

**Всесибирская открытая олимпиада школьников по химии (2009-2010 уч. год) II  
(Заочный) тур**

Уважаемые участники олимпиады!

Вашему вниманию предлагается 6 заданий, разделенных по трем разделам (раздел 1: неорганическая химия; раздел 2: органическая химия; раздел 3: физическая химия). Можно решать любые понравившиеся Вам задачи, но есть обязательное условие:

для учащихся 11 классов – Вы должны решать задания из трех разделов;

для учащихся 10 классов – Вы должны решать задания из двух разделов.

Безусловно, чем большее число задач Вы решите, тем более высок будет Ваш результат. Тем не менее, если Вы не можете решить задачу полностью, пишите решение хотя бы части задачи – любая правильная мысль в решении оценивается! Подведение итогов Олимпиады ведется для каждого класса отдельно.

На обложке тетради необходимо написать печатными буквами:

- отчество (полностью);
  - отчество (полностью) Вашего учителя химии;
  - номер образовательного учреждения, в котором Вы обучаетесь;
  - домашний почтовый адрес (включая почтовый индекс);
  - рождения (число, месяц и год);
  - данные (серия, номер, кем и когда выдан).
- Вашу фамилию, имя и фамилию, имя и класс, название и Ваш полный e-mail; дату Вашего Ваши паспортные

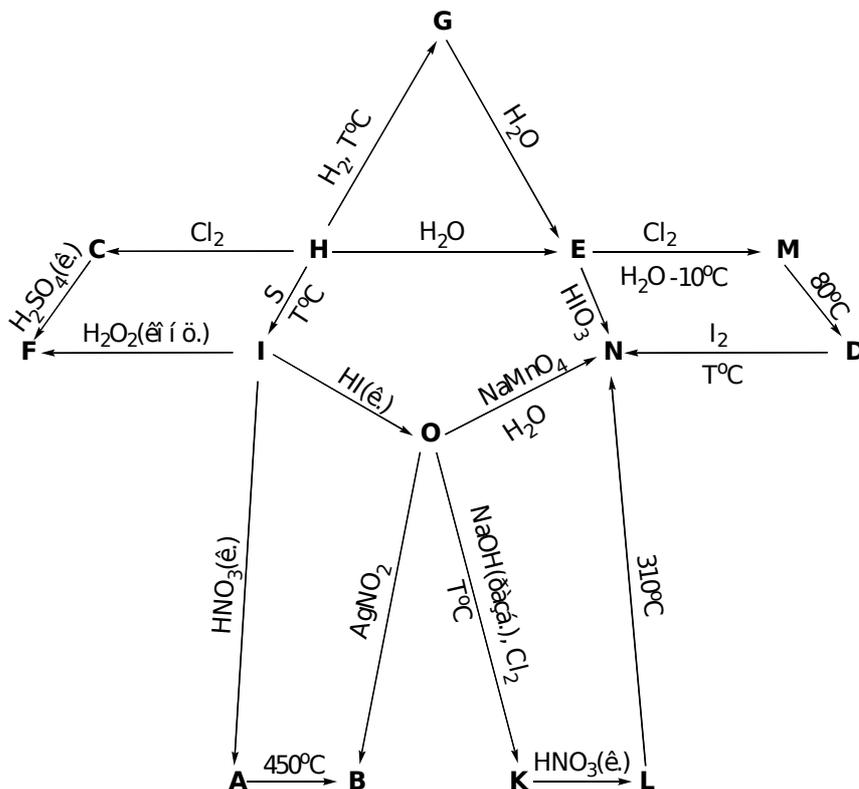
Для облегчения работы Жюри решение каждой задачи желательно начинать с новой страницы.

**Желаем удачи в выполнении заданий!**

**Раздел 1. Неорганическая химия**

**Задание 1-1.** Вашему вниманию на рисунке справа представлена схема превращений соединений, содержащих в своем составе элемент X. Элемент X образует простое вещество H – металл, при взаимодействии с водой которого образуется раствор соединения E и выделяется легкий горючий газ Y с плотностью при 25 °C 0,082 г/л.

