось, что при удалении элемента X из молекулы В ни одна из σ-связей между атомами интересовавшего авторов элемента не разорвется, а в получившейся аллотропной модификации все атомы будут равноценны.

1. Определите молекулярную формулу А, ответ подтвердите расчетом.
2. Напишите уравнения реакций, проведенных при определении состава А.
3. Вычислите взятую для опытов массу алюминия и его избыток в % от расчетного.
4. Изобразите структурные формулы А, В и С.

Задача 10-3

– Шляпник, что же общего у ворона и письменного столика?

– Ни малейшего понятия

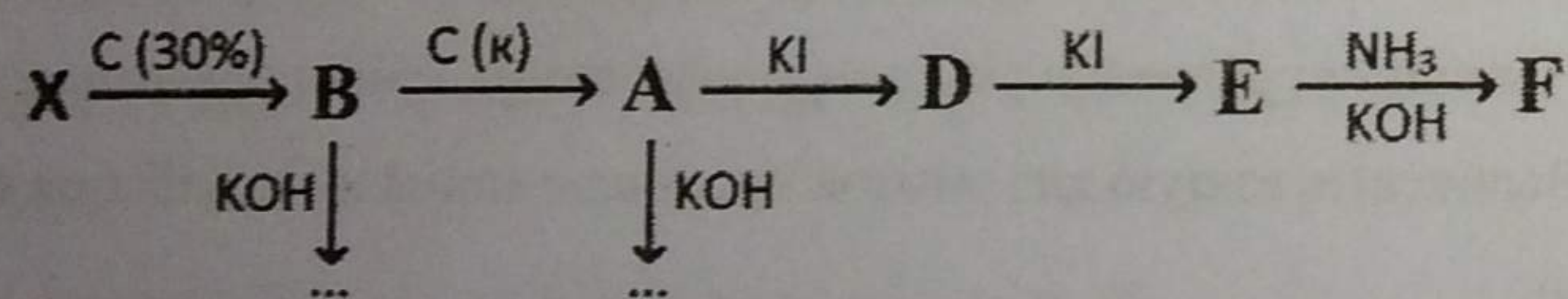
Л. Кэрролл («Алиса в стране чудес»)



Льюис Кэрролл, создавая образ своего Сумасшедшего шляпника, использовал описание нелепых поступков шляпников XIX века, для которых было характерно редкое заболевание, вызванное отравлением соединением А, которое использовалось для размягчения материи при изготовлении фетра. Интересно, что простое вещество, образованное элементом Х, входящим в состав А, в древности считалось важнейшим исходным веществом в операциях священного тайного искусства по изготовлению препаратов, продлевающих жизнь и именуемых «пилюлями бессмертия».

