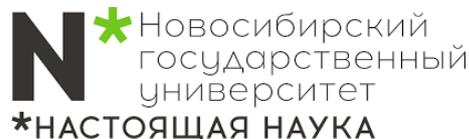
**Задание 1. «N\* протонов».**

«Человеческий разум в силу своей склонности легко предполагает в вещах больше порядка, чем находит. И в то время как многое в природе единично и совершенно не имеет себе подобия, он придумал параллели, соответствия и отношения, которых нет».

Фрэнсис Бэкон (1561 – 1626), основоположник английского материализма.



Четыре бинарных (двухэлементных) вещества **A**, **B**, **C** и **D** содержат одинаковое суммарное количество протонов ( $N$  штук) на одну свою формульную единицу. Формульной единицей химии называют группу атомов или ионов, состав которой соответствует химической формуле данного вещества.

Про вещества **A**, **B**, **C** и **D** известно, что **A** – соединение элемента в степени окисления  $+1$ , степени окисления положительно заряженных атомов в соединениях **B**, **C** и **D** образуют равенство  $b + c = d$  (каждому соединению соответствует свой элемент в положительной степени окисления).

Вещество **A** нерастворимо в воде, его легко можно получить реакцией ионного обмена. При смешивании 40 мл раствора соли **1** с концентрацией 0,1 моль/л и 10 мл раствора соли **2** с концентрацией 0,4 моль/л образуется 0,94 г желтого осадка вещества **A**, а в растворе остаётся лишь нитрат натрия [реакция 1]. Вещество **A** растворяется в водном растворе тиосульфата натрия [3]. Про соль **1** известно, что ее разложение приводит к выделению смеси кислорода и бурого газа [3].

1. Установите формулы вещества **A** и солей **1** и **2**. Напишите уравнения реакций [1]–[3].

Исходя из вещества **B**, можно получить интересное с точки зрения школьной химии вещество **E**, которое представляет собой прозрачную, желтую маслянистую жидкость. По методике, в поллитровую колбу помещают 17,6 г вещества **B** и заливают 300 мл концентрированной соляной кислоты, что приводит к частичному растворению **B** за счет комплексообразования [4]. После этого через смесь пропускают довольно сильный поток жёлто-зелёного газа **Z**, в результате чего через некоторое время осадок полностью растворяется [5]. Затем содержимое колбы охлаждают до  $0^\circ\text{C}$  и по каплям добавляют к нему при перемешивании ледяной раствор 7,55 г хлорида аммония в концентрированной соляной кислоте. При этом выпадает золотисто-желтый осадок вещества **F** [6], в котором массовая доля  $\omega(\text{Cl}) = 46,71\%$ , атомная доля  $\chi(\text{Cl}) = 35,29\%$ .

Для получения **E** 14,62 г вещества **F** вносят порциями при помешивании в 200 мл концентрированной серной кислоты, охлажденной до  $0^\circ\text{C}$ . Через несколько минут **E** выделяется в виде жёлтого масла [7]. В результате можно получить до 10,47 г вещества **E** (выход 94 %).

2. Установите формулы веществ **B**, **E**, **F** и **Z**. Напишите уравнения реакций [4] - [7]. Почему в ходе синтеза вещества **E** реакционную смесь необходимо охлаждать? Ответ аргументируйте уравнением реакции [8].

3. Напишите уравнения реакций вещества **F** с водой [9] и избытком калиевой щелочи [10].

Из вещества **C** можно получить полупроводниковое вещество **G** типа  $\text{B}^{\text{III}}\text{G}^{\text{V}}$ . Для этого вещество **C** обрабатывают реактивом Гриньяра ( $\text{RMg-X}$ , где  $\text{X}$  – галоген,  $\text{R}$  – углеводородный остаток), массовая доля магния в котором равна 14,47 %, углерода 7,23 %. При этом образуется вещество **H** [11], которое нагревают до  $600^\circ\text{C}$  и обрабатывают фосфином, получая **G** [12], в котором массовая доля  $\text{G}^{\text{V}}$  равна 21,23 %.