Соль C известна с древнейших времен. Гомер называл ее «божественной солью». Кассиодор Флавий Магн Аврелий (490-583 гг н.э.), консул и писатель Древнего Рима, утверждал, что данная соль дороже золота, поскольку без золота жить можно, а без нее нельзя. В далекие времена



**Всесибирская открытая олимпиада школьников по химии (2009-2010 уч. год) II  
(Заочный) тур**

она была драгоценностью. Этой солью воинам платили жалованье, ее торговля являлась государственной монополией.

Содержание элемента **X** в соединениях **E** и **K** составляет 34,02 и 23,47 мас. %, соответственно.

1. Назовите элемент **X**, соединения **A** и **E**, горючий газ **Y**. Ответ подтвердите соответствующими расчетами.
2. Напишите уравнения всех реакций приведенных на схеме.

**Задание 1-2.** Оранжевые кристаллы вещества **A** являются весьма удобным стартовым объектом для получения самых разнообразных соединений одного достаточно известного металла **M**.

Так, если Вы имеете вещество **A**, для Вас не составит никакого труда получить из него бледно-желтый порошок вещества **B**, при кипячении которого с небольшим избытком водного раствора оксалата аммония получается красный раствор соединения **C**.

Взаимодействием **C** с аммиаком при комнатной температуре можно получить ярко-желтое вещество **D**, а нагревание с аммиаком приведет к образованию бесцветного раствора, испарением которого получается вещество **E**. Водные растворы **C** и **E** легко реагируют с образованием осадка зеленой соли **F**, а вот кипячением раствора **E** с соляной кислотой Вы получите не отличающийся по составу от **F**, но ярко-желтый осадок **G**.

Результаты химического анализа некоторых из описанных соединений на содержание **M**, **Cl**, **N** и **H** приведены в таблице:

Вещество	Содержание, масс. %			
	M	Cl	N	H
<b>A</b>	37,64	41,12	0	2,70
<b>B</b>	43,92	47,91	6,31	1,80
<b>D</b>	65,00	23,67	9,33	2,00
<b>E</b>	55,40	20,17	15,91	3,98

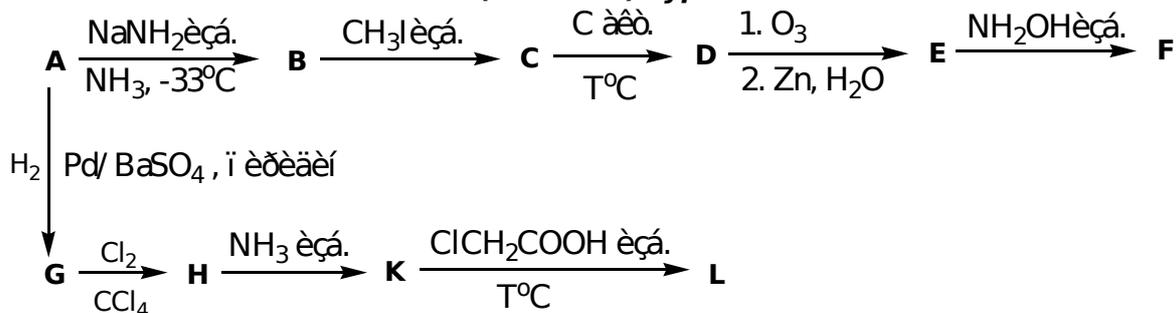
1. Установите состав и строение веществ **A-G**, напишите уравнения реакций.
2. Соединения **D-G** имеют собственные исторические названия. Попробуйте их вспомнить.
3. Предложите методики синтеза вещества **A** из металла и вещества **B** из **A**.
4. Согласно какому правилу из **C** всегда получается **D**, а из **E** - **G** и кто его автор?

