

Межрегиональные предметные олимпиады КФУ
профиль «Химия»
заключительный этап
2020-2021 учебный год
11 класс

Задача 1. Один распространенный осушитель. (25 баллов)

Соединение **X** является продуктом сгорания простого вещества **Y** на воздухе. Молекулы **X** и **Y** содержат по 4 атома неметалла **Z** в молекуле. Основное практическое применение в химии **X** нашел как мощный осушитель.

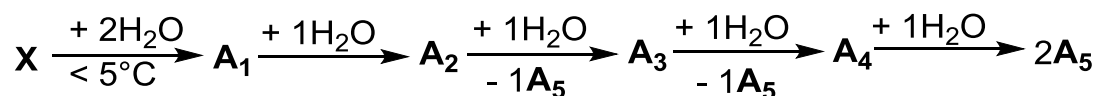
?1. Напишите формулы **X**, **Y** и нарисуйте их структурные формулы. Напишите реакцию получения **X** из **Y**.

X позволяет получить много неустойчивых веществ, которые не удается синтезировать иным путем. Ниже представлены реакции, превращающие неорганические и органические кислоты в продукты их дегидратации, не содержащие водород:



?2. Напишите формулы **B**, **C**, **D**, **F**. Нарисуйте структурные формулы молекул **B** и **F**.

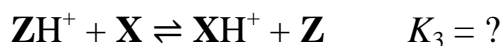
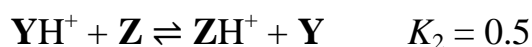
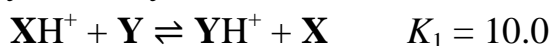
Осушительные свойства **X** обусловлены его активным взаимодействием с водой. Обычно эту реакцию записывают очень просто, с образованием кислоты **A₅**. На самом деле это взаимодействие идёт сложно. На схеме представлены промежуточные стадии этой реакции. Все коэффициенты и побочные продукты на схеме уже указаны.



?3. Определите формулы **A₁ – A₅**. Нарисуйте их структурные формулы.

Задача 2. Основные изомеры. (25 баллов)

Между тремя изомерными органическими молекулами **X**, **Y** и **Z** с неразветвленным углеродным скелетом и их протонированными формами в водном растворе существуют следующие кислотно-основные равновесия:



?1. Установите значение константы **K₃**.

?2. Расставьте **X**, **Y**, **Z** в порядке увеличения их силы как оснований, а XH^+ , YH^+ и ZH^+ расставьте по увеличению силы как кислот.

Известно, что при сгорании 1.00 г любого из соединений **X**, **Y** и **Z** образуется 1.37 г бесцветной жидкости и 1.326 л (н.у.) газа, объём которого после пропускания через раствор щёлочи уменьшается на 85.7 %.

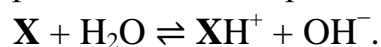
?3. Установите брутто-формулу изомерных молекул **X** – **Z**.

?4. Изобразите структурные формулы молекул **X**, **Y** и **Z**.

?5. Нарисуйте структурные формулы всех изомерных соединений, содержащих в молекуле на 1 атом углерода и на 2 атома водорода больше, чем **X**, **Y** и **Z**.

Известно, что 0.1 М водный раствор вещества **X** имеет $\text{pH} = 11.4$.

?6. Установите константу равновесия для процесса:



?7. Какой pH будут иметь 0.1 М растворы **Y** и **Z**?

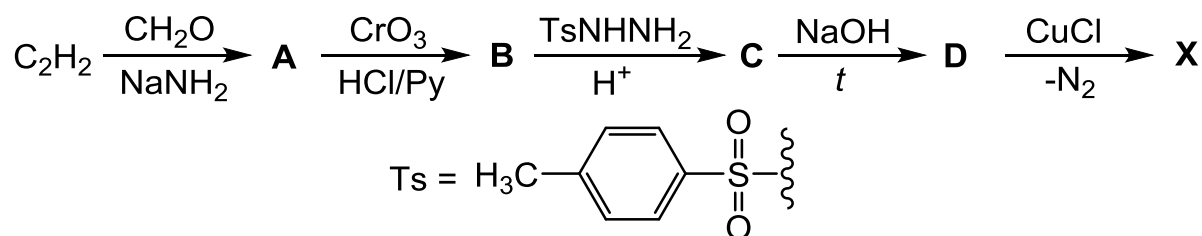
Дополнительная информация:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.00 \cdot 10^{-14}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+].$$

