

Открытые соревнования по решению химических задач

Старшая группа (11 и 12 класс)

Кохтла-Ярве, Курессааре, Нарва, Пярну, Таллинн, Тарту

5 октября 2019

1. (6 6) В 1869 году Д.И. Менделеев предсказал существование элементов **A** и **X**. На сегодняшний день, для того чтобы произвести чистый металл **A**, в первую очередь в качестве побочного продукта процесса Байера получают его оксид – A_2O_3 (массовое содержание **A** $w_A = 65,2\%$). В реакции с фтороводородом из этого оксида получают фторид **B**. После чего **B** восстанавливают кальцием в присутствии цинка с образованием сплава **A-Zn** ($w_A = 25,6\%$). При нагревании сплава в вакууме цинк испаряется и остаётся металл **A** высокой чистоты.

a) Определи элемент **A** при помощи расчётов. (1)

b) Рассчитай формулу сплава **A-Zn**. (1)

c) Расставь недостающие коэффициенты в уравнении реакции:



Металл **X** также получают как побочный продукт процесса Байера. В ходе этого процесса получают раствор, при электролизе которого на ртутном электроде образуется амальгама **Na-X**. При её реакции с водой образуются $NaOH$ и гидроксид **Y** ($w_X = 57,7$), которые затем реагируют друг с другом, образуя комплексное соединение. При электролизе раствора этого комплекса на электроде из никрома получают **X** высокой чистоты.

d) Определи элемент **X** при помощи расчётов. (1)

e) Напиши уравнение реакции **X** с водой. (1)

f) Напиши уравнения реакций, происходящих на аноде и катоде, которые ведут к возникновению металла **X** высокой чистоты. (1)

2. (11 6) Нарисуй точечные структуры O_2 , CO , $ClO^\bullet$, O_3 , SO_2 , N_2O , I_3^- , BF_3 , NO_3^- , PO_4^{3-} и PCl_5 так, чтобы для элементов второго периода выполнялось правило октета, а формальные заряды имели наименьшие возможные значения. Согласно правилу октета, атом обменивается или делится электронами до тех пор, пока не получит восьми электронов. Формальный заряд атома = число валентных электронов в свободном атоме – число несвязанных электронов в связанном атоме – $\frac{1}{2}$ число связанных электронов в связанном атоме. Поделенные электронные пары (связи) обозначать черточкой, а неподеленные электроны – точками.

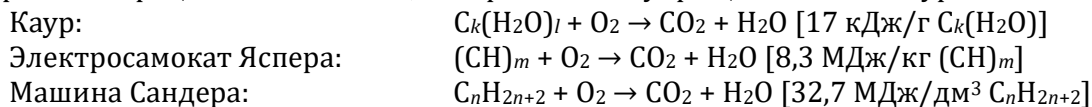
3. (9 6) Соль хрома **A** (с.о. Cr VI) возникает при реакции растворимого в воде оксида хрома **C** с раствором KOH . Соль вольфрама **B** (с.о. W VI) возникает при сплавлении нерастворимого в воде оксида вольфрама **D** с гидроксидом калия. Оксид **C** получают из соли **A** в ходе двухэтапной реакции под воздействием чистой серной кислоты. А оксид **D** получают в ходе окисления вольфрама кислородом при высокой температуре.

a) Определи вещества **A–D**. (4)

b) Заверши и уравнивай реакции получения **B**: **i)** $W + KNO_3 + KOH \rightarrow KNO_2 +$; **ii)** $W + KNO_3 + K_2CO_3 \rightarrow KNO_2 +$; **iii)** $W + KO_2 \rightarrow$; **iv)** $W + Ca(Cl)OCl + K_2CO_3 \rightarrow CaCl_2 +$; **v)** $W + KMnO_4 + K_2CO_3 \rightarrow K_2MnO_4 +$. (5)