## Раздел 2. Органическая химия

**Задание 2-1.** Определение содержания металлов в водных растворах часто проводят гравиметрическим методом или методом комплексонометрического титрования. Для проведения анализа методом гравиметрии используют реакции практически количественного осаждения катиона металла из раствора в виде малорастворимого соединения со строгой стехиометрией. Метод комплексонометрического титрования, как правило, использует реакции образования хелатных комплексных соединений с органическими лигандами.

Соединения **F** (в виде спиртового раствора) и **L** (как правило, в виде водного раствора дигидрата двуназиевой соли) находят широкое применение в аналитической химии для проведения количественных анализов на различные металлы. Ниже Вашему вниманию предложена схема превращений, в результате осуществления которых из вещества **A** могут быть получены соединения **F** и **L** (уточним, что схема не отображает промышленного метода получения).

**Всесибирская открытая олимпиада школьников по химии (2009-2010 уч. год) II (Заочный) тур**



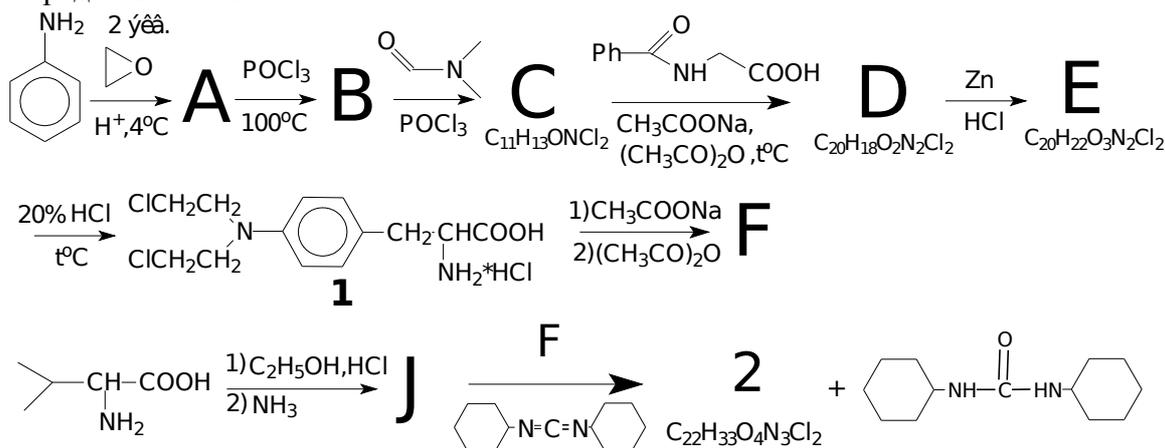
1. Приведите структурные формулы соединений A-L, если известно, что соединение A образуется при гидролизе карбида кальция.
2. Впервые использовать соединение F в аналитической химии для качественного и количественного анализа в начале прошлого века предложил русский химик, специалист в области координационной химии. Наиболее известной реакцией F, используемой в аналитической химии, является реакция F с ионами металла M<sup>2+</sup> (водные растворы солей этого металла обычно окрашены в зеленый цвет), в результате которой образуется ярко-красный осадок. Назовите фамилию этого русского химика. О катионах какого металла (M<sup>2+</sup>) идет речь? Приведите название F и изобразите структурную формулу соединения, выпадающего в виде ярко-красного осадка.
3. Соединение L позволяет определять более 60 элементов Периодической системы, одним из которых является и металл M, о котором шла речь в предыдущем пункте. Приведите структурную формулу соединения, образующегося при титровании катионов M<sup>2+</sup> раствором соединения F.

**Задание 2-2.**

*"Надежда выздороветь – половина выздоровления"*  
Вольтер

Известно несколько групп соединений, которые проявляют противоопухолевое действие, но при этом, как правило, затрагивают и нормальные клетки. Это антиметаболиты (близкие по строению к продуктам обмена веществ и вступающие с ними в конкурентные, враждебные отношения) и цитостатические препараты, блокирующие деление клеток.