Задача 3. Реакция одного американского химика. (25 баллов)

Ациклическое соединение **X** может быть синтезировано следующим образом:



X – бинарное вещество, содержащее 94.74% углерода по массе. В последней реакции из 2 молекул **D** образуется только 2 молекулы азота и 1 молекула **X**.

?1. Приведите структурные формулы соединений **A**, **B**, **C**, **D** и **X**. Ответ подтвердите расчётом.

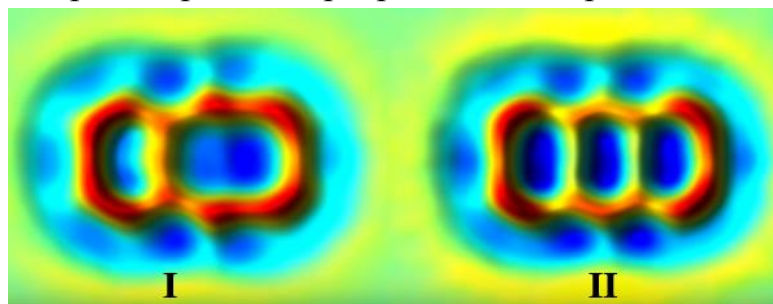
При изучении данного вещества один американский химик обнаружил, что нагревание **X** в гексане или некоторых других растворителях приводит к образованию ароматического углеводорода **Y** ($w(\text{C}) = 92.24\%$). В метаноле же из **X** вместо **Y** образуется его производное **Z**. Позже данную реакцию **X** и его производных назвали именем этого американского химика.

?2. Приведите структурные формулы соединений **Y** и **Z**. Какой растворитель может быть использован в реакции получения **Y** вместо гексана?

Открытую реакцию было предложено использовать для получения полимеров. Для этого из **X** в одну стадию по реакции с двумя эквивалентами 2-бромонафталина в присутствии катализатора на основе комплексов палладия был получен мономер **M**, который при низкотемпературном облучении на поверхности меди полимеризовался с образованием $(\mathbf{M})_n$.

?3. Изобразите структурные формулы **M** и $(\mathbf{M})_n$.

Однако самым интересным явлением, связанным с открытой реакцией, стало непосредственное её наблюдение при помощи техники АФМ (атомная силовая микроскопия). В реакции использовался бициклический углеводород **I** ($w(\text{C}) = 95.41\%$), который обратимо превращался в бирадикал **II**:



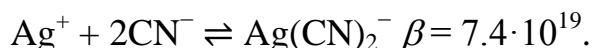
?4. Приведите структурные формулы **I** и **II**.

Задача 4. Растворяется и не растворяется. (25 баллов)

Цианид серебра – нерастворимое в воде вещество с произведением растворимости $K_s = [\text{Ag}^+][\text{CN}^-] = 1.4 \cdot 10^{-16}$.

?1. Какова максимально возможная концентрация цианид-ионов в растворе, содержащем $2.11 \cdot 10^{14}$ ионов Ag^+ в одном литре?

Равновесие образования осадка AgCN осложнено образованием комплекса $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$. Константа равновесия его образования называется константой устойчивости (β):



?2. Выразите β через равновесные концентрации ионов в растворе.

?3. Получите выражение для растворимости цианида серебра s (моль/л), равную суммарной концентрации частиц, содержащих серебро, в растворе с известной концентрацией $[\text{CN}^-]$ через K_s и β . Найдите концентрацию цианид-ионов, при которой растворимость минимальна.

?4. При какой максимальной концентрации цианид-ионов растворимость не превышает 10^{-5} моль/л.

