

ТЕКСТЫ ОЛИМПИАДНЫХ ЗАДАНИЙ РЕГИОНАЛЬНОГО ЭТАПА
ВСЕРОССИЙСКОЙ ОЛИМПИАДЫ ШКОЛЬНИКОВ ПО ХИМИИ

(для участников)

1 тур

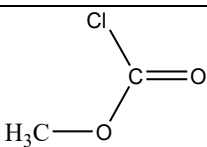
2020–2021

Одиннадцатый класс

Задача 11-1

Из жизни радикалов и электрондефицитных соединений «Слиплись»

Образование димерных молекул возможно в результате объединения неспаренных электронов в пары, насыщения неподелёнными парами валентной оболочки одного из атомов и по другим причинам. Вещества **C₂**, **H₂**, **J₂** являются димерами только по молекулярной формуле и не способны обратимо диссоциировать на молекулы мономера в растворе либо в газовой фазе. Способы получения молекул нескольких димеров и их описание представлены в таблице:

	Способ получения	Описание димера
A₂	KI + H ₂ SO ₄ (концентрированная), возгонка продукта A₂	в виде фиолетовых паров или твердого вещества, обратимо диссоциирует при облучении либо выше 700°C
B₂	Cu + HNO ₃ (концентрированная), сжижение газообразного продукта	в виде бесцветной жидкости или твердого вещества, обратимо диссоциирует при температуре выше 50°C
C₂	 + Cl ₂ (избыток)	необратимо разлагается до C при нагревании
D₂	Al ₂ O ₃ + C (нагревание)	существует в пара́х
E₂	Na[BH ₄] + BF ₃ (в среде ТГФ)	Необратимо разлагается при нагревании, диссоциирует в ТГФ ¹
F₂	CH ₃ COONa + H ₂ SO ₄ (нагревание)	существует в пара́х и неполярных растворителях
G₂	F (нагревание до 650°, кат)	молярная масса G 42 г/моль, в присутствии воды дает F
H₂	Mo(CO) ₆ + F	возгоняется без разложения, содержит четверную связь
I₂	P + Cl ₂	диссоциирует в пара́х, в твердом виде имеет ионное строение
J₂	I + AsF ₃	состоит из бинарных ионов

¹ ТГФ = тетрагидрофуран: 

Вопросы:

1. Составьте уравнения реакций, представленных в таблице.
2. Приведите структурные формулы димеров.

Задача 11-2

*«Для стареющего отца нет ничего дороже дочери»
Еврипид*

Современную промышленность сложно представить без применения двух полезных простых веществ, образованных элементами **A** и **B** (простые вещества для удобства также обозначены символами **A** и **B**). Они широко используются в ракетостроении, авиации, радиотехнике, атомной энергетике и многих других отраслях науки и техники. Однако за всё хорошее в жизни нужно платить – получение этих веществ сопряжено со многими трудностями. Эти два элемента относятся к редким и рассеянным, содержание в земной коре самого распространенного из них составляет около 0.0002 %. При этом **A** и **B** образуют изоструктурные соединения и очень часто входят в состав минералов, в которых атомы элемента **B** замещают атомы **A**, образуя твердые растворы. В задаче состав твердых растворов указан при мольном соотношении $A : B = 9 : 1$. Состав используемой руды в основном определяется формальным содержанием оксидов, образованных элементами **A**, **B**, Mn, Fe.

Известно несколько способов переработки рудного концентрата.

В одном из них концентрат сплавляют с натриевой щёлочью. При сплавлении со щелочью наряду с другими веществами образуется твердый раствор **C**. После охлаждения плав обрабатывают горячим раствором щелочи, при этом в раствор переходит большая часть примесей. Далее нерастворимый осадок промывают щелочью, фильтруют и обрабатывают концентрированной соляной кислотой. При этом выделяется небольшое количество хлора. Белый осадок многократно промывают соляной кислотой. При его прокаливании образуется твердый раствор **D**. Из 1 т **C** можно получить 478 кг **D**.