Соединение В, имеющее тот же элементный состав, что и А, получают действием 30%-й кислоты С на простое вещество Х (*p*-ция 1), взятое в избытке. Действие на В раствора щелочи приводит к выпадению черного осадка (*p*-ция 2), а обработка раствором концентрированной кислоты С к образованию соединения А (*p*-ция 3). При взаимодействии А с КОН образуется осадок желтого цвета (*p*-ция 4). Обработка А раствором KI приводит сначала к выпадению осадка D (*p*-ция 5), а затем, при избытке иодида, осадок переводится в раствор соединения Е (*p*-ция 6). Е – широко известный качественный реагент на аммиак и соли аммония. При реакции Е с щелочным раствором аммиака выпадает бурый осадок F ($\omega(\text{N})=2.5\%$) (*p*-ция 7).

Ниже приведена схема описанных выше превращений элемента Х:



1. Определите неизвестные вещества Х, А – F. Напишите уравнения описанных реакций (1 – 7). Учтите, что соединение В диамагнитно*.

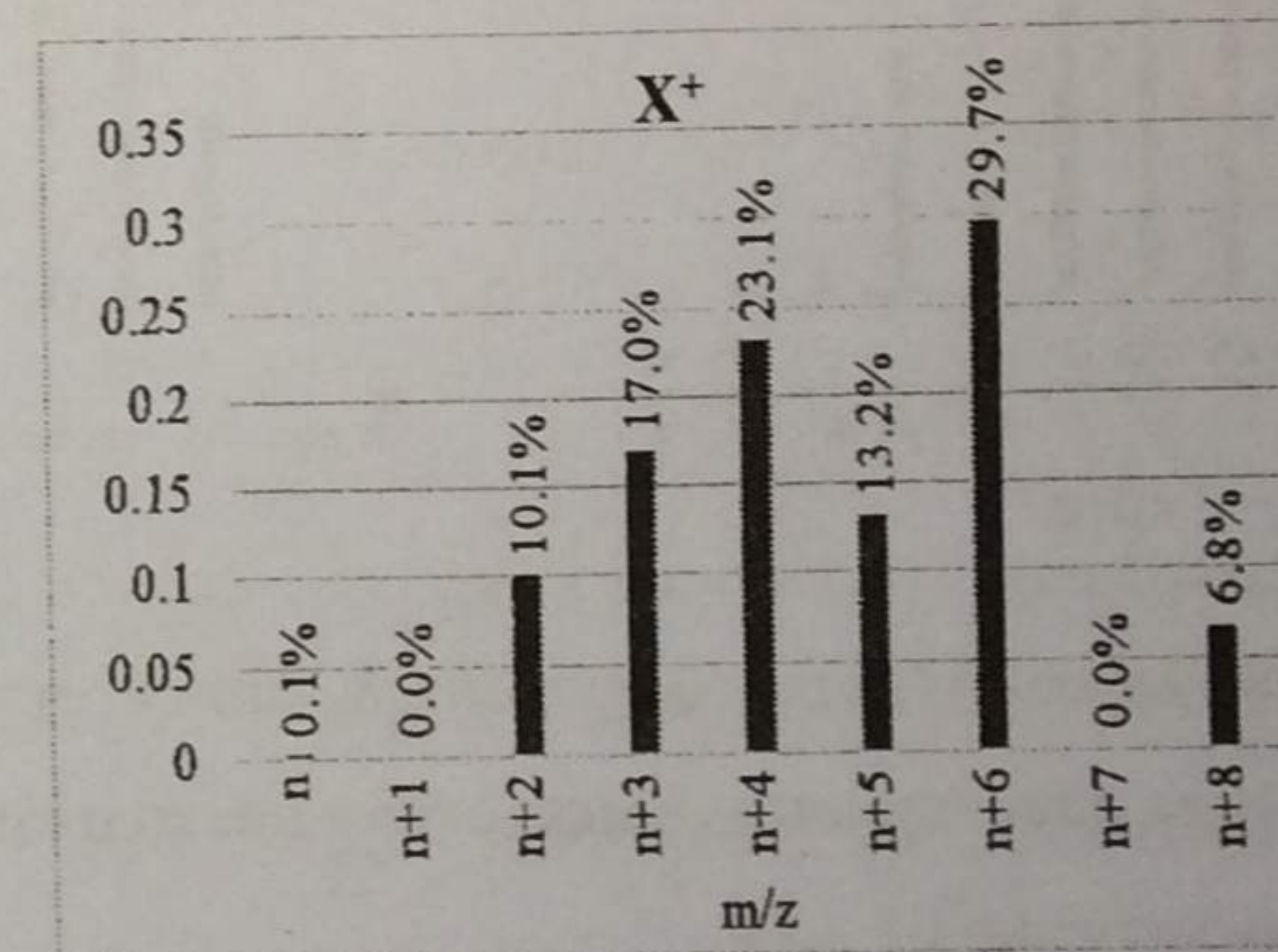
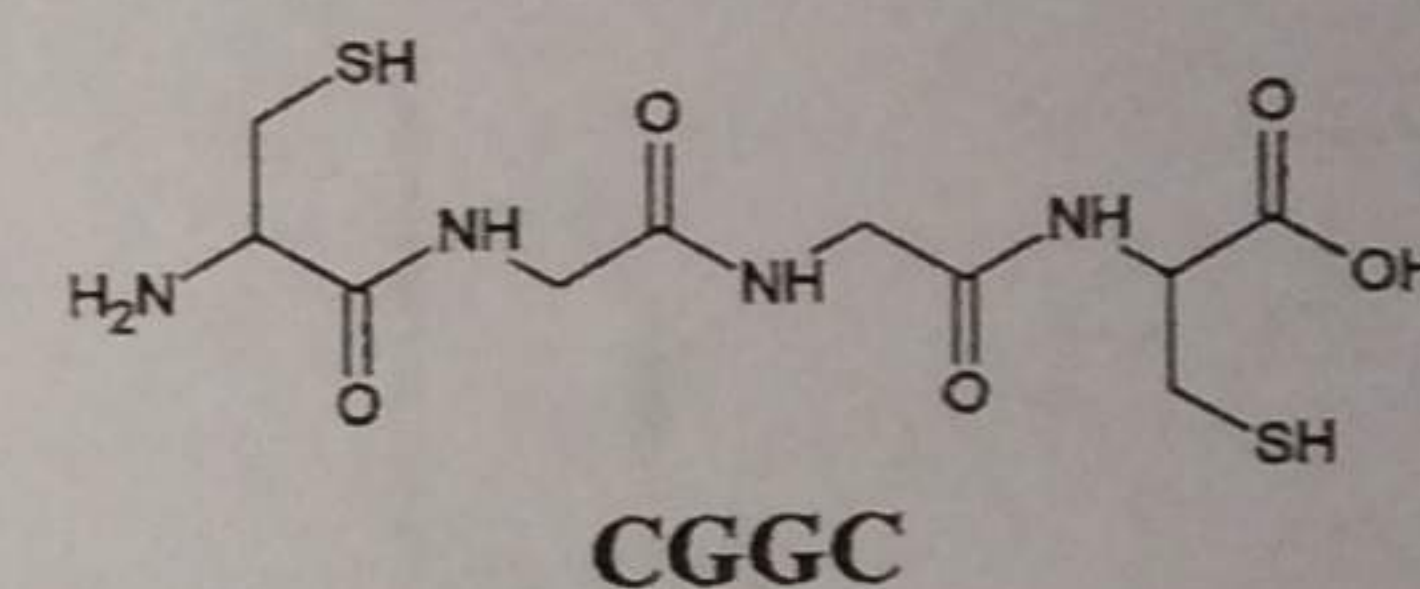
2. Как можно провести обратные превращения из А в В, а затем в Х? Приведите уравнения химических реакций.