4. (9 6) Братья Каур, Яспер и Сандер отправились в гости к подруге Грете Т. Братья живут на расстоянии 5 км от дома подруги. Каур прошёл это расстояние пешком, Яспер доехал на электросамокате, а Сандер на машине с бензиновым двигателем. Каур шёл с равномерной скоростью 4,8 км/ч, при этом энергия необходимая для его передвижения составляла 17 кДж/мин. Яспер ехал со скоростью 15 км/ч и развил постоянную мощность в 170 Ватт. Расход бензина машины Сандера составляет 0,045 л/км и он, как примерный водитель, ездит по городу со средней скоростью 45 км/ч. В среднем Каур тратит на еду 78 € в неделю и с едой потребляет 7200 кДж энергии в день. Начальная цена у самоката Яспера равнялась 0,50 € и каждая следующая минута поездки стоила ему 0,10 €. Коэффициент полезного

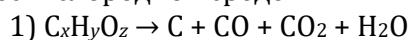
действия для зарядки электросамоката равняется 50%, а для превращения энергии горения сланца в электроэнергию равняется 36%. Сандер покупает бензин с плотностью 0,71 г/см³ по цене 1,36 €/л. Каур, электросамокат Яспера и машина Сандера получают энергию из процессов окисления, которые можно упрощённо описать уравнениями:



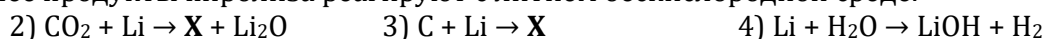
У подруги в гостях братья вели беседы на многие темы. Среди прочего, они говорили о транспорте и не смогли прийти к согласию по поводу того, кто из них передвигается самым экологичным способом, и кто тратит на транспорт меньше всего денег. Ради прояснения ситуации они произвели приблизительные расчёты. Воспроизведи вычисления!

- Рассчитай, кто из братьев первым доедет до дома подруги. (1,5)
- Оцени, кто из братьев потратит меньше всего денег на визит к подруге. (3)
- Расставь недостающие коэффициенты в описанных выше уравнениях. (1,5)
- Оцени, кто из братьев образовал за время пути меньше всего CO₂. (3)

5. (9 6) Методом радиоуглеродного анализа датируют материалы, содержащие углерод. Для определения возраста целесообразно привести все пробы к одинаковому состоянию, однако пробы, представляющие интерес чрезвычайно разнообразны. В случае с органическими пробами начинают с пиролиза - пробу нагревают при температуре 750 °C в бескислородной среде.



Далее продукты пиролиза реагируют с литием бескислородной среде.

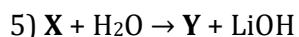
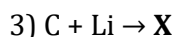
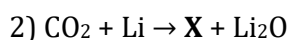


Затем X ($w_{Li} = 36,6\%$) и избыток лития подвергают гидролизу.



Газ Y кристаллизуют при помощи жидкого азота, а образующийся водород выпускают из системы. В последнем этапе при 75 °C и наличии катализатора, оксида хрома (III), происходит реакция тримеризации вещества Y: 7) $3Y \rightarrow C_6H_6$ (бензол).

- Напиши брутто-формулы веществ X и Y. (2)
- Расставь недостающие коэффициенты в уравнениях реакций 2, 3 и 5. (3)



В лаборатории радиоуглеродного анализа обрабатывали угольки из древнего поселения Пулли. Из 3,13 граммов угля синтезировали 2,53 миллилитра бензола (плотность 0,879 г/см³).

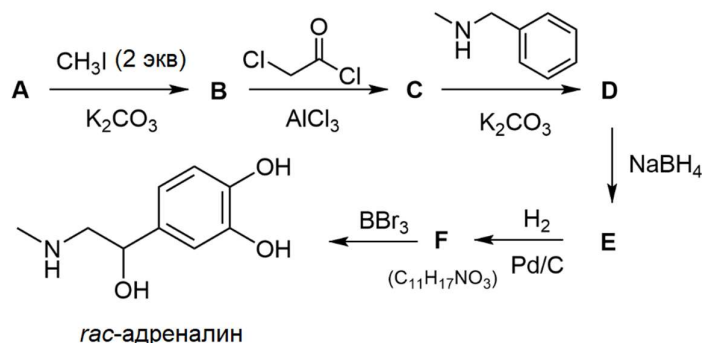
- Посчитай процентный выход синтеза бензола из угля при условии, что уголь был чистым и сухим, а побочные 1, 2, 4 и 6 реакций не произошли. (2)

