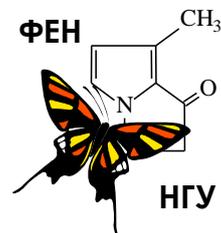




54-я Всесибирская открытая олимпиада школьников
Первый отборочный этап 2015-2016 уч. года
Задания по химии
11 класс



Задача 1. «Перспективное экологически чистое топливо».

Изомерные соединения **A** и **B** в настоящее время все чаще рассматриваются в качестве экологически чистых видов топлива. Плотность паров этих соединений по воздуху не превышает 2. **A** и **B** состоят из трех элементов, один из которых является основой всего живого (его содержание – 52,1 % по массе), а два других элемента входят в состав воды (содержание более легкого элемента в них – 13,1 %).

1. Определите молекулярную формулу соединений **A** и **B**. Приведите соответствующие расчеты.

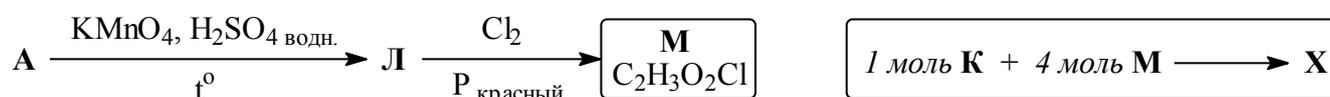
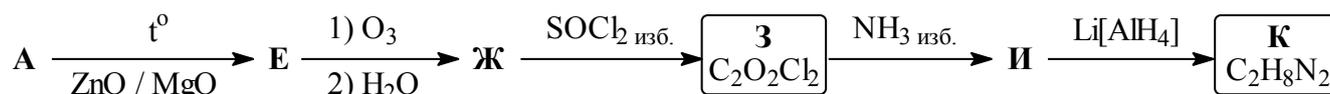
Вещество **A** – бесцветная жидкость с температурой кипения 78 °С, реагирует как с металлическим натрием [реакция 1], так и с трибромидом фосфора [реакция 2].

Вещество **B** – бесцветный газ, сжижаемый ниже –25 °С, он не реагирует ни с натрием, ни с трибромидом фосфора. При взаимодействии **B** с концентрированной иодоводородной кислотой, взятой в недостатке, образуются соединения **B** и **Г** [реакция 3]. Соединение **B** взаимодействует с металлическим натрием подобно **A**, при этом выделяется водород и образуется вещество **Д**. Взаимодействие **Д** с соединением **Г** приводит к образованию **Б** [реакция 4].

2. Определите органические соединения **A-Д** и напишите уравнения реакций 1-4.

3. Объясните столь сильное различие температур кипения веществ **A** и **B**.

Вещество **A** можно использовать в качестве исходного соединения для получения четырехосновной кислоты **X**, динатриевая соль которой широко используется в аналитической химии под названием "трилон Б". Ниже приведена схема синтеза **X**.



4. Приведите структурные формулы органических соединений **E-М** и **X**. Попробуйте назвать кислоту **X**.

Задача 2. «Основы вулканологии».

"Эйяфьятлайокудль – очень длинное название для маленького ледника с такой печальной славой."

Из песни Элизы Ньютман.

Извержение исландского вулкана Эйяфьятлайокудль, начавшееся 20 марта 2010 г., сопровождалось настолько массивным выбросом пепла, что в середине апреля 2010 г. над европейским регионом на 5 дней было приостановлено воздушное сообщение. Убытки авиакомпаний в этот период составили около 1,7 млрд. долларов.



Тем не менее, количество туристов, посетивших Исландию в конце марта – начале апреля побило все рекорды за счет любителей экстремального отдыха, желавших увидеть это завораживающее зрелище собственными глазами.

Но как же быть, если нет возможности совершить такую туристическую поездку, а на вулкан посмотреть хочется? Химики давным-давно нашли ответ на этот вопрос, устраивая показательные извержения вулканов прямо на лабораторном столе.