Если в *p*-ции 5 использовать КВг, то полученное вещество G при нагревании со стехиометрическим количеством красного фосфора и Х в течение 12 суток при температуре 300°C в запаянной ампуле превращается в светло-желтый кристаллический порошок Н ($\omega(\text{P})=4.47\%$), структурный аналог соединения F.

3. Определите вещества G и Н.

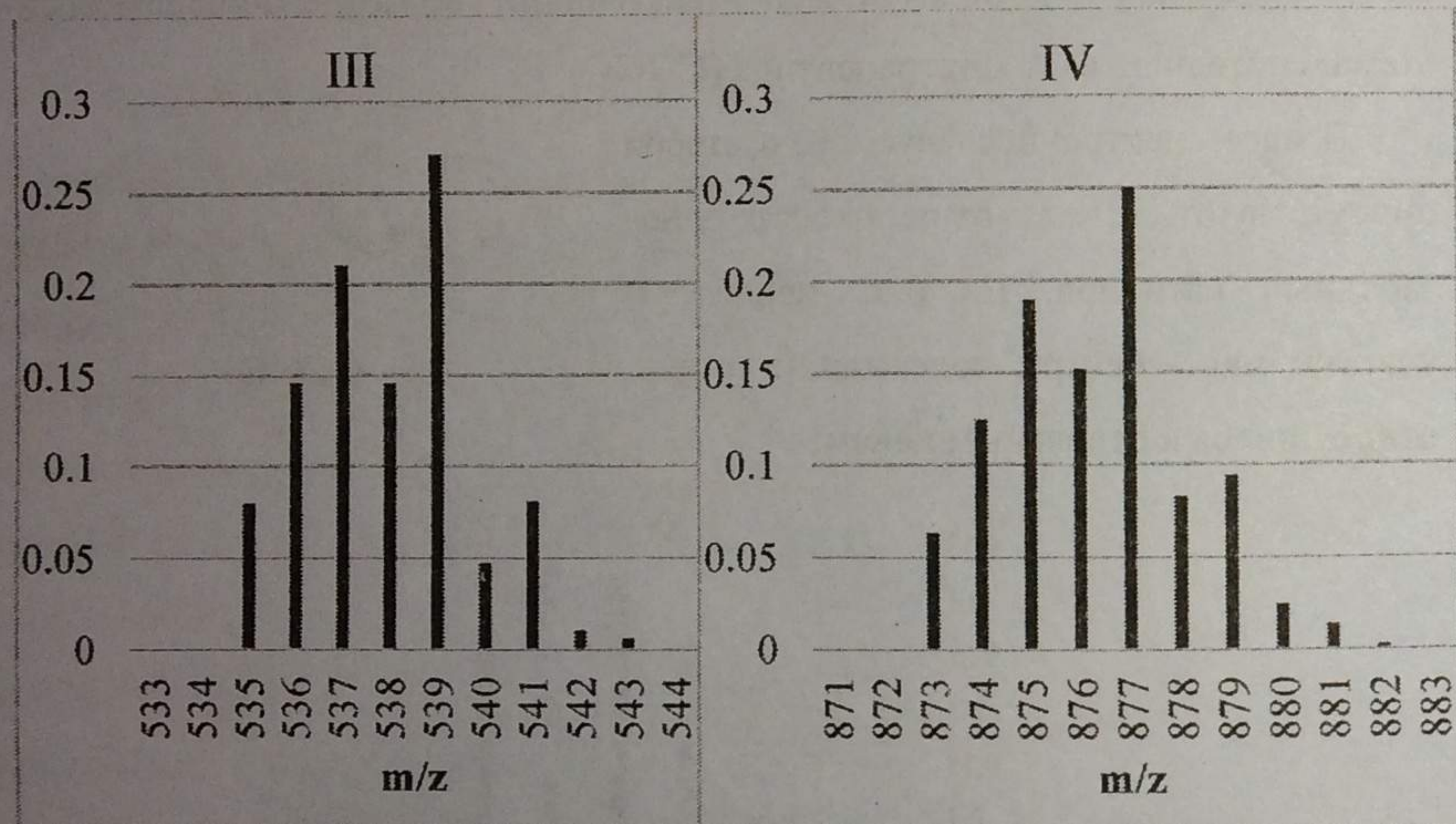
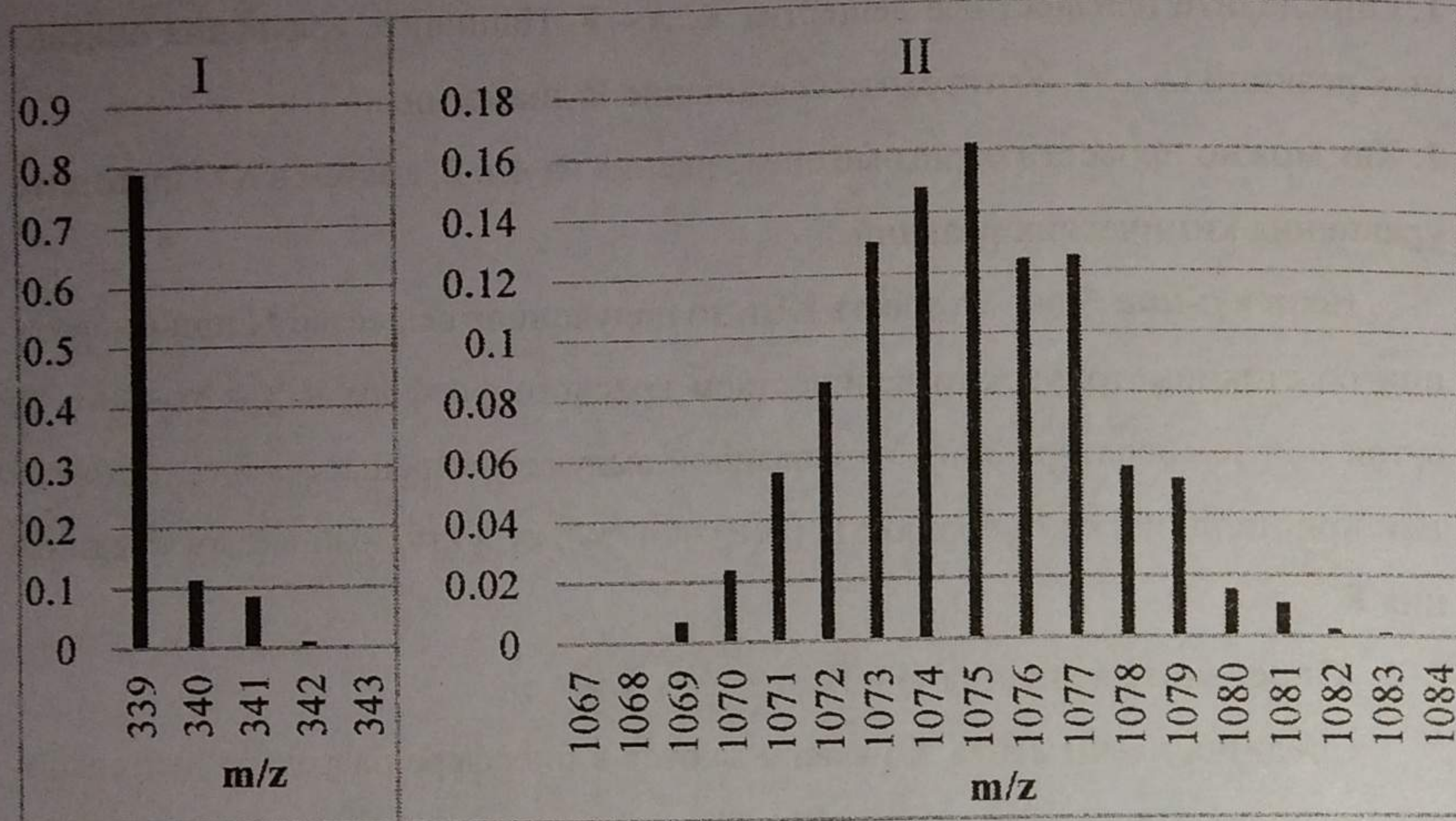
Соединения элемента Х накапливаются в биосфере благодаря деятельности человека. Для изучения усвоения Х растениями рассмотрена модельная система, состоящая из А и тетрапептида (CGGC).

В масс-спектре† исследуемого раствора присутствуют сигналы от нескольких однозарядных катионов. На рис. приведены участки масс-спектра, содержащие линии, относящиеся к отдельным ионам:



* Диамагнитно, значит не содержит неспаренных электронов

† масс-спектрометрия – метод исследования вещества путем определения отношения массы к заряду (m/z) и количества заряженных частиц, образующихся при том или ином процессе воздействия на вещество. По оси ординат на графиках отложены мольные доли частиц данного состава с соответствующими m/z .

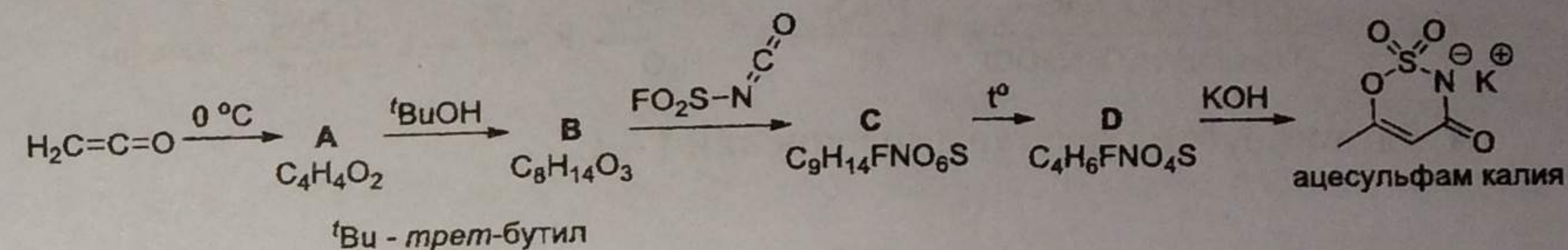


4. Определите массу самого легкого изотопа X, присутствующего в природной смеси изотопов. Чем обусловлено присутствие нескольких линий в спектре I? Установите состав катионов I – IV.