Твердый цианид серебра можно считать неорганическим полимером, в котором каждый цианид-ион образует две связи с атомами серебра за счет неподеленных электронных пар. Реакция разложения цианида серебра при нагревании используется для получения газообразного дициана (C_2N_2).

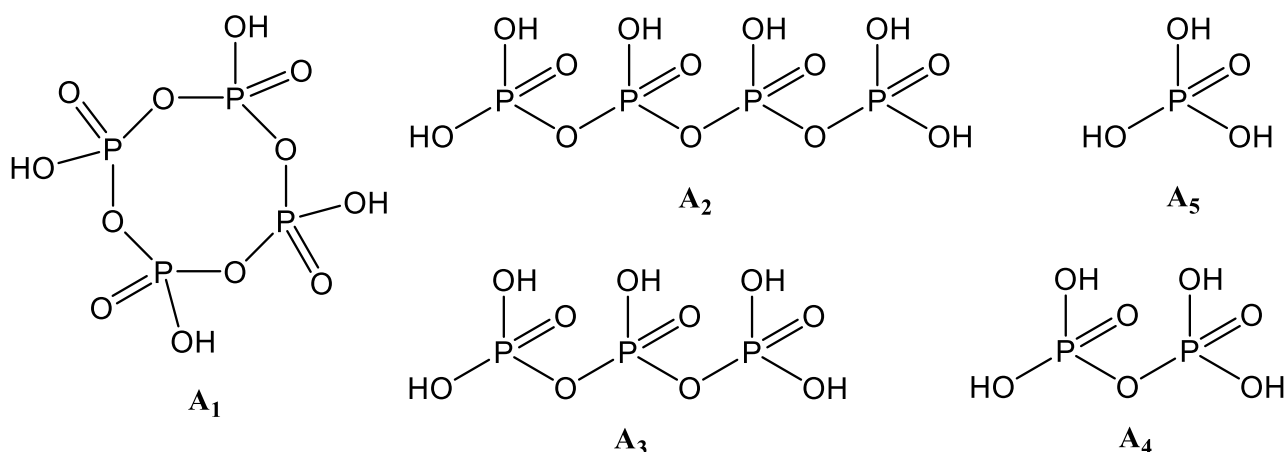
Энтальпии образования AgCN и C_2N_2 составляют -146 и 309 кДж/моль, соответственно.

?5. Нарисуйте структурную формулу полимерного AgCN и молекул C_2N_2 . Каково координационное число серебра в AgCN ?

?6. Рассчитайте энтальпию реакции разложения (в расчете на 1 моль дициана), используя приведенные значения.

?7. Для точных расчетов энтальпии образования принято пересчитывать на температуру проведения реакции. По приведенной ниже зависимости мольной теплоемкости C_2N_2 (Дж/(моль·К)) от температуры рассчитайте теплоту, необходимую для нагрева 1 моль дициана от 298 К до 528 К (температура разложения AgCN), и энтальпию образования C_2N_2 при этой температуре:

$$c(\text{C}_2\text{N}_2) = 34.00 + 0.09645T.$$



Система оценивания:

1. Формулы **X**, **Y** по 1 баллу, реакция 0.5 балла, 2 структурные формулы по 1.5 балла – **5.5 баллов**.

2. Формулы 4 веществ по 1 баллу, структурные формулы 2 веществ по 1.5 балла – **7 баллов**.

3. Формулы 5 веществ по 1 баллу, структурные формулы 5 веществ по 1.5 балла – **12.5 баллов**.

Решение. Задача 2. Основные изомеры (25 баллов)

1. Константа равновесия реакции 3 может быть выражена через константы равновесий реакций 1 и 2 следующим образом: $K_3 = 1/(K_1 \cdot K_2) = 0.2$.

2. По имеющимся равновесиям видно, что **Y** более сильное основание, чем **X** и **Z**, а **Z** более сильное основание, чем **X**. Тогда ряд основности будет следующим: **Y > Z > X**. Чем сильнее основание, тем слабее сопряжённая кислота, поэтому ряд кислотности будет обратным: **XН⁺ > ZН⁺ > YН⁺**.