4. Установите формулы веществ **C**, **G** и **H** и упомянутого реактива Гриньяра. Приведите расчёты. Назовите вещества **G** и **H**, напишите уравнения реакций [11] и [12].

Вещество **D** можно получить из простых веществ – пропуская избыток определенного газа над твёрдым веществом **I** желтовато-белого цвета [13]. Навеску **D** массой 0,5213 г залили 100 мл горячей воды, дождалась окончания бурной реакции [14] и охладили раствор. Затем его перенесли в мерную колбу на 250,0 мл и довели объём раствора до метки дистиллированной водой. Аликвоты объёмом 25,00 мл титровали 0,1250 М раствором  $\text{NaOH}$  в присутствии различных индикаторов, при этом средние объёмы, затраченные на титрование, оказались следующие: с метилоранжем 12,00 мл, с фенолфталеином 14,00 мл. На полную нейтрализацию аликвоты до нейтральных солей (по данным потенциометрического титрования) уходило 16,00 мл раствора  $\text{NaOH}$ .

5. Установите формулы веществ **D** и **I**. Напишите уравнения реакций [13] и [14]. Рассчитайте pH раствора в мерной колбе и раствора, образующегося в результате полной нейтрализации одной аликвоты. Для расчётов вам могут понадобиться следующие константы:  $K_1 = 7,1 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_3 = 5,0 \cdot 10^{-13}$ .

6. Как Вы уже могли заметить, в составе каждого из четырех веществ **A** – **D** присутствуют разные элементы одного и того же семейства Периодической системы (ПС). Напишите формулы ещё двух бинарных веществ, содержащих элементы из этого семейства и насчитывающие ровно столько же ( $N$ ) протонов на одну формульную единицу.

## **Задание 2. «Кислые коксовые газы».**

Производство чёрных металлов на металлургических заводах требует большого количества углерода, одновременно решающего несколько важнейших задач, главными из которых являются его использование в качестве топлива и восстановителя. Ископаемые угли не могут применяться в современных металлургических печах напрямую по причине их невысокой термической стойкости. Для увеличения прочности угли подвергают коксованию – нагреву до температуры 1300 – 1350 °С без доступа воздуха. Продуктами процесса коксования являются кокс (спечённый упрочнённый уголь) и первичный коксовый газ. По завершению процесса коксования кокс выгружают из печи, охлаждают и отправляют потребителям – другим переделам металлургического комбината, в первую очередь в доменный цех и на агломерационную фабрику.

Первичный коксовый газ поступает в цех улавливания. При обработке первичного коксового газа в аппаратуре цеха улавливания из него выделяются полезные органические соединения – химические продукты процесса коксования, улавливаются вредные неорганические газы и образуется очищенный коксовый газ. Очищенный газ называется обратным, потому что часть его подается на обогрев коксовых печей, как бы возвращается обратно.

Улавливание вредных неорганических газов производится в абсорберах – аппаратах, где осуществляется взаимодействие очищенного от органических примесей коксового газа с раствором аммиака. Этот раствор, называемый аммиачной водой, обратимо поглощает вредные газы.

Для регенерации аммиачной воды ее направляют из абсорбера в десорбер, где ее нагревают. Это приводит к обратному выделению всех растворившихся в ней газов, называемых «кислыми». Отметим, что такое название не совсем корректно, так как один из компонентов этой газовой смеси в водном растворе проявляет не кислые, а основные свойства. Из десорбера «кислые» газы направляют в специальную печь, где их перерабатывают на полезный продукт и безвредные отходящие газы, которые выпускают в атмосферу. Единственным дополнительным веществом, подающимся в печь, является воздух, а полезным продуктом – простое вещество, используемое для получения резины из каучука.

В заводской лаборатории определили, что в состав одной из проб осушенных «кислых» коксовых газов со средней молярной массой 38,95 г/моль входят 4 газа **А**, **Б**, **В**, **Г**, которые суммарно образованы 5-ю элементами. После проведения качественного анализа в лаборатории провели ряд опытов, позволивших установить содержание каждого из этих газов.