Другой способ предполагает растворение концентрата в горячей плавиковой кислоте, при этом **A** и **B** переходят в раствор. Далее к раствору добавляют гидрофторид калия, при этом в осадок выпадает вещество **E**, содержащее только **B**, которое в дальнейшем сплавляют с натрием (*р-ция 1*).

Помимо промышленного применения элемент **B** имеет достаточно интересные химические свойства. В частности, при нагревании он окисляется хлором до высшей степени окисления с образованием **F** (*р-ция 2*).

F полностью гидролизуетея водой с образованием нерастворимого вещества **G** (*р-ция 3*), при прокаливании которого образуется высший оксид **H** изоструктурный **D** (*р-ция 4*).

Если смешать **F** с NaCl и избытком порошка **B**, а затем нагревать в запаянной ампуле длительное время, образуется **I** (*р-ция 5*). Полученное вещество растворяют в горячей соляной кислоте и из раствора кристаллизуется темно-зеленый осадок **J** (*р-ция 6*).

Для определения содержания **B** в соединениях используют гравиметрический анализ. Ниже в таблице указано какое количество **H** можно получить из 1.000 г различных веществ:

В-во	E	F	I	J
Масса H , г	0.563	0.617	0.730	0.768

Соединения **I** и **J** содержат в своём составе октаэдрический кластер из атомов **B**. При этом в соединении **I** 2/3 атомов хлора связаны одновременно с двумя атомами **B**, а число ближайших соседей каждого из атомов **B** равно 9.

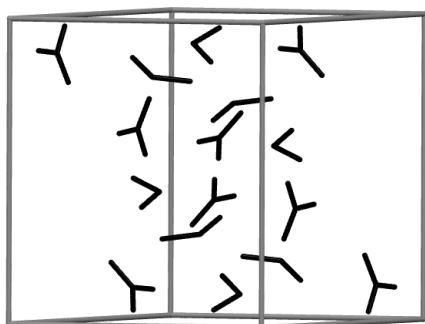
Вопросы:

1. Определите элементы **A** и **B**, ответ обоснуйте. Определите состав **C**, **D** и **E**. Состав подтвердите расчётом.
2. Объясните почему при обработке осадка соляной кислотой выделяется хлор. Запишите уравнение реакции.
3. Почему из раствора осаждается **E**, не содержащее **A**, хотя в растворе этот элемент преобладает?

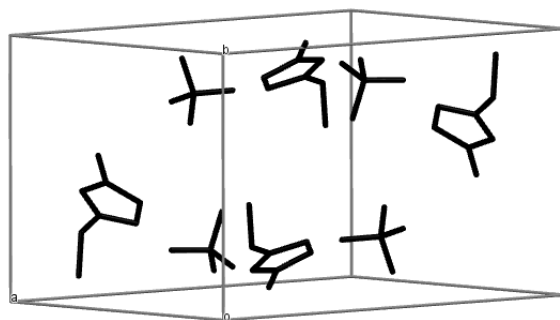
4. Рассчитайте примерную плотность простого вещества **B**, если для **A** она равна 8.57 г/см^3 .
5. Определите вещества **F**, **I**, **J**, состав подтвердите расчётом.
6. Запишите уравнения реакций 1 – 6.
7. Схематично изобразите структуру аниона вещества **I** и опишите его строение.
8. Почему в качестве эпиграфа к задаче выбрана именно эта цитата?