Углерод-14 возникает в атмосфере под воздействием космического излучения и разлагается радиоактивно с периодом полураспада в 5730 лет, что означает, что по прошествии этого времени количество углерода-14 уменьшается ровно на половину. В слоях атмосферы, где образуется углерод-14, существует стабильное равновесие между изотопами углерода. В углероде же, который не находится в верхних слоях атмосфера (например, связан в органическом материале), запас углерода-14 постепенно истощается из-за β-распада последнего. Из этого следует, что по содержанию углерода-14 можно оценивать возраст материала.

В пробе угля из поселения Пулли измерили радиоактивность равную 31390 распадам в сутки. В качестве стандартного вещества используют бензол, возраст которого откалиброван и равняется 18634 годам, а радиоактивность равняется 12626 распадам в сутки. Согласно более ранним измерениям, поселению Пулли примерно 11000 лет.

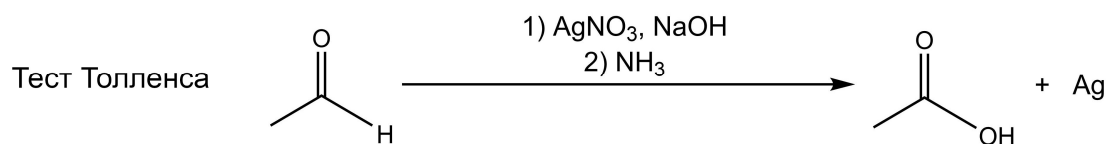
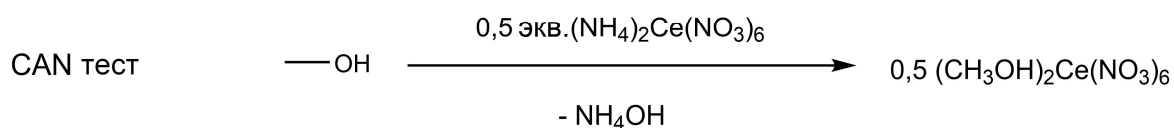
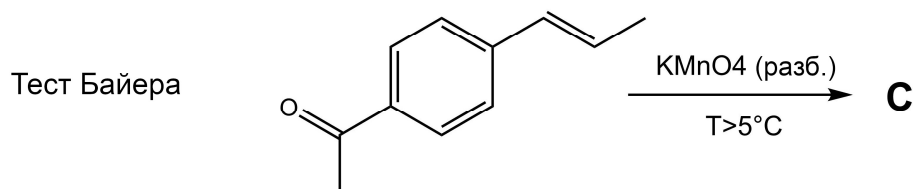
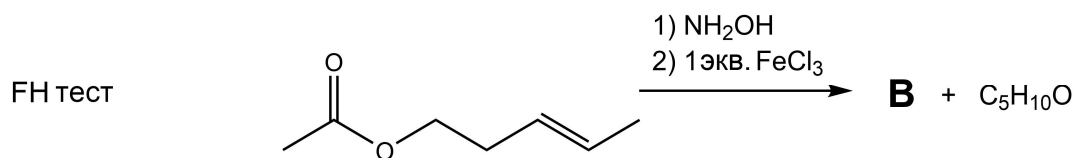
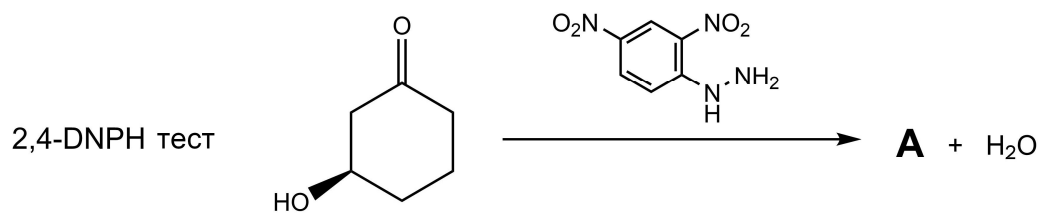