I. При сжигании 24,13 л «кислых» коксовых газов (объём измерен при 80 °С и 1,2 атм.) в избытке кислорода и последующем охлаждении до 300 °С при 1,2 атм в полученной смеси содержались только газообразные продукты. Конечный объем смеси газов **Б**, **Д**, **Е**, **Ж**, **З**, измеренный при 300 °С и 1,2 атм., составил 56,30 л.

II. Горячую смесь газов, полученную после сжигания и охлаждения до 300 °С в опыте I, пропустили через трубку с оксидом кальция в результате чего поглотились газы **Б**, **Е** и **Ж**. После этой операции объём новой смеси газов, измеренный при н. у., составил 4,76 л, а ее средняя молярная масса 30,58 г/моль.

III. При пропускании «кислых» коксовых газов через избыток раствора нитрата серебра, подкисленного азотной кислотой, выпал двухкомпонентный осадок тёмно- серого цвета, а часть газа не поглотилась.

IV. Осадок, полученный в опыте IV, отделили, высушили и начали нагревать при умеренной температуре без доступа воздуха. Цвет осадка стал более тёмным с коричневым оттенком, его масса уменьшилась. При дальнейшем прокаливании коричневый оттенок исчез, а масса осадка ещё уменьшилась, приняв постоянное значение.

1. Проанализировав приведенную в задаче информацию, установите вещества **А – З** (напишите их формулы и названия). Дополнительно известно, что продуктами сгорания газа **А** являются вещества **Д** и **Е**, а газа **Г** – вещества **Б**, **Д** и **Е**.

2. Напишите уравнения реакций, протекающих в ходе адсорбции газов **А – Г** аммиачной водой и их последующей десорбции, а также реакций, прошедших в ходе исследований этих газов в заводской лаборатории (опыты I-IV).

3. Вычислите количественный состав (мольные доли компонентов) исходной пробы «кислых» коксовых газов, исследованной в лаборатории.

4. Рассчитайте мольные доли газов **Б**, **Д**, **Е**, **Ж**, **З** в газовой смеси, полученной после сжигания исходной пробы «кислых» коксовых газов в опыте IV.

5. Специальная печь для переработки «кислых» газов состоит из двух зон. В первой, «горячей» зоне газы смешивают с недостатком воздуха, в результате чего образуется смесь газов **Б**, **В**, **Д**, **Е**, **Ж**. Эту смесь направляют в «холодную» зону, где она просто охлаждается. В процессе охлаждения два вредных газа реагируют с образованием того самого полезного продукта. Напишите уравнение этой реакции и вычислите соотношение объемов, в котором следует смешивать воздух и «кислые» коксовые газы в «горячей» зоне.

### Задание 3. «Калле Блумквист - суперсыщик».

*«Взрослым никогда не бывает весело. У них вечно уйма скучной работы, дурацкие платья и подуходные налоги. И ещё они напичканы предрассудками и всякой ерундой. Они думают, что стряётся ужасное несчастье, если сунуть в рот нож во время еды, и всё такое прочее».*

Один из наиболее известных литературных персонажей Астрид Линдгрэн

«Приключения Калле Блумквиста» – серия книг знаменитой шведской писательницы Астрид Линдгрэн, повествующая об отважном и умном 13-летнем мальчике, который мечтает стать известным сыщиком и печалится тем, что живет в тихом маленьком шведском городке, ведя обычную для ребят его возраста жизнь. Неожиданно Калле и его друзья становятся свидетелями ряда загадочных событий, связанных с дерзким ограблением, о котором пишут в газетах. Благодаря смелости и находчивости ребят, полиции удалось задержать преступника.



В одном из эпизодов юный сыщик показал себя эрудированным юным химиком, сумев доказать, что плитка шоколада, которой преступник «угощает» его подругу, отравлена. Вот как ему удалось это сделать.