В 1779 г. шведский аптекарь-химик Карл Шееле впервые получил глицерин и назвал полученную жидкость «сладкое масло». Изучая свойства глицерина, он однажды смешал его с кристаллическим перманганатом калия. Неожиданно произошла вспышка смеси. Теперь этот эффектный опыт с выбросом огня осуществляют следующим образом. В фарфоровую чашку или на керамическую плитку насыпают в виде горки тщательно растертый в ступке перманганат калия. В вершине горки делают небольшое углубление, вносят тут несколько капель глицерина, не содержащего примеси воды, и сразу же отходят в сторону: сейчас «вулкан» проснется! Через 1-2 мин происходит вспышка фиолетового цвета из-за разбрызгивания небольшой части перманганата калия.

Достаточно ярко функционирует и так называемый «ферратный» вулкан. В ступке растирают 4 г сухого нитрата калия и смешивают с 1 г железного порошка. Смесь помещают в углубление горки, сделанной из 4-5 стол. ложек сухого просеянного речного песка, смачивают этиловым спиртом или одеколоном и поджигают. Начинается бурная реакция с выделением искр, буроватым дымом и сильным разогревом. При взаимодействии нитрата калия с железом образуются всего два продукта: твердое вещество и бесцветный газ, буреющий на воздухе. Если твердый остаток после окончания реакции поместить в стакан с холодной кипяченой водой, получится красно-фиолетовый раствор, дающий осадок с нитратом бария. А если этот же остаток залить концентрированной соляной кислотой, то образуется желто-коричневый раствор и выделяется едкий душливый газ.

Но самым известным и ярким из "лабораторных" вулканов с давних пор остается вулкан немецкого химика Рудольфа Бёттгера, который прославился еще и как изобретатель современных спичек и взрывчатого вещества пироксилина. В 1843 г. он получил оранжево-красное кристаллическое вещество состава $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Насыпав на тарелку горку кристаллов, он поднес к ней горящую лучинку. Кристаллы не вспыхнули, но вокруг конца горящей лучинки что-то "закипело", начали стремительно вылетать раскаленные частицы. Горка стала увеличиваться и скоро приняла внушительные размеры. Изменился и цвет: вместо оранжевого он стал зеленым.



К сожалению, такие эксперименты можно проводить только в присутствии опытного химика, желательно в химической лаборатории. Но можно попросить родителей помочь Вам соорудить вполне безопасный и достаточно симпатичный вулканчик прямо на кухне. Для этого берут брусок обычного пластилина (лучше белого) и делят его на две части. Одну из них раскатывают в плоский "блин" – основание вулкана, а из второй лепят полый конус с отверстием наверху (склоны вулкана). Зацепив обе части по краям, надо налить внутрь воду и убедиться, что "вулкан" не пропускает ее снизу. Объем внутренней полости "вулкана" не должен быть очень велик (лучше всего около 200 мл, это емкость чайной чашки или обычного стакана). Вулкан на тарелке ставят на большой поднос.

Чтобы "зарядить" вулкан "лавой", готовят смесь из *жидкости для мытья посуды* (1 стол. ложка), сухой *питьевой соды* (2 чайных ложки) и нескольких капель *красителя* (подойдет красный пищевой краситель или даже свекольный сок). Эту смесь наливают в "вулкан", а потом добавляют туда 1/2 чашки (100 мл) *столового уксуса* (~ 7 %-я уксусная кислота). Если есть только 70 % уксусная эссенция, то ее надо взять 2 чайных ложки и размешать в 100 мл воды. После добавления уксуса начинается бурная реакция, из жерла вулкана показывается ярко окрашенная пена...

После опыта не забудьте тщательно промыть свой вулкан, вымыть тарелку и поднос!

1. Напишите формулы перманганата калия, глицерина и продуктов реакции, протекающей в вулкане Шееле. Известно, что при проведении реакции до конца в чашке остается бурая смесь, один из компонентов которой растворим в воде, а образующийся при его растворении бесцветный

раствор вскипает при добавлении к нему капли серной кислоты. Запишите уравнение реакции Шееле, а также реакции, приводящей к вскипанию раствора.