Задача 10-4

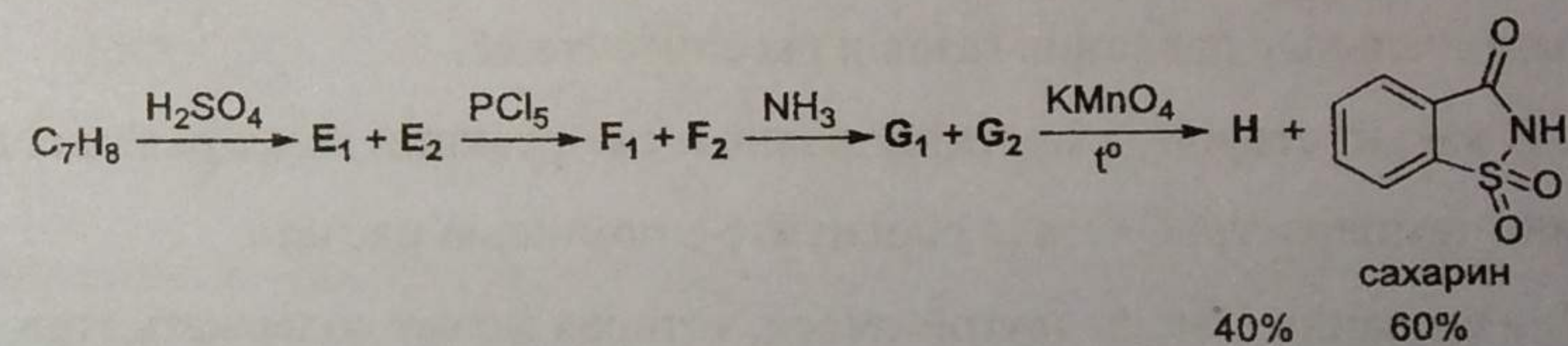
Проблема сахарного диабета II типа является одной из насущных, несмотря на наличие большого числа эффективных препаратов и разработку новых. Для того чтобы больные сахарным диабетом могли иногда порадовать себя

сладким, на прилавках аптек и супермаркетов стали появляться специальные продукты со сладким вкусом, не содержащие глюкозу. Один из подсластителей, используемых в таких продуктах (*E950* или *ацесульфам калия*), был впервые описан Карлом Клаусом в 1967 году:



1. Расшифруйте структуры соединений A – D.

Еще раньше, в далеком 1879 году, уроженец города Тамбов, немецкий химик Фальберг получил из толуола имид *орто*-сульфобензойной кислоты, у которого неожиданно обнаружился сладкий вкус. Вещество назвали *сахарином*. Это был первый синтетический подсластитель. Несмотря на то, что это вещество в 500 раз слаще сахара, оно не усваивается организмом, не имеет пищевой ценности и не может превратиться в жир. Сегодня это самый применяемый подсластитель, он разрешён и используется в 90 странах мира, в том числе и в России. Единственный недостаток сахарина – неприятный металлический привкус. Синтез сахарина осуществляется по следующей схеме:



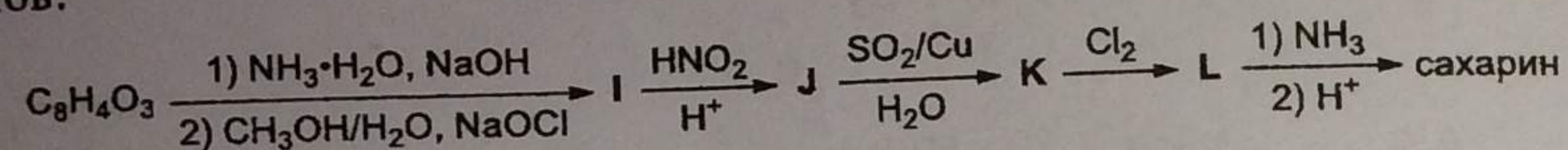
2. Расшифруйте структуры соединений E₁, E₂, F₁, F₂, G₁, G₂ и H.

В приведенной выше методике синтеза получалась смесь продуктов, и в 1891 году Фальберг ввел дополнительную стадию очистки, основанную на разнице в растворимости сахарина и вещества H при определенном значении pH.

3. Укажите функциональные группы в сахарине и веществе H, которые обуславливают разницу в растворимости.

В 1950-х годах О. Сени и Г. Ф. Шлаудекер разработали альтернативный подход для синтеза сахарина из фталевого ангидрида. Этот процесс был

адаптирован для коммерческого применения в середине 1950-х годов компанией Maumee Chemical Company из Толедо (Огайо, США). У него есть главное преимущество – отсутствие необходимости дорогостоящего разделения продуктов.



4. Расшифруйте структуры соединений I – L.

Задача 10-5

Сгорание равновесной смеси

При сгорании 1 моль смеси, содержащей этилен и водород, выделилось 848.5 кДж теплоты. В другом опыте в то же количество смеси внесли катализатор гидрирования, выдержали достаточное для установления равновесия время и сожгла образовавшуюся смесь. При этом выделилось 793.2 кДж теплоты. Измерения проводили при общем давлении 1 бар, все теплоты приведены к стандартным условиям.

1. Установите состав исходной и конечной смесей (в мольных процентах).
2. Запишите выражение для константы равновесия реакции гидрирования через парциальные давления газов и рассчитайте её.
3. В какую сторону сместится равновесие реакции гидрирования при повышении температуры? Ответ обоснуйте с помощью расчёта.

При сгорании 1 моль другой смеси, которая может содержать этан, этилен и водород, выделилось 1417.7 кДж теплоты. После выдерживания смеси над катализатором теплота сгорания повысилась до 1428.0 кДж. Температура и давление были такими же, как и в первом опыте.

4. В прямом или в обратном направлении идёт реакция гидрирования в этом случае? Ответ обоснуйте.

5. Установите состав исходной и конечной смесей (в мольных процентах).

Дополнительная информация

Стандартные теплоты сгорания веществ: $Q_{\text{сгор.}}(\text{C}_2\text{H}_4) = 1411$ кДж/моль;
 $Q_{\text{сгор.}}(\text{C}_2\text{H}_6) = 1560$ кДж/моль; $Q_{\text{сгор.}}(\text{H}_2) = 286.0$ кДж/моль