Задача 11-3

Соединение **A** ($\omega(\text{C}) = 19.4\%$), полученное в 1888 году действием азотной кислоты на продукт реакции этиленоксида с аммиаком, стало первым представителем группы веществ, которые в последнее время вызывают большой интерес у учёных. Второе вещество (**B**), относящееся к этой группе, было получено лишь спустя два десятилетия. Элементарная ячейка кристаллов **B** ($\rho = 1.367 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{пл.}} = 13 \text{ }^\circ\text{C}$) – прямой параллелепипед с высотой 9.90 \AA и основанием в виде параллелограмма с длинами рёбер 11.53 и 9.97 \AA и углом между ними 112.7° . Вещество **B** состоит из тех же элементов, что и **A**, а атомы углерода в **B** неэквивалентны.



B



D

*Схемы элементарных ячеек кристаллов **B** и **D** по данным РСА. Связи между атомами различных элементов, кроме водорода, отображены как чёрные отрезки, положение атомов водорода методом РСА установить не удаётся.*


Следующие представители данной группы соединений были получены ещё около 30 лет спустя и использованы в процессе электрохимического

покрытия поверхностей металлом **X**. Одно из них (**C**) образуется при действии хлорэтана на пиридин с последующей обработкой эквимольным количеством безводного хлорида **X** и может выделить в ходе электролиза до 97.4 мг металла на 1 г **C**. Однако настоящую популярность подобные вещества приобрели лишь после 1992 года, когда была синтезирована серия устойчивых к нагреванию и гидролизу производных имидазола², например, содержащее алкильные заместители при атомах азота соединение **D**, элементарная ячейка кристаллов которого ($\rho = 1.45 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{пл.}} = 15 \text{ }^\circ\text{C}$) – прямой параллелепипед с высотой 8.65 Å и основанием в виде параллелограмма с длинами рёбер 9.29 и 13.22 Å и углом между ними 121.4°.

Среди тысяч известных на сегодня соединений этой группы можно выделить малочисленную подгруппу, включающую, например, вещество **E** - продукт взаимодействия эквимольных количеств двух жидких при 25 °С бинарных соединений с одинаковым элементным составом, – или вещество **F**, которое можно получить прямым взаимодействием двух простых веществ, окрашенных в красный цвет, и металла **X**, взятых в массовом соотношении 1 : 28.4 : 1.74.

Вопросы:

1. Установите структурные формулы соединений **A**, **B**, **C**, **D** и **X**. Подтвердите ваш вывод расчётом. Как называется данная группа веществ?
2. Предложите способ синтеза **D**, исходя из имидазола.
3. Приведите структуры **E** и **F** с учётом того, что массовая доля одного из элементов в **E** равна 93.3%. В чём заключается особенность этой подгруппы?
4. Большой интерес в последние годы привлекают также необычные свойства вещества **G**, изоструктурного соединению **D** и содержащего 45.9% хлора по массе. Какова его формула и чем оно так необычно?