3. Поскольку вещества обладают основными свойствами и образуют при сгорании газ, не поглощаемый щёлочью, они, вероятно, содержат азот. Выразим состав неизвестных соединений в общем виде как $C_nH_mN_pO_s$. Газообразные продукты сгорания содержат CO_2 и N_2 в соотношении 6 к 1, что соответствует соотношению $n:p$ в формуле 3:1.

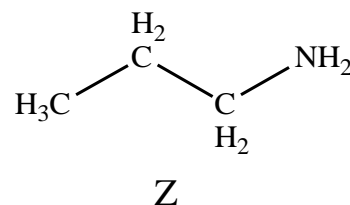
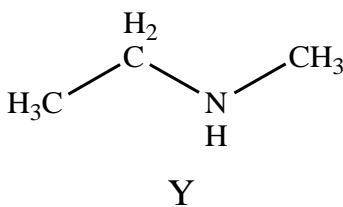
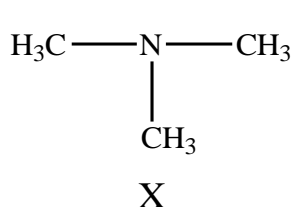
Количество вещества воды равно: $n(H_2O) = 1.37/18 = 0.0761$ моль, а количество атомов водорода – $0.0761 \cdot 2 = 0.1522$ моль.

Количество вещества газовой смеси равно: $n(\text{газа}) = 1.326/22.4 = 0.0592$ моль, при этом в данной смеси содержится $0.059 \cdot 0.857 = 0.0507$ моль CO_2 и

$0.059 \cdot (1 - 0.857) = 0.0085$ моль N_2 (что даёт 0.0170 моль азота). Отношение числа атомов водорода к числу атомов азота составляет $0.1522 : 0.0170 = 9$. Таким образом, простейшая формула без учёта кислорода $C_3H_9NO_s$. Проверим наличие кислорода в молекуле: $0.0507 \cdot 12 + 0.1522 \cdot 1 + 0.0170 \cdot 14 = 0.9986$ г, что соответствует массе исходного соединения с учётом ошибок округления. Таким образом, исходное вещество не содержит кислорода.

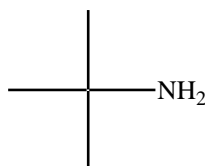
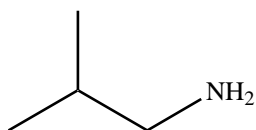
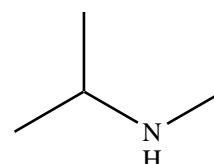
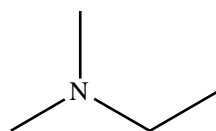
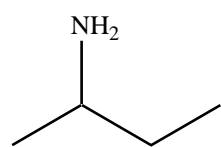
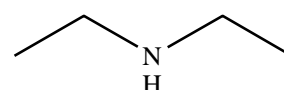
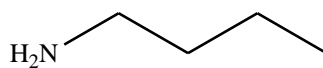
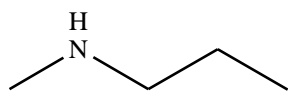
Простейшая формула соединений - C_3H_9N .

4. Данной формуле может соответствовать три изомерных амина: первичный, вторичный и третичный. Основные свойства аминов изменяются сложным образом. При переходе от первичных аминов ко вторичным основные свойства возрастают, в то время третичные амины оказываются менее основными. С учётом выведенной ранее последовательности:



Изопропиламин также засчитывается вместо *n*-пропиламина.