Одиннадцатый класс

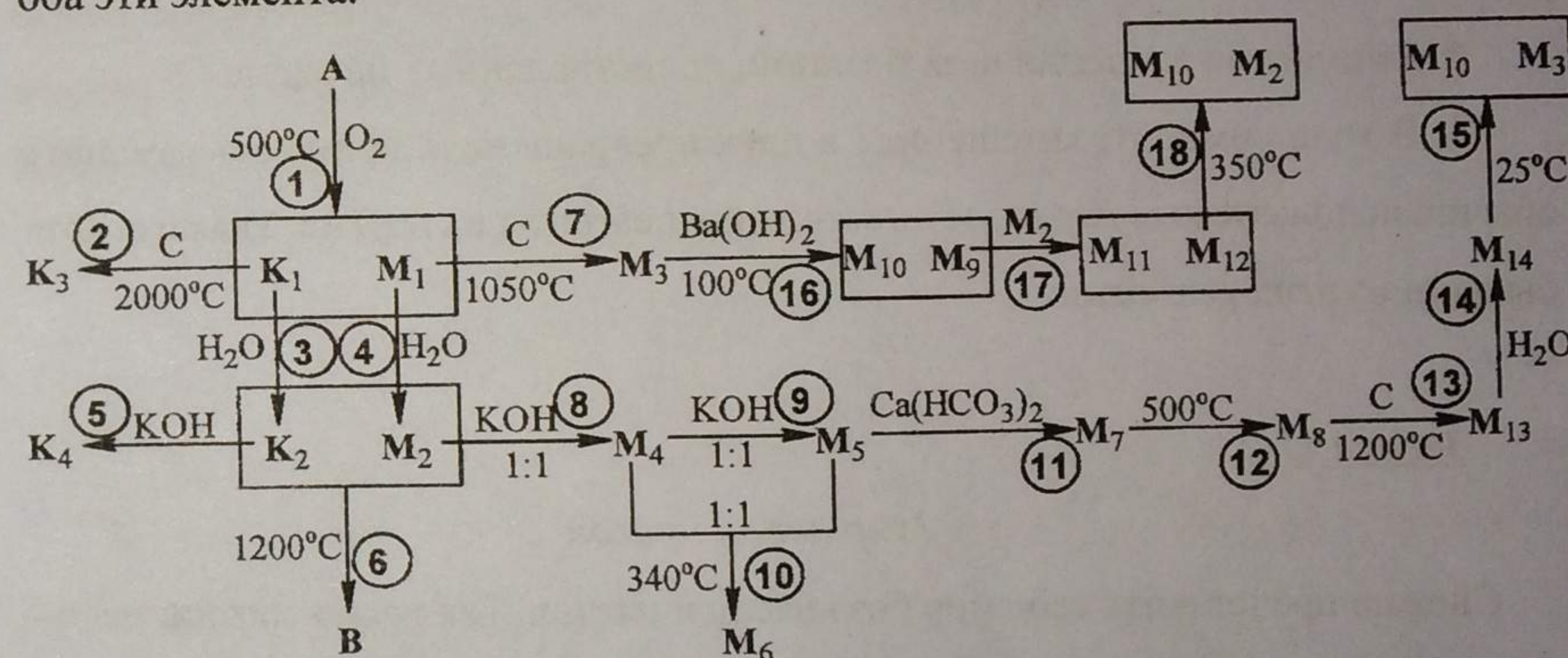
Задача 11-1

Посвящается 150-летию открытия Периодической Системы

«Импортозамещение»

В представленной задаче все без исключения символы химических элементов можно набрать в русской раскладке клавиатуры, для этого в некоторых популярных реакциях нам потребовалось заменить привычные реагенты на аналогичные.

На схеме вещества K_n (в честь Кирилла[†]) содержат элемент 1, вещества M_m (в честь Мефодия) элемент 2. Соединения А и В содержат одновременно оба эти элемента:



- Вещество А изоструктурно[§] сфалериту (сульфиду цинка), а В изоструктурно кварцу (оксиду кремния)

- Обжиг вещества А (содержит 25.9% элемента 1^{**}) в токе кислорода приводит к газообразному при 500°C продукту M_1 и жидкому в этих условиях K_1 . Оба продукта взаимодействуют с углеродом при нагревании, образуя вещество

[†] Кирилл и Мефодий – создатели славянской азбуки;

[§] Кристаллические вещества называют изоструктурными, если они имеют одинаковую кристаллическую структуру;

^{**} Здесь и далее в задаче приведены массовые доли элементов.

K_3 (78.3% элемента 1), используемое для изготовления сверхпрочных нитей и M_3 , широко используемое в химической промышленности. Кипячение веществ K_1 и M_1 с водой приводит к кислотам K_2 и M_2 , соответственно. Для синтеза B (10.2% элемента 1 и 29.3% элемента 2) готовят эквимольный раствор K_2 и M_2 , упаривают его и прокалывают остаток. Кислоты K_2 и M_2 реагируют с водным раствором KOH , давая K_4 и M_4 , соответственно.

- M_{13} образуется из M_3 в качестве единственного твердого продукта реакции.

Вопросы:

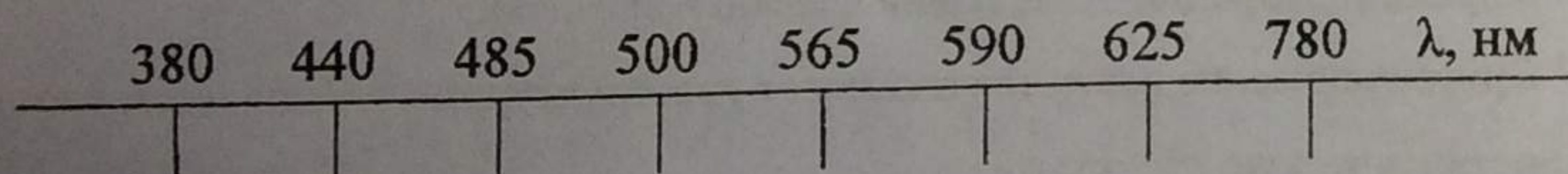
1. Определите элементы 1 и 2 на основании информации, приведенной в условии.
2. Запишите уравнения всех реакций, представленных на схеме.
3. В ходе «импортозамещения» в двух превращениях пришлось заменить обычно используемые для их осуществления реагенты на другие. Укажите хотя бы один из этих реагентов.

Задача 11-2

Мир полон красок

Сложно представить себе мир без красок и цветов. Так же и в химии: цвет – неотъемлемая характеристика вещества, а по его изменению можно судить о протекании химических реакций. Восприятие цвета зависит от длины волны электромагнитного излучения, которое попадает в наш глаз. Так, человек способен воспринимать излучение с длиной волны около 380–780 нм, называемое видимым, многие насекомые и птицы видят излучение в ультрафиолетовом диапазоне, а, например, змеи и комары – в инфракрасном.

1. Какие цвета видимого излучения соответствуют следующим диапазонам длин волн? Каким диапазонам соответствует УФ и ИК излучение?



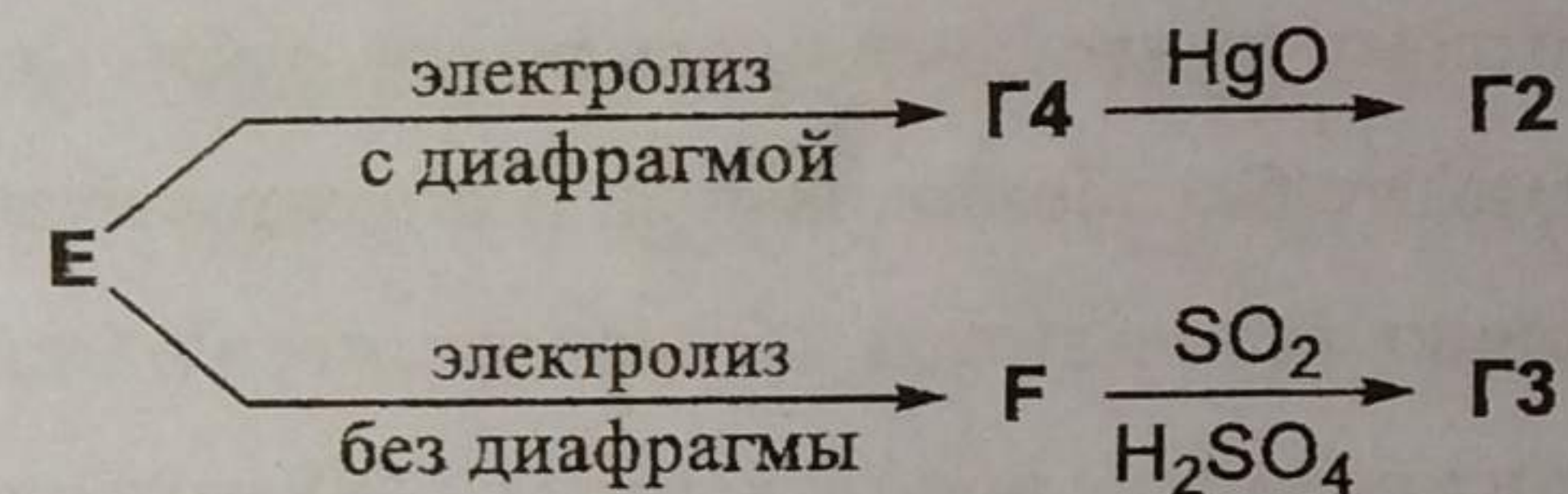
Химии известны вещества всех цветов видимого излучения во

всевозможных агрегатных состояниях. Так, соединения $\Gamma 1$ – $\Gamma 7$ являются газами при стандартных условиях, имеющими различные цвета.

