

**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.

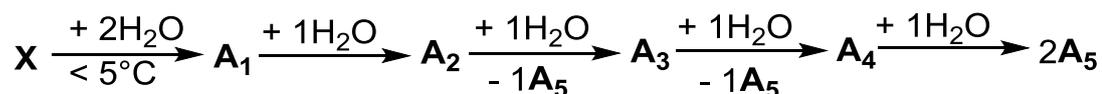
**?1.** Напишите формулы **X**, **Y** и нарисуйте их структурные формулы. Напишите реакцию получения **X** из **Y**.

**X** позволяет получить много неустойчивых веществ, которые не удастся 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**.

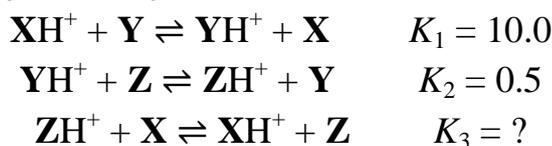
Осушительные свойства **X** обусловлены его активным взаимодействием с водой. Обычно эту реакцию записывают очень просто, с образованием кислоты **A<sub>5</sub>**. На самом деле это взаимодействие идёт сложно. На схеме представлены промежуточные стадии этой реакции. Все коэффициенты и побочные продукты на схеме уже указаны.



**?3.** Определите формулы **A<sub>1</sub> – A<sub>5</sub>**. 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 **K<sub>3</sub>**.

?2. Расставьте **X**, **Y**, **Z** в порядке увеличения их силы как оснований, а  $\text{XH}^+$ ,  $\text{YH}^+$  и  $\text{ZH}^+$  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 %.

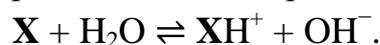
?3. Установите брутто-формулу изомерных молекул **X** – **Z**.

?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  $\text{pH}$  будут иметь 0.1 М растворы **Y** и **Z**?

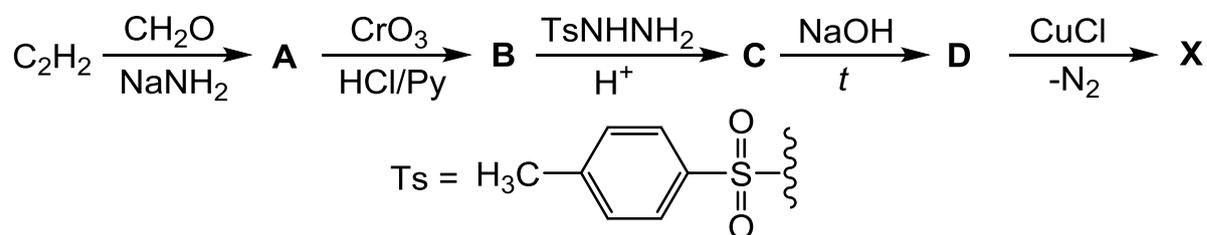
Дополнительная информация:

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

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

### 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.

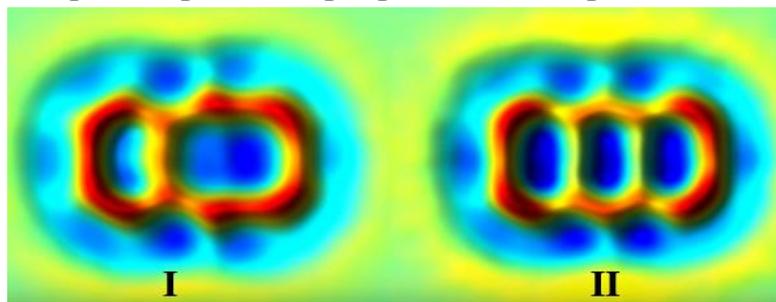
При изучении данного вещества один американский химик обнаружил, что нагревание **X** в гексане или некоторых других растворителях приводит к образованию ароматического углеводорода **Y** ( $w(\text{C}) = 92.24\%$ ). В метаноле же из **X** вместо **Y** образуется его производное **Z**. Позже данную реакцию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

?3. Изобразите структурные формулы **M** и  $(M)_n$ .

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** ( $w(C) = 95.41\%$ ), 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  $K_s = [Ag^+][CN^-] = 1.4 \cdot 10^{-16}$ .

?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  $Ag(CN)_2^-$ . Константа равновесия его образования называется константой устойчивости ( $\beta$ ):



?2. Выразите  $\beta$  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  $[CN^-]$  через  $K_s$  и  $\beta$ . 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  $\text{AgCN}$  и  $\text{C}_2\text{N}_2$  составляют  $-146$  и  $309$  кДж/моль, соответственно.

?5. Нарисуйте структурную формулу полимерного  $\text{AgCN}$  и молекул  $\text{C}_2\text{N}_2$ . Каково координационное число серебра в  $\text{AgCN}$ ?

?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  $\text{C}_2\text{N}_2$  (Дж/(моль·К)) от температуры рассчитайте теплоту, необходимую для нагрева 1 моль дициана от  $298$  К до  $528$  К (температура разложения  $\text{AgCN}$ ), и энтальпию образования  $\text{C}_2\text{N}_2$  при этой температуре:

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