5. Соединения, содержащие на 1 метиленовую группу больше, должны иметь формулу $C_4H_{11}N$. Этому составу соответствуют следующие изомеры:



6. Константа равновесия искомого процесса:

$$K = \frac{[XH^+][OH^-]}{[X]}$$

Концентрацию гидроксид-ионов можно найти через pOH , который равен $14 - 11.4 = 2.6$. Поскольку гидроксид-ионы образуются при протонировании X , концентрации $[XH^+]$ и $[OH^-]$ равны, а концентрация непротонированной формы $[X]$ равна разности начальной концентрации C_0 и концентрации $[XH^+]$. Подставив все значения, найдём константу:

$$K = \frac{10^{-2.6} \cdot 10^{-2.6}}{0.1 - 10^{-2.6}} = 6.5 \cdot 10^{-5}$$

7. Для ответа на последний вопрос необходимо выразить константы равновесия для аналогичных процессов с участием Y и Z. Нетрудно заметить, что константу основности Y можно выразить через K_1 и константу основности X; она будет равна $6.5 \cdot 10^{-4}$. Константа основности Z по аналогии может быть выражена через K_2 и константу основности Y и составит $3.25 \cdot 10^{-4}$.

Для нахождения концентрации $[OH^-]$ в растворе используем ранее озвученные соображения:

$$K = \frac{[OH^-][OH^-]}{C_0 - [OH^-]}$$

В данном уравнение K – константа основности частицы. Подставляя полученные ранее K и концентрацию 0.1 М, при решении квадратных уравнений можно получить значения $[OH^-] = 7.74 \cdot 10^{-3}$ в случае Y и $[OH^-] = 5.54 \cdot 10^{-4}$. Отсюда можно получить значения $pOH = 2.1$ и 2.3 соответственно, что даёт значения $pH = 11.9$ для раствора Y и 11.7 для раствора Z.

Система оценивания:

№	Ответ	Балл
1	Константа равновесия реакции 3	2 балла
2	Верные последовательности Основность: Y > Z > X . Кислотность: X > Z > Y .	По 1 баллу за ряд
3	Брутто-формула соединений	3 балла
4	Структурные формулы X, Y и Z	По 2 балла за формулу
5	Структурные формулы изомеров	По 0.5 балла каждая; итого до 4 баллов
6	Константа равновесия	3 балла
7	pH растворов Y и Z	По 2.5 балла
	Итого	25

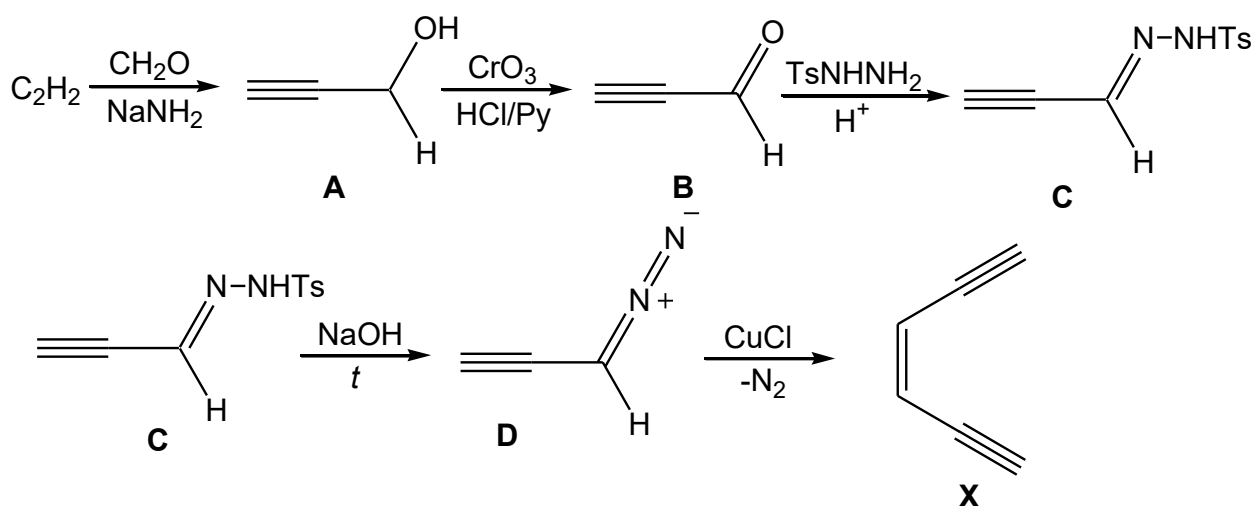
Решение. Задача 3. Реакция одного американского химика (25 баллов)

1. Для удобства сперва установим формулу X. Большая массовая доля углерода указывает на то, что это, вероятно, углеводород, состав которого может быть обозначен как C_nH_m . Массовая доля углерода будет задаваться выражением $(C) = 12 \cdot n / (12 \cdot n + m) = 0.9474$, откуда после преобразований получим, что $3m = 2n$. Простейшая формула X – C_3H_2 , что не соответствует валентным возможностям. Поэтому далее следует отталкиваться от формулы C_6H_4 .