Наиболее многочисленной является группа цитостатических препаратов, включающая алкилирующие агенты. Представителями данного класса являются два препарата (1 и 2), синтез которых представлен ниже.



1. Приведите структурные формулы соединений A-J и соединения 2.
2. Попробуйте объяснить, на чем основывается идея применения противоопухолевых препаратов на базе соединений, содержащих фрагменты аминокислот.
3. Соединение 1 существует в виде оптических изомеров, однако в качестве лекарственной формы используют левовращающий изомер (L-форму) 1. Как Вы думаете, с какими особенностями человеческого организма это связано (почему физиологически активна лишь L-форма).

**Всесибирская открытая олимпиада школьников по химии (2009-2010 уч. год) II  
(Заочный) тур**

**Раздел 3. Физическая химия**

**Задание 3-1.** Для охлаждения реакционных растворов в лабораторной практике часто используют охлаждающие смеси. Имеется немало различных рецептов изготовления таких смесей, но наиболее распространенные и легко доступные охлаждающие смеси готовят из различных неорганических солей, воды и снега или льда. Эффективность таких охлаждающих смесей зависит от количества теплоты, которое поглощается при растворении данной соли. Величина энтальпии растворения солей главным образом зависит от энергии (энтальпии в первом приближении) кристаллической решетки этой соли и энтальпии гидратации.

Энергия кристаллической решетки – это изменение внутренней энергии при "разборке" кристалла на исходные структурные единицы (для солей – ионы). Она не может быть измерена напрямую, но ее можно связать с другими энергетическими величинами, используя цикл Борна-Габер, в основе которого лежит закон Гесса.

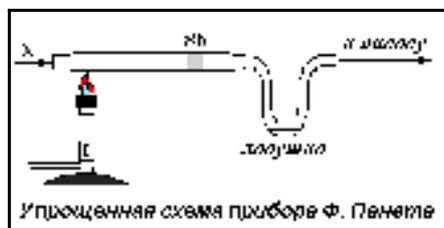
В приведенной ниже таблице представлены справочные термодинамические величины, которые Вам могут понадобиться при ответе на вопросы задачи.

<i>Энтальпия растворения<sup>1</sup>, <math>\Delta_{\text{раств.}}H^\circ</math>, кДж/моль</i>		<i>Энтальпия образования, <math>\Delta_f H^\circ</math>, кДж/моль</i>	
NaCl	+4,3	NaCl <sub>(тв)</sub>	-411
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-23,5	CaCl <sub>2(тв)</sub>	-795
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	+25,6	<i>Потенциалы ионизации, I, кДж/моль</i>	
MgSO <sub>4</sub>	-84,9		
CaCl <sub>2</sub>	-82,9	Na <sub>(г)</sub> → Na <sup>+</sup> <sub>(г)</sub> + e <sup>-</sup>	+495
CaCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	+18,1	Ca <sub>(г)</sub> → Ca <sup>2+</sup> <sub>(г)</sub> + 2e <sup>-</sup>	+1735
<i>Энтальпия сублимации, <math>\Delta_{\text{суб.}}H^\circ</math>, кДж/моль</i>		<i>Энергия диссоциации, кДж/моль</i>	
		D Cl <sub>2</sub>	+244
Na <sub>(тв)</sub> → Na <sub>(г)</sub>	+109	<i>Сродство к электрону, кДж/моль</i>	
Ca <sub>(тв)</sub> → Ca <sub>(г)</sub>	+193	E <sub>Cl</sub>	-349