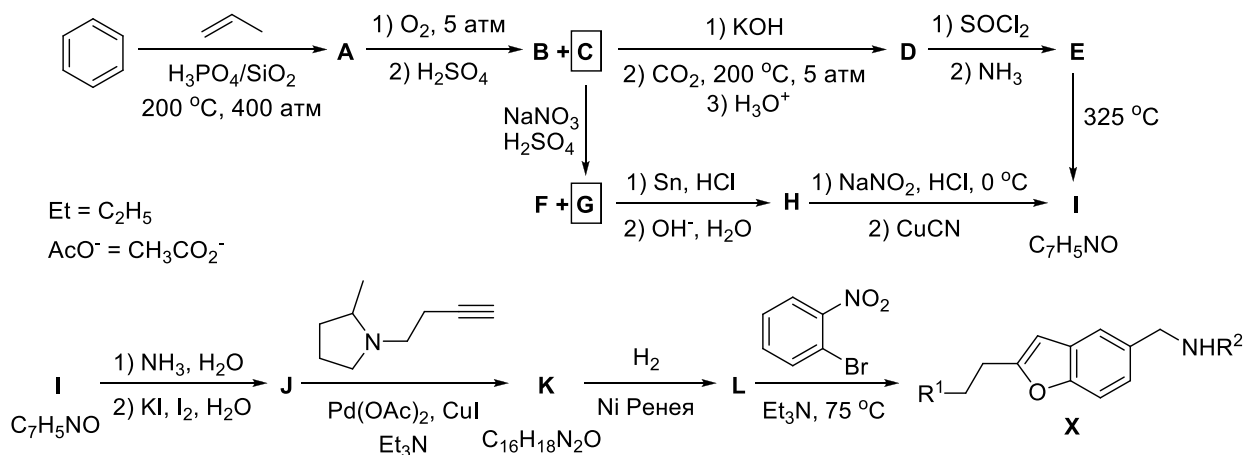
² Имидазол = 

Задача 11-4

Синтетическая неожиданность

«От перемены мест слагаемых сумма не меняется»
Коммутативность операции сложения

Иногда в ходе синтеза бывает критически важен порядок добавления реагентов на определённой стадии. Примером такого превращения может послужить стадия **I** → **J** приведённой ниже схемы получения производного бензофурана **X**, проявляющего противовоспалительную активность (из пар продуктов **B** + **C** и **F** + **G** только выделенные вещества **C** и **G** участвуют в последующих реакциях).



Согласно методике, в концентрированном водном растворе аммиака следует растворять 10.0 г вещества **I**, а после его полного растворения прибавить раствор, содержащий 68.3 г иодида калия и 21.3 г иода. В результате длительного перемешивания из раствора выпадает осадок вещества **J**. По данной методике выход составляет 69%, а масса **J** после полного высушивания осадка составляет 14.2 г.

При проведении этой стадии на практикуме студент Н. изменил порядок добавления реагентов: сначала смешал два раствора, а уже затем внёс навеску вещества **I**. Навески были взяты из оригинальной методики. Все свои действия студент запротоколировал в лабораторном журнале.

После завершения реакции на дне колбы красовался осадок, заметно более тёмный, нежели ему пристало по методике. Студент перенёс его на фильтр и промыл, но это не помогло. В бессилии и недоумении, Н.

отправился к преподавателю со своей проблемой. Внимательно прочитав лабораторный журнал, преподаватель пришёл в ужас и вызвал отряд МЧС, после чего объявил эвакуацию лаборатории.

Когда все покинули лабораторию, преподаватель подошёл к студенту Н. и объяснил, что вместо **J** в ходе реакции образовалось большое количество вещества **Z**. Услышав это, студент понял, что зря он распрощался с неорганической химией, едва выйдя с экзамена.

Вопросы:

1. Изобразите структурные формулы веществ **A – L** и **X** (указав строение заместителей R^1 и R^2). Учтите, что вещества **D** и **G**, в отличие от вещества **F**, не содержат внутримолекулярных водородных связей, температура кипения **B** значительно ниже таковой у **C**, а вещество **K** содержит три цикла в своей структуре.

2. Найдите формулу **Z**, если известно, что массовая доля азота в нём равна 6.805%, а водорода – 0.736%. Напишите уравнение реакции, которая привела к выпадению осадка **Z**. Что бы произошло, если бы студент начал сушить осадок?

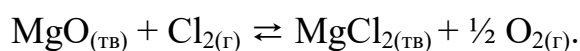
Указание: при расчётах используйте молярные массы элементов, округлённые до сотых долей г/моль.