Вещество $\Gamma 1$ – газ *красно-бурого* цвета, реакция его образования из бесцветного газа A и паров *красно-бурой* жидкости B является одним из немногих примеров реакции третьего порядка в газовой фазе. При его растворении в холодной воде получается смесь слабой и сильной кислот – C и D , соответственно.

2. Определите вещества A – D и приведите структурную формулу $\Gamma 1$. Напишите уравнения реакций его получения и взаимодействия с водой.

Бинарные газы $\Gamma 2$ (*оранжево-жёлтый*) и $\Gamma 3$ (*жёлтый*) имеют одинаковый качественный состав и одинаковое суммарное число атомов в молекулах. Примером *зелёно-жёлтого* газа является $\Gamma 4$, плотность которого больше $\Gamma 3$, но меньше $\Gamma 2$. Получить данные вещества можно при электролизе раствора соли E , широко используемой в быту, по следующей схеме.



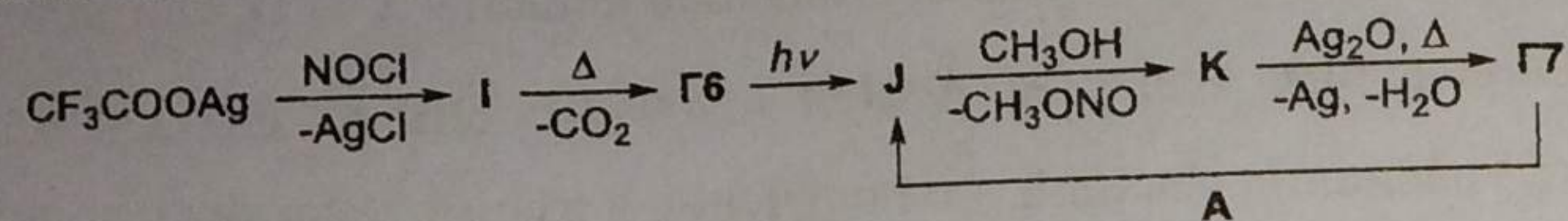
3. Определите вещества E – F и приведите структурные формулы веществ $\Gamma 2$, $\Gamma 3$ и $\Gamma 4$. Напишите уравнения приведённых на схеме реакций.
4. $\Gamma 3$ синтезируется в промышленных масштабах. Для чего его используют?

Название *голубого* газа $\Gamma 5$ произошло от греческого «чувствую запах», который Д. И. Менделеев сравнил с «запахом раков». Впервые этот газ был обнаружен при пропускании через воздух электрического разряда, в связи с чем его называли «электрической материей». $\Gamma 5$ – сильный окислитель, со щелочными металлами он образует солеобразные соединения. Например, при пропускании $\Gamma 5$ над KOH образуется G , простое вещество H и вода.

5. О каком веществе $\Gamma 5$ идёт речь? Приведите его структурную формулу и упомянутую реакцию образования.

6. Определите вещества **G** и **H** и напишите уравнение реакции **G5** с **KOH**, расставив коэффициенты методом электронного баланса (примите, что молекул **H** образуется столько же, сколько вступило в реакцию **G5**).

Наконец, **синий газ Г6** и **фиолетовый газ Г7**, можно получить по следующей схеме, где **K** – производное гидросиламина, а относительная плотность **Г7** по **Г6** составляет 1.697.

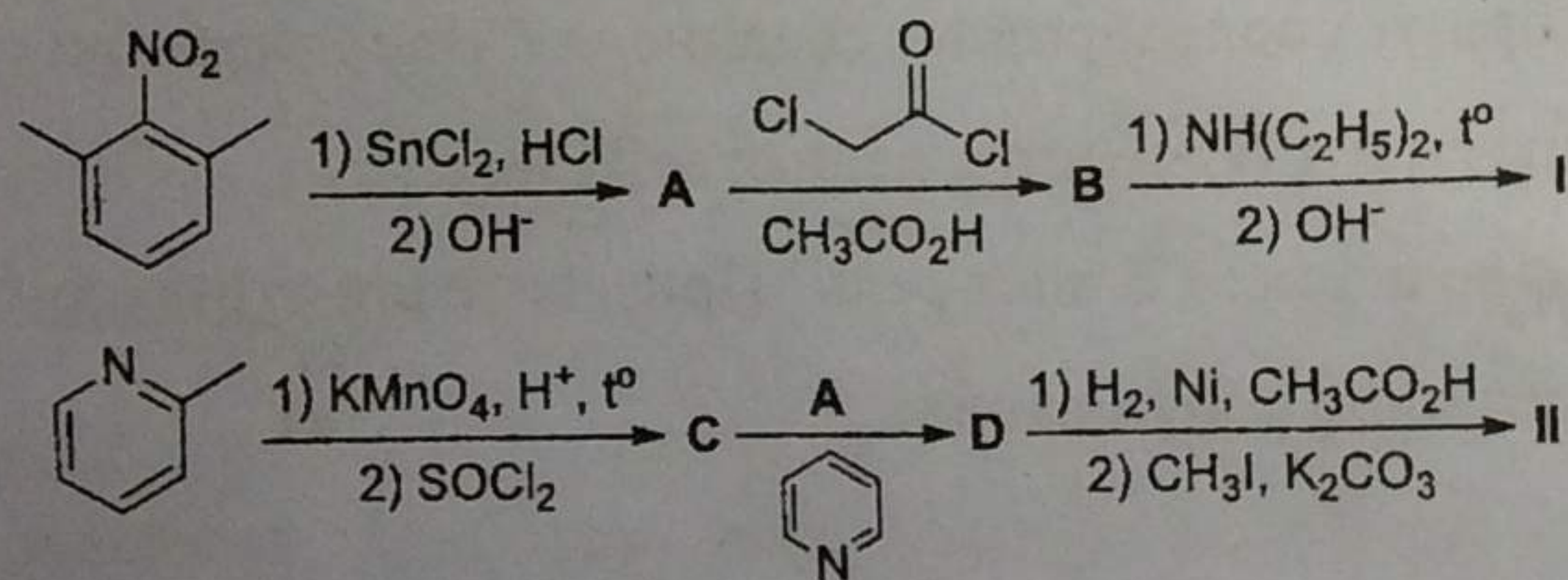


7. Приведите структурные формулы веществ **I–K**, **Г6** и **Г7**.