- Какие из перечисленных в таблице солей можно использовать для приготовления охлаждающих смесей? Какая из них наиболее эффективна для приготовления охлаждающей смеси? Дайте необходимые пояснения.
- Для наиболее эффективной в приготовлении охлаждающей смеси соли оцените, на сколько градусов изменится температура при растворении 100 г ее в 1 л воды. Теплоемкость полученного раствора примите равной теплоемкости воды (4,2 Дж/(г·К)).
- При каких значениях  $\Delta_r G^\circ$  процесс протекает самопроизвольно? Как Вы думаете, почему, несмотря на эндотермический эффект растворения солей в воде, они все же растворяются?
- Запишите выражение, связывающее энтальпии растворения ( $\Delta_{\text{раств.}}H^\circ$ ), кристаллической решетки ( $\Delta_{\text{кр.реш.}}H^\circ$ ) и гидратации ( $\Delta_{\text{гидр.}}H^\circ$ ).
- Используя данные энтальпий растворения безводного хлорида кальция и его гексагидрата, а также выражение, полученное Вами в пункте 4, попробуйте объяснить, почему энтальпии растворения этих веществ не только сильно различаются, но даже меняют знак.
- Вычислите энтальпию реакции полной дегидратации гексагидрата хлорида кальция.
- Используя цикл Борна-Габер, найдите энтальпии (энергии) кристаллических решеток NaCl и CaCl<sub>2</sub>.
- Вычислите энтальпии гидратации солей, указанных в пункте 7.

**Задание 3-2.** В начале прошлого века немецкий химик Фридрих Панет проводил опыты по термическому разложению ряда металлоорганических соединений. Одним из объектов изучения в этих опытах было соединение X, содержащее 29,72 % углерода, 6,19 % водорода и 64,09 % металла M.

Упрощенно схему его опытов можно представить так. Через кварцевую трубку внутренним диаметром 5 мм, соединенную с охлаждаемой ловушкой и вакуумным насосом,



<sup>1</sup> Энтальпия растворения приведена для разбавления, близкого к бесконечному.

**Всесибирская открытая олимпиада школьников по химии (2009-2010 уч. год) II  
(Заочный) тур**

пропускают инертный газ, содержащий 10 % паров соединения **X**, со скоростью 250 мл/с. Давление газовой смеси на входе в трубку составляет 5 мм рт. ст., температура около -25 °С. Если в конце трубки предварительно нанести тонким слоем кольцо из металлической сурьмы, а узкий участок в начале трубки нагреть до 450 °С, то соединение **X** разлагается, оставляя зеркало металла **M** на месте нагрева. Получающиеся при этом газообразные продукты током газа уносятся дальше и растворяют нанесенное ранее сурьмяное зеркало (нагреваемое до 100 °С), а в охлажденной ловушке конденсируется жидкость **Y**.

Проведение опытов Ф. Панета доказало возможность существования свободных радикалов в газовой фазе.

1. Установите формулу соединения **X** и назовите его.
2. Какое время  $\tau$  должен прожить радикал в условиях описанного опыта, если расстояние между местом нагрева и исчезающим сурьмяным зеркалом составляет 30 см. Среднюю температуру газового потока между зеркалами примите равной 50 °С, а степень разложения **X** – 10 %.
3. Считая, что с сурьмяным зеркалом реагирует лишь 10 % образующихся радикалов и зеркало расходуется не полностью, вычислите изменение массы трубки при пропускании паров соединения **X** в течение 1 ч.
4. Как и во сколько раз изменится время  $\tau$  (см. пункт 2), если диаметр трубки увеличить до 15 мм при сохранении остальных параметров эксперимента?
5. Приведите одно – два уравнения наиболее вероятных реакций, в результате которых образующиеся свободные радикалы исчезают из газовой фазы.
6. Из каких компонентов может состоять жидкость **Y**, если ловушку охлаждать снегом с солью (-20°С)?
7. Предложите химический способ удаления зеркал после опыта (уравнения реакций).
8. Какой наиболее современный и удобный метод детектирования свободных радикалов Вы знаете? Какое основное значение имеет детектирование свободных радикалов для органической химии?