«Прежде всего, нам нужен аппарат для получения водорода, – важно сказал Калле. – Вот он. Это обыкновенная колба, в которую я наливаю серную кислоту и кладу несколько кусочков цинка. Тут выделяется водород, так? Если теперь сюда ввести элемент **X** в каком угодно виде, то получится газ **A**. Отсюда газ поступает для просушивания в трубку с сухим хлористым кальцием, а затем вот в эту узенькую трубочку. Здесь мы подогреваем газ на спиртовке, и он распадается на водород и чистый **X**, причем **X** осаждается на стенках трубки в виде блестящего серо-черного налета.... Стекло трубочка подогрета. Калле измельчил кусочек шоколада, всыпал его через воронку в колбу и принялся ждать, затаив дыхание.

Что такое? Да это же оно! Зеркало **X**! Страшное доказательство его правоты. Не веря своим глазам, Калле уставился на пробирку. В глубине души он все время сомневался. Теперь сомнения рассеялись».

1. Установите элемент **X**, соединения которого обнаружил Калле в шоколаде, а также напишите формулу и название двухэлементного газа **A**. Ответ подтвердите расчетами. Напишите уравнения реакций, проведенных юным сыщиком. В качестве исходного соединения, содержащего элемент **X**, примите его наиболее устойчивый оксид **B**, содержащий 75,73 масс. % **X**. Как называется такой способ определения наличия соединений **X**?

В условиях, описанных в задаче, можно получить аналогичные зеркала простых веществ элементов **Y** и **Z**, если использовать их соединения вместо **B**. Однако, в отличие от **X**, зеркала **Y** и **Z** не растворяются в аммиачном растворе перекиси водорода.

2. Напишите уравнение реакции растворения **X** в аммиачном растворе перекиси водорода, учитывая, что в ходе этой реакции образуется четырехэлементная соль **C**, массовая доля **X** в которой составляет 38,85 %.

Про элементы **Y** и **Z** известно, что: а) один из элементов – ближайший сосед **X** по подгруппе, другой – ближайший сосед **X** по периоду; б) один из элементов легче **X**, другой – тяжелее; в) при сжигании 1,000 г газа **D** (аналог **A**, содержащий элемент **Y**) образовалось 1,364 г вещества **E**.

3. Установите элементы **Y** и **Z**, приведите формулы и названия веществ **D** и **E**. Свои ответы обязательно подтвердите расчетом.

4. Напишите уравнения реакции получения газа **F** (аналог **A**, содержащий элемент **Z**) из высшего оксида элемента **Z**, а также реакций газов **A** и **F** с концентрированной азотной кислотой.

5. Пользуясь данными таблицы, рассчитайте тепловой эффект реакции сжигания **D**, а также вычислите, сколько кДж тепла выделяется при сжигании 1 г **D**. Попробуйте предположить и обосновать, больше или меньше тепла выделится при сгорании 1 г **A**. Напишите термохимическое уравнение реакции сжигания вещества **D**.

Вещество	<b>D</b>	<b>E</b>	H <sub>2</sub> O <sub>(ж)</sub>
Q <sub>обр</sub> , кДж/моль	-90,8	567,47	285,83

Несмотря на высокую токсичность, **X** и его соединения довольно широко используются человеком в мирных целях. Яркий тому пример – бинарное соединение **F** – один из наиболее важных полупроводниковых материалов, используемый для создания сверхвысокочастотных схем и транзисторов, диодов, фотоприемников и детекторов ядерного излучения.

6. Определите состав вещества **F**, если известно, что мольная доля **X** в нем составляет 50 %, а массовая – 51,7 %. Назовите это вещество и напишите уравнения его реакций с разбавленным раствором соляной кислоты и концентрированным раствором натриевой щелочи.

7. Какие еще варианты применения соединений **X** Вам известны? Приведите не менее двух примеров.

8. Кроме «Приключений Калле Блумквиста», Астрид Линдгрэн написано еще семь серий детских книг с повторяющимися персонажами, известными во всем мире. Назовите по одному главному герою двух из этих семи серий, особенно популярных в России и в странах бывшего СССР.