2. Напишите формулу бесцветного газа, бурящего на воздухе, а также формулу и название твердого продукта реакции, протекающей в «ферратном» вулкане. При ответе на этот вопрос Вам может помочь еще и тот факт, что для приготовления смеси используют такое соотношение железа и нитрата калия, которое близко к стехиометрии реакции. Составьте уравнение этой реакции, а также реакций, которыми описаны свойства получающихся в этом вулкане продуктов.

3. Дайте название веществу, полученному Бёттгером, и запишите уравнение реакции, протекающей в его вулкане. Рассчитайте массу оксида хрома и суммарный объем газов, которые получатся при разложении 5 г $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Давление на выходе из вулкана можно принять равным атмосферному, температура внутри вулкана около 1000°C , универсальная газовая постоянная $R = 8,31 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$ или $0,082 \text{ л}\cdot\text{атм/моль}\cdot\text{K}$.

4. Напишите формулу уксусной кислоты и название ее соли, образующейся при функционировании «содово-уксусного» вулкана. Составьте уравнение этой реакции и оцените объем образующейся пены (он будет приблизительно равен объему выделяющегося газа). Масса одной чайной ложки питьевой соды 5 г, уксусная кислота в избытке. Комнатную температуру примите равной 25°C .

Вам не очень нравятся «карманные» вулканы, да и химия кажется для Вас слишком сложной и скучной наукой? Нет проблем, месяц назад проснулись вулканы «Ринджани» в Индонезии и «Шивелуч» на Камчатке (и названия не такие зубодробительные...). В Индонезии из-за выбросов пепла уже закрыты несколько аэропортов, а вот на Камчатку самолеты пока еще летают!

Да, если Вы все же соберетесь на Камчатку, обязательно посетите и вулкан «Малый Семячик» с его замечательным кратерным озером (см. следующую задачу).

Задача 3. «Удивительное озеро».

«Завтрак. Вылет в Долину Гейзеров. Во время полета осмотр действующего вулкана Карымский и замечательного кратерного озера в вулкане Малый Семячик (воды озера насыщены серной и соляной кислотами)».

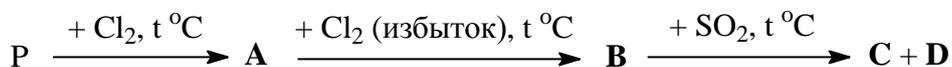
Из рекламного проспекта туристической компании «Огненная земля».



Галогениды и оксогалогениды неметаллов – чрезвычайно активные (реакционноспособные) вещества, широко применяющиеся в неорганическом и органическом синтезе. Большинство из них дымит на воздухе в результате взаимодействия с парами воды, которой они полностью разлагаются (гидролизуются). При их взаимодействии с водой обычно образуется смесь двух кислот (одна – галогеноводородная, другая – кислородсодержащая), за что они получили свое название «галогенангидриды». В предлагаемой Вашему вниманию таблице приведены характеристики некоторых неорганических хлорангидридов **A-D** (все они имеют составы ЭCl_x или $\text{ЭO}_y\text{Cl}_z$).

| В-во | $T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$ | $T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$ | Цвет и агрегатное состояние при 20°C | Плотность при 20°C | Массовая доля хлора, % |
|----------|----------------------------------|-----------------------------------|--|----------------------------------|------------------------|
| A | -90,3 | 75,3 | Бесцветная жидкость | $1,57 \text{ г/см}^3$ | 77,45 |
| B | 160 | Возг. | Зеленовато-белые кристаллы | $2,1 \text{ г/см}^3$ | 85,13 |
| C | 1,2 | 107,2 | Бесцветная жидкость | $1,65 \text{ г/см}^3$ | 69,36 |
| D | -104,5 | 76 | Бесцветная жидкость | $1,64 \text{ г/см}^3$ | 59,60 |
| E | -118,8 | 7,56 | Бесцветный газ | 4,12 г/л | 71,68 |
| F | -54,1 | 69,4 | Бесцветная жидкость | $1,67 \text{ г/см}^3$ | 52,53 |

Вещества **A-D** можно получить по схеме, приведенной на следующей странице.