Задача 11-3

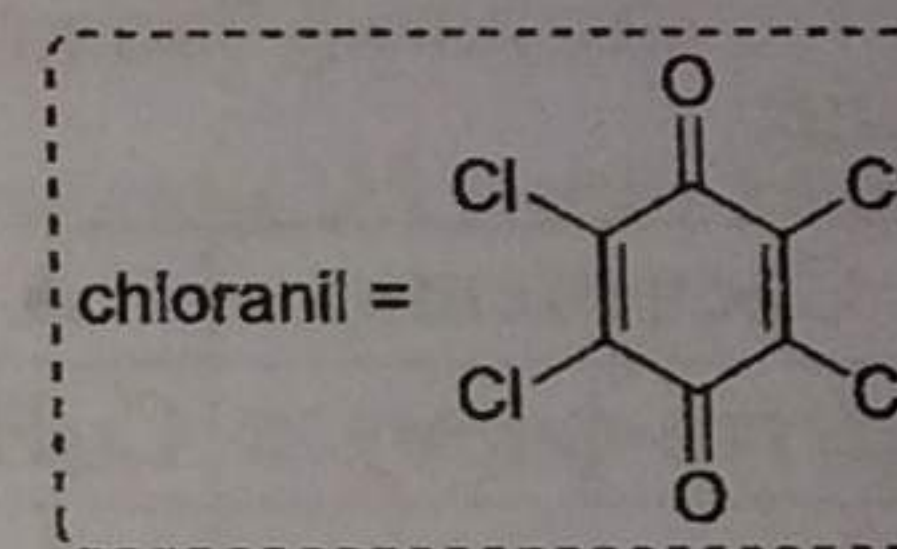
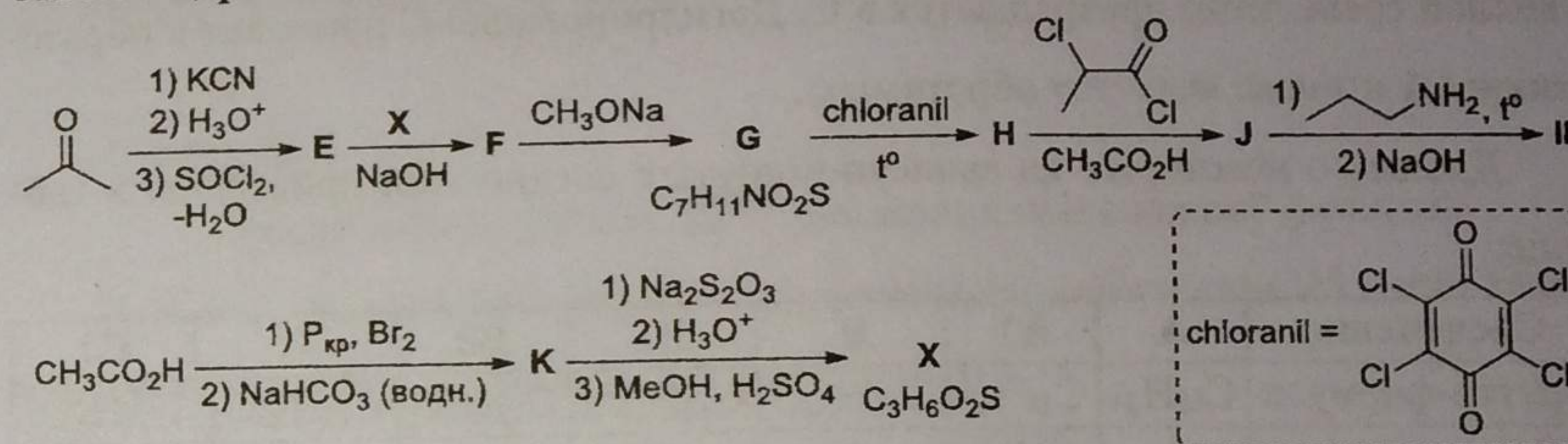
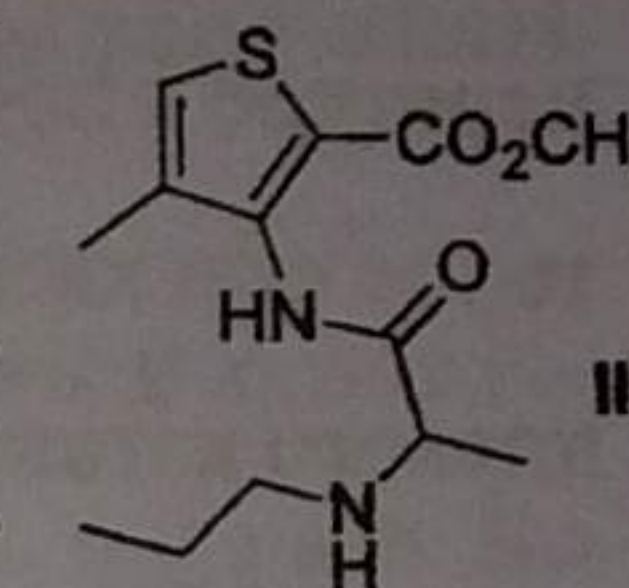
“Это дается человеку трижды: первые два раза бесплатно, а за третий нужно заплатить”
Детская загадка

Наверное, каждому из нас доводилось лечить зубы. Сегодня вряд ли кто-то согласится делать это без обезболивания. В стоматологии для снятия боли у пациента, как правило, используется местная анестезия. Одним из первых препаратов, пришедших на замену применяемым с 1898 года психотропным веществам, был Новокаин. Позднее стал использоваться Лидокаин (гидрохлорид вещества **I**) – первый местный анестетик амидного ряда. Было доказано, что анестезирующее действие Лидокаина в несколько раз сильнее, чем Новокаина, и действует он дольше. Сегодня оба этих препарата применяются достаточно редко, в современных клиниках на их место пришел Скандонест (гидрохлорид вещества **II**), который оказался безопаснее своих предшественников и может использоваться даже для анестезии больных с гипертонией и детей. Ниже приведены схемы синтеза описанных препаратов.



1. Напишите структурные формулы соединений **A – D** и **I – II**, если известно, что **I** и **II** – родственные соединения, отличающиеся строением заместителя.

Однако одним из наиболее популярных и эффективных анестетиков на сегодняшний день является Ультракаин (гидрохлорид вещества **III**), который выпускается вместе с сосудосуживающим веществом – адреналином – и обладает пролонгированным действием анестезии.



2. Напишите структурные формулы соединений **E – K** и **X**.

3. Известно, что вещество **E** и продукт его метанолиза в присутствии серной кислоты **E'** находят широкое применение в промышленности. Приведите структурную формулу **E'** и поясните, как применяются указанные вещества.

4. Можно ли применять Ультракаин для анестезии больных с гипертонией?

Задача 11-4

Соединения **X**, **Y** и **Z** имеют одинаковую брутто-формулу $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$. В структуре каждого из этих соединений присутствует шестичленный углеродный цикл, при этом все они относятся к разным классам органических соединений. Эти соединения можно использовать для синтеза органических накопителей водорода – веществ, способных в определенных условиях количественно присоединять, а затем, при других условиях, – отщеплять водород.

Вещество **A** получают нагреванием **X** в присутствии кислотного катализатора. При нагревании **A** с палладием на активированном угле образуется продукт **A1**, который может реагировать с водородом в присутствии никеля Ренея,

превращаясь обратно в А.