#### Задание 4. «О соединении спирта с водой»

Спирты представляют собой обширный и разнообразный класс соединений: они распространены в природе и выполняют важные функции в живых организмах. Спирты находят широчайшее применение как в промышленности, так и в повседневной жизни.

1. Поясните происхождение названия класса соединений «спирты». Какие три спирта, выпускаемых мировой химической промышленностью, являются самыми распространенными и используемыми? Для каких целей в основном используется каждый из этих спиртов?

2. В 1865 г. Д. И. Менделеев успешно защитил докторскую диссертацию «О соединении спирта с водой». Это обстоятельство способствовало появлению легенды, будто бы Дмитрий Иванович стал создателем русской 40-градусной водки. Увы, но это не более чем легенда. Кратко поясните, о чем же на самом деле была докторская диссертация этого великого русского ученого.

3. Спирты имеют существенно более высокие температуры кипения, чем соединения с аналогичным качественным и количественным составом. Объясните, с чем связано это явление. Для каких спиртов будет особенно выражено это явление и почему?

4. Спирты способны проявлять как кислотные, так и основные свойства. Как слабые кислоты, спирты диссоциируют по связи O–H с образованием алкоксид-иона. Кислотные характеристики спиртов оценивают по константе кислотности  $K_a$  (a-acid, кислота) или величине  $pK_a = -\lg K_a$ . Расположите указанные соединения в ряд по увеличению кислотности (укажите у какого соединения наибольшее и наименьшее значение  $pK_a$ ): а) вода, этанол, фенол; б) фенол, 3-нитрофенол, 4-нитрофенол. Для пункта «б» кратко поясните свой ответ с использованием понятий о мезомерном и индуктивном эффектах или резонансных структурах.

5. Напишите уравнения реакции 4-гидрокси-метилфенола с избытком а) натрия [1]; б) водного раствора гидроксида натрия [2].

6. Многие спирты участвуют в биохимических процессах. Приведите названия трех спиртов, участвующих в нормальном метаболизме в организме человека. Приведите кратко для каждого спирта один основной биохимический процесс, в котором он непосредственно участвует.

7. Реакция с нагретым оксидом меди(II) известна качественная реакция на класс спиртов. Приведите уравнение реакции этанола с этим реагентом [3]. Все ли типы спиртов будут в неё вступать?

8. С помощью какого реагента можно отличить одноатомные спирты от многоатомных? Приведите уравнение реакции этого реагента с этиленгликолем [4]. Опишите признаки протекания качественных реакций [3-4].

9. Чтобы различить первичные, вторичные и третичные спирты, используют пробу Лукаса. Приведите состав этого реагента и уравнение его реакции с *tert*-бутиловым спиртом [5]. Попробуйте объяснить причину различного протекания реакции [5] для первичных, вторичных и третичных спиртов. Опишите признаки протекания качественных реакций [3-5].

10. Спирты являются одним из самых важных классов веществ в органическом синтезе. Их можно получать из самых разнообразных веществ, и также легко превращать в другие. Приведите структурные формулы веществ А-Р, изображенных на схеме справа. Для веществ В-С и D-E приведены выходы продуктов (друг относительно друга). Дополнительно известно, что вещество В, в отличие от изомера С, может существовать в виде пары оптических изомеров или энантиомеров. В  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах соединений В и С наблюдаются 5 и 3 сигнала от неэквивалентных ядер протонов соответственно.

11. Приведите механизм образования вещества С.

12. Соединение К образуется с хорошим выходом по реакции Вильямсона из алкоголята спирта и этилбромидом. Какой основной продукт образуется, если использовать в данной реакции в качестве спирта этанол, а алкилгалогенида 2-бромпентан?

13. В реакции образования соединения Р используется реагент Саррета-Коллинза. Как Вы думаете, для чего необходимо образование комплекса оксида хрома (VI) с пиридином. Для каких превращений обычно используется реагент Саррета-Коллинза?

14. Поясните механизм образования вещества N ( $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ ) из М, если известно, что в ИК-спектре продукта N наблюдается характерная полоса валентных колебаний кратной связи  $1716\text{ см}^{-1}$ .