Про вещество **C** известно, что его молекулярная масса составляет не менее 118 а.е.м. Вещества **D** и **F** имеют одинаковый качественный состав (состоят из одних и тех же элементов), причем именно вещество **F** выделяет вулкан «Малый Семячик», подпитывая свое знаменитое озеро. Вещество **E** обычно получают, облучая светом смесь CO и Cl_2 в присутствии активированного угля.

1. Установите молекулярные формулы веществ **A-F**. Назовите эти вещества.
2. Приведите уравнения описанных реакций получения веществ **A-E**.
3. Напишите уравнение реакции вещества **F** с водой, приводящей к образованию той самой смеси серной и соляной кислот. Предложите способ получения вещества **F**, исходя из новых знаний, полученных Вами при чтении этой задачи.
4. А теперь попробуйте написать уравнения реакций взаимодействия с водой для веществ **A-E**.
5. Изобразите пространственное строение молекул **A-E** в газовой фазе и назовите образуемые молекулами геометрические фигуры.
6. Все вещества, кроме **B**, имеют низкие температуры плавления. Какой тип кристаллической решетки реализуется для этих веществ в твердом состоянии? А какой тип кристаллической решетки реализуется для **B**, и какие конкретно частицы (формулы и геометрия) находятся в ее узлах?
7. Оцените pH раствора, полученного при взаимодействии 4,17 г вещества **B** и 100 мл воды. Константы кислотности, которые могут Вам понадобиться, составляют $7 \cdot 10^{-3}$, $6 \cdot 10^{-8}$ и 10^{-13} .
8. Предположим, в Ваших руках оказалось 6 сосудов, содержащих по 100 см³ каждого из веществ **A-F**. В сосуде с каким из веществ содержится наибольшее, а в каком – наименьшее число молекул?
9. Изобразите структурные формулы следующих веществ:
 - а) кислородсодержащего продукта взаимодействия вещества **A** с водой;
 - б) органического продукта взаимодействия вещества **D** с амидом бензойной кислоты;
 - в) органического продукта взаимодействия вещества **E** с избытком бензола в присутствии $AlCl_3$.

Задача 4. «Радикальное галогенирование».

Реакции галогенирования органических соединений играют важную роль в процессах получения растворителей, полимеров и реагентов для химической промышленности. С помощью таких реакций получают 1,2-дихлорэтан (**A**), поливинилхлорид (**B**), тетрахлорметан (**B**), тефлон (**Г**), йодистый метил (**Д**) и другие вещества. Галогенирование может быть осуществлено с помощью различных механизмов, но чаще всего для этой цели используют реакции радикального замещения. Исследование таких реакций на примере алканов показало, что неэквивалентные (разные) атомы водорода замещаются с разной скоростью. На количественный состав продуктов влияет как количество эквивалентных (одинаковых) атомов, так и скорость замещения по первичным, вторичным и третичным атомам водорода. Таким образом, в реакции образуются изомерные алкилгалогениды в разных соотношениях. Например, при изучении реакции монохлорирования (замещения одного атома водорода) 2,2,4-триметилпентана при 100°C обнаружен следующий состав продуктов:

2,2,4-триметил-1-хлорпентан – 29%; 2,2,4-триметил-3-хлорпентан – 28%;
 2,2,4-триметил-4-хлорпентан – 23%; 2,4,4-триметил-1-хлорпентан – 20%.

1. Приведите структурные формулы галогенпроизводных **A-D**, упомянутых в предисловии задачи.
2. Приведите структурные формулы 2,2,4-триметилпентана и его монохлорпроизводных.
3. Из данных о составе продуктов монохлорирования 2,2,4-триметилпентана найдите относительные скорости хлорирования по вторичным и третичным атомам водорода (считая, что скорость по первичным атомам водорода равна единице).
4. Используя данные о скоростях галогенирования по вторичным и третичным атомам водорода, найденные в п. 3, определите качественный и оцените количественный (в %) состав продуктов монохлорирования 2-метилбутана при 100°C. Приведите структурные формулы монохлорпроизводных 2-метилбутана и назовите их.