С учётом димеризации на последней стадии можно предположить, что D – $C_3H_2N_2$. Значит, все предыдущие соединения содержали по 3 атома углерода в основном скелете.

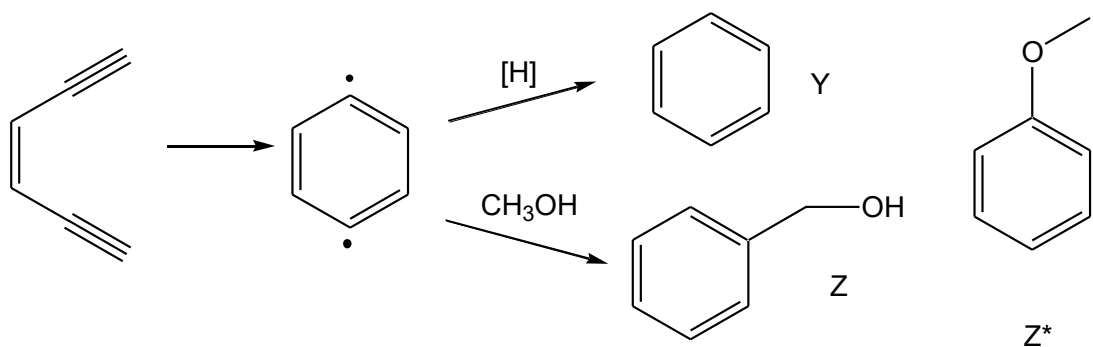
Предыдущие рассуждения были необходимы, чтобы понять, сколько эквивалентов формальдегида присоединяется к ацетилену на первой стадии, так как данная реакция может протекать как в соотношении 1:1, так и в соотношении 2:1.

Продуктом присоединения ацетиленид-иона к формальдегиду является непредельный спирт A. Аккуратное его окисление ведёт к карбонильному соединению, взаимодействие которого с тозилгидразином приводит к образованию тозилгидразона. Превращение C в D является наиболее сложной реакцией на схеме, но состав D уже был установлен ранее. Это – диазосоединение, относительно легко теряющее азот и димеризующееся с образованием X.



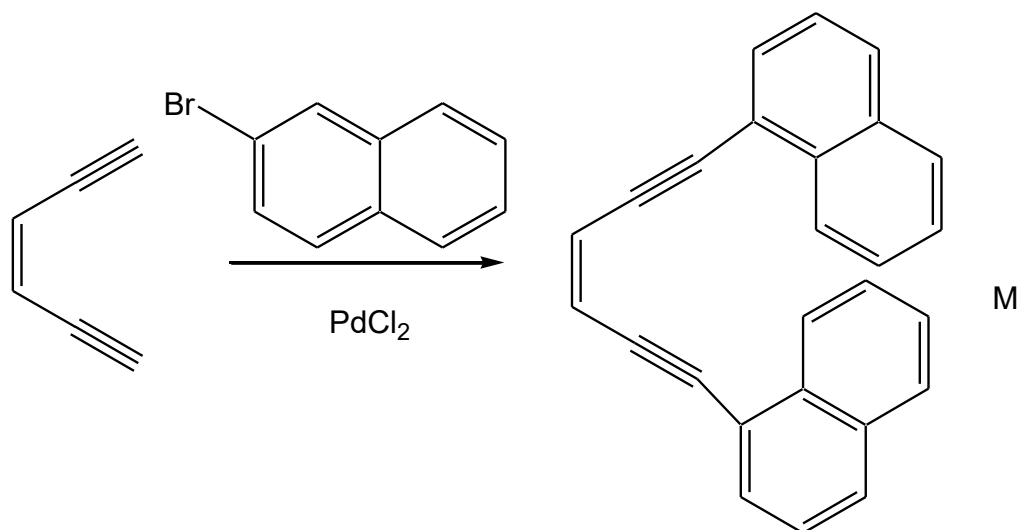
2. Ароматический углеводород Y с массовой долей углерода 92.24 %, содержащий, очевидно, шесть атомов углерода – бензол. Производное Z – строго говоря, бензиловый спирт, потому что образующийся из X циклический бирадикал отрывает водорода с CH_3 -группы метанола, а не с OH. Однако альтернативный ответ – анизол – тоже засчитывается за правильный. Образование же пара-крезола в данной реакции является принципиально невозможным.