Взаимодействие X и Y в присутствии сильного основания при низкой температуре с последующим подкислением ведет к образованию вещества B0, которое при кипячении превращается в B1. Нагревание B1 в присутствии палладиевого катализатора приводит к образованию B2, а гидрирование B2 – к образованию B.

Реакция между Y и Z в присутствии основания дает продукт C0, который в кислой среде легко превращается в C. Дегидрирование C приводит к образованию C1 и также является обратимым.

Данные о некоторых из вышеупомянутых соединений приведены в таблице.

Соединение	A	A1	B	B1	B2	C	C1
Брутто-формула	C ₁₈ H ₂₄	C ₁₈ H ₁₂	C ₁₂ H ₂₀ O	C ₁₂ H ₁₈ O	C ₁₂ H ₈ O	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	C ₁₂ H ₈ O ₂
Число циклов	4	4	3	3	3	3	3

1. Напишите структурные формулы соединений X, Y, Z, A, A1, B, B0, B1, B2, C, C0, C1.

Один из критериев эффективности накопителя водорода – масса водорода, которую можно выделить из единицы массы накопителя.

2. Какое из веществ A, B, C наиболее эффективно с этой точки зрения, если считать дегидрирование полным и количественным?

3. Способно ли это вещество запасти больше водорода на единицу массы, чем баллоны со сжатым под давлением 15 МПа водородом объемом 40 л и массой 65 кг, и чем гидрид лития?

В реальности нагревание в присутствии палладиевого катализатора может приводить к равновесной смеси продуктов полного и частичного дегидрирования. Так, вещество B после длительного нагревания с катализатором при 150 °C превращается в равновесную жидкую смесь, содержащую 8 мольных % B2, 32% B3 (C₁₂H₁₂O) и 60% B4 (C₁₂H₁₆O). Считайте, что эта смесь ведет себя как идеальная.

4. Запишите структурные формулы соединений B3 и B4.

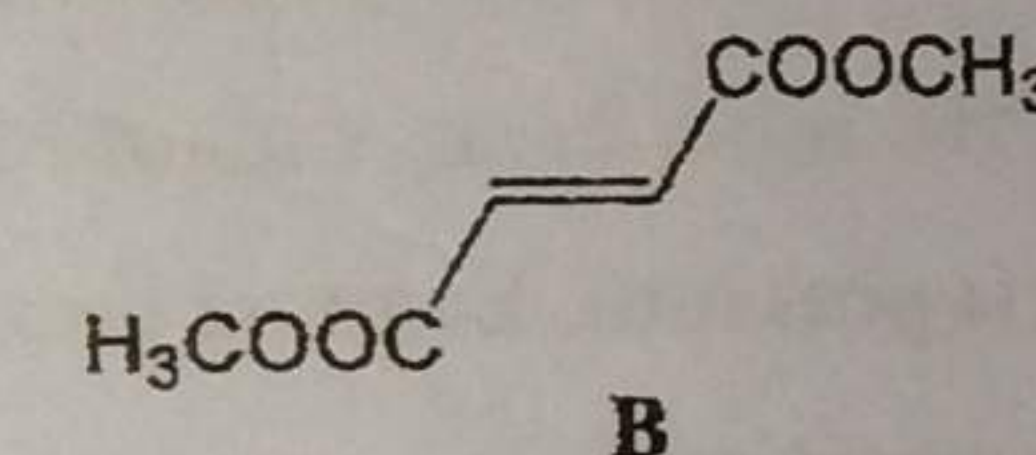
5. Рассчитайте реальное значение критерия эффективности накопления водорода в данной системе. Во сколько раз оно меньше, чем было рассчитано в п. 2?

6. За счет модернизации установки дегидрирования вещества B остаточное давление водорода над продуктами реакции удалось снизить в 2 раза. Во сколько раз возрастет эффективность вещества B как накопителя водорода по сравнению со значением из п.5?

Задача 11-5

Закон действующих масс для простой и сложной реакций

При комнатной температуре циклопентадиен (обозначим A) необратимо реагирует с диметилфумаратом (B) в этилацетате.



1. Изобразите структуру продукта присоединения АВ.

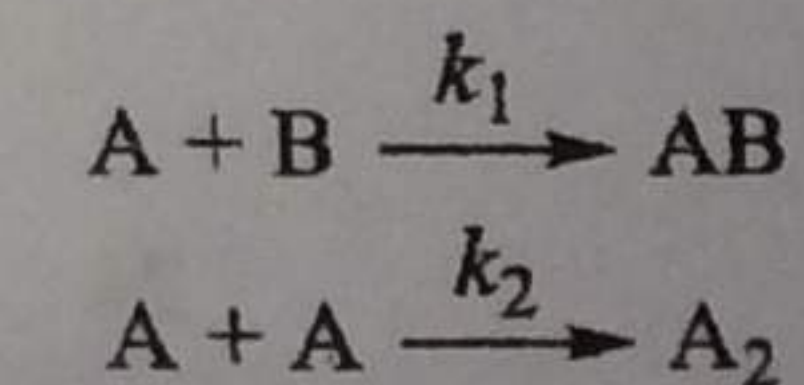
Кинетика реакции изучалась хроматографически при равных начальных концентрациях реагентов. В таблице 1 приведена зависимость концентрации продукта АВ от времени.

Таблица 1

t, мин	0	20	40	∞
c(AB), М	0	0.111	0.171	0.370

2. Определите общий порядок реакции и константу скорости k₁. Известно, что порядок может быть целым или полуцелым.

При более высокой температуре наряду с присоединением параллельно происходит димеризация диена с константой скорости k₂.



Димеризация имеет тот же общий порядок, что и реакция присоединения. В таблице 2 приведены значения суммарной скорости расходования реагента А в двух реакциях в разные моменты времени.

Таблица 2

t , мин	Суммарная скорость расходования А, r_A , М / мин	$c(A)$, М	$c(B)$, М	$c(AB)$, М	$c(A_2)$, М
0	0.263	0.370	0.370	0	0
3	0.0296	0.102	0.267		

3. Заполните пустые места в таблице и найдите значения констант скорости k_1 и k_2 (не забудьте про размерности).

4. Суммарную скорость расходования диена можно выразить с помощью эмпирического закона действующих масс:

$$r_A = k_{\text{эмп}} (c(A))^x$$

Используя данные таблицы 2, определите эмпирический порядок x по диену А в первые 3 минуты реакции. Если не сможете рассчитать порядок, предскажите его возможные границы.

Димеризация диена может приводить к двум стереоизомерам – экзо- и эндо-. При комнатной температуре образуется только *эндо*-изомер, а при 200 °С образуется смесь продуктов в соотношении *эндо* : *экзо* = 1 : 3.

5. В каком из двух направлений реакции выше энергия активации? Какой из изомеров имеет меньшую стандартную энергию Гиббса и на сколько?

Дополнительная информация

Зависимость концентрации реагента от времени в реакции n -го порядка:

$$kt = \frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{c^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}} \right) \text{ для } n \neq 1,$$

$$kt = \ln \frac{c_0}{c} \text{ для } n = 1.$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$