Задача 11-5

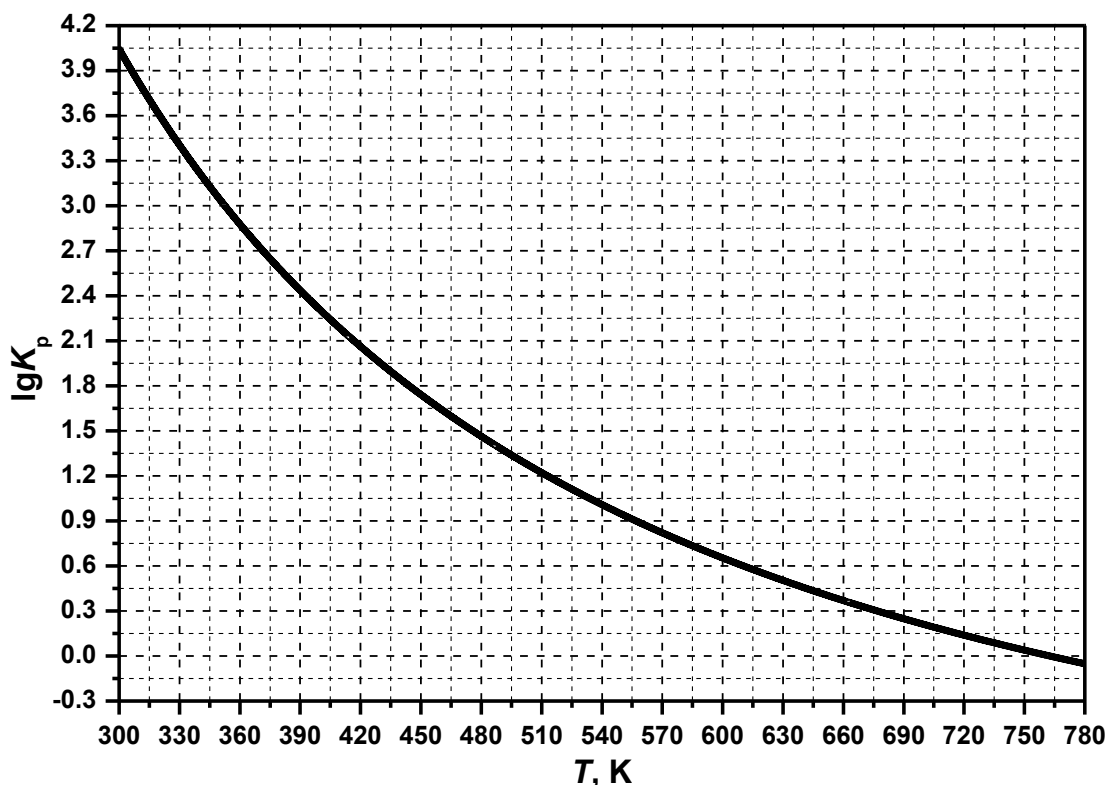
Гетерогенное равновесие

Оксид магния – одно из самых тугоплавких соединений и поэтому широко применяется для производства огнеупоров. Но из-за высокой температуры плавления MgO непригоден для получения магния методом электролиза и возникает необходимость его перевода в хлорид.

Реакция оксида магния с хлором обратима:



Зависимость десятичного логарифма константы равновесия K_p этой реакции от температуры представлена на графике:



1. Используя график, определите знаки стандартной энтальпии ΔH° , стандартной энтропии ΔS° и стандартной энергии Гиббса ΔG° для этой реакции при температуре 298 К. Ответ обоснуйте. Предположите, почему реакция не протекает при комнатной температуре?

2. В предварительно откачанный закрытый реакционный сосуд объёмом 2.0 л поместили 0.10 г MgO, 0.10 г MgCl₂, нагрели до 402 °С и ввели смесь кислорода и хлора (плотность смеси по водороду 25.75) до общего давления 1.0 бар. Для инициирования реакции сосуд подвергли облучению. Рассчитайте состав полученной смеси веществ (массы твердых веществ и давления газов). 1 бар = 10⁵ Па.

3. При какой температуре равновесная газовая смесь будет содержать равные количества хлора и кислорода при общем давлении 1 бар?

4. При проведении реакции при температурах выше 1000 °С реакция протекает практически необратимо в прямом направлении. Предложите объяснение этому факту.

5. Как можно получить хлорид магния из MgO и Cl₂ при более низкой температуре? Предложите способ и напишите уравнение реакции.

Необходимые формулы:

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

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$