Циклизацию X и его производных открыл американский химик Бергман.

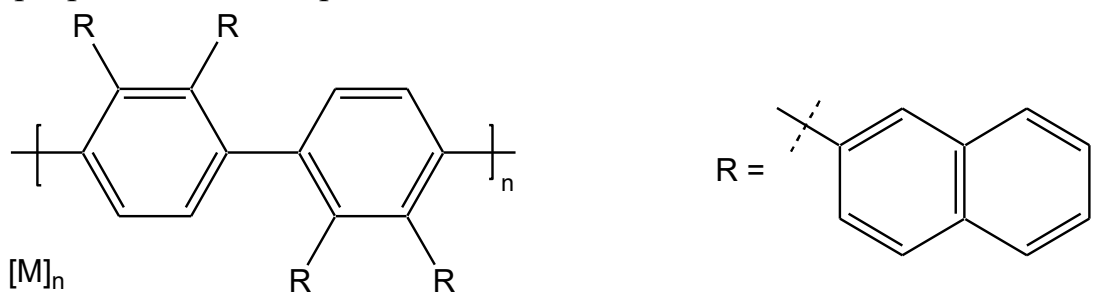


Для получения Y подойдёт растворитель, легко отдающий атомы водорода. Наиболее разумный вариант – циклогексан.

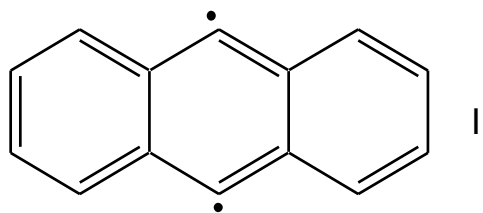
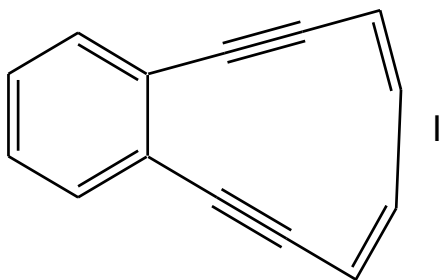
3. Мономер M получают из X по реакции Соногаширы: взаимодействием терминальных алкинов с галогенбензолами. В ходе реакции выделяется $HNaI$ и образуется связь между алкиновым и ароматическим фрагментом.



За полимеризацию M ответственны радикальные центры, образующиеся при превращении X в бирадикал.



4. Углеводород I, очевидно, должен содержать тот же фрагмент, что и X: две тройные связи, разделённые одной двойной. Массовая доля углерода соответствует составу $C_{14}H_8$. Снимок AFM позволяет предположить следующие структуры I и II:



Система оценивания:

№	Ответ	Балл
1	Формулы соединений Расчёт формулы X	По 2 балла 2 балла
2	Формулы соединений Y и Z (или Z*) Растворитель	По 2 балла 1 балл
3	Структуры мономера и полимера	По 2 балла
4	Структурные формулы I и II	По 2 балла
	Итого	25

Задача 4. Растворяется и не растворяется

1. Количество ионов серебра в 1 л: $n = N/N_A = 3.5 \cdot 10^{-10}$ моль, значит $[Ag^+] = 3.5 \cdot 10^{-10}$ моль/л. $[CN^-] = K_s / [Ag^+] = 4.0 \cdot 10^{-7}$ М.

$$2. \beta = \frac{[Ag(CN)_2^-]}{[Ag^+][CN^-]^2}.$$

3. Растворимость складывается из концентраций комплекса и свободного серебра в растворе: $s = [Ag^+] + [Ag(CN)_2^-]$.

$$s = [Ag^+] + \beta[Ag^+][CN^-]^2 = \frac{K_s}{[CN^-]} + \beta \frac{K_s}{[CN^-]} [CN^-]^2 = \frac{K_s}{[CN^-]} + \beta K_s [CN^-]$$

Для нахождения минимума можно приравнять нулю производную растворимости по $[CN^-]$.

$$\frac{ds}{d[CN^-]} = -\frac{K_s}{[CN^-]^2} + \beta K_s = 0, \Rightarrow [CN^-] = \frac{1}{\sqrt{\beta}} = 1.2 \cdot 10^{-10} \text{ М}$$

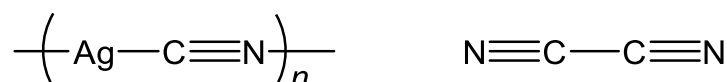
4. Растворимость проходит через минимум, поэтому нам необходимо выбрать больший из двух корней уравнения $10^{-5} = \frac{K_s}{[\text{CN}^-]} + \beta K_s [\text{CN}^-]$.

$$10^{-5} = \frac{1.4 \cdot 10^{-16}}{[\text{CN}^-]} + 10360 [\text{CN}^-]$$

$$10^{-5} [\text{CN}^-] = 1.4 \cdot 10^{-16} + 10360 [\text{CN}^-]^2$$

Корни квадратного уравнения: $[\text{CN}]_1 = 9.51 \cdot 10^{-10} \text{ М}$, $[\text{CN}]_2 = 1.42 \cdot 10^{-11} \text{ М}$.
Выбираем в качестве ответа корень $[\text{CN}]_1 = 9.51 \cdot 10^{-10} \text{ М}$ как больший из двух.

5. Структурные формулы:



Координационное число серебра равно 2.

6. Уравнение реакции разложения: $2\text{AgCN} \rightarrow 2\text{Ag} + \text{C}_2\text{N}_2$.

$$\Delta_r H = \Delta_f H(\text{C}_2\text{N}_2) - 2 \cdot \Delta_f H(\text{AgCN}) = 601 \text{ кДж/моль.}$$

7. Теплоемкость – это количество теплоты, необходимое для нагрева 1 моль вещества на единицу температуры. В случае, если она зависит от температуры, теплоемкость является производной теплоты по температуре.

$$c = \frac{dQ}{dT} = 34 + 0.09645T$$

$$dQ = (34 + 0.09645T)dT$$

$$Q = \int_{298}^{528} (34 + 0.09645T)dT = \left(34T + 0.09645 \frac{T^2}{2} \right) \Big|_{298}^{528} =$$

$$\left(34 \cdot 528 + 0.09645 \cdot \frac{528^2}{2} \right) - \left(34 \cdot 298 + 0.09645 \cdot \frac{298^2}{2} \right) = 16982 \text{ Дж} \approx 17 \text{ кДж}$$

Нагревание означает увеличение энтальпии вещества, значит,

$$\Delta_f H_{528\text{К}} = \Delta_f H_{298\text{К}} + Q = 326 \text{ кДж/моль.}$$

Система оценивания.

1. Количество ионов Ag^+ и концентрация CN^- по 1 баллу – **2 балла**.
2. Выражение для β – **2 балла**.
3. Выражение для s , производная s , численное значение концентрации по 2 балла – **6 баллов**.
4. Расчет концентрации – **3 балла**.
5. 2 структурные формулы и КЧ серебра по 1 баллу – **3 балла**.
6. Расчет энтальпии реакции – **2 балла**.
7. Запись общего вида интеграла 2 балла, расчет теплоты 3 балла, расчет энтальпии образования 2 балла – **7 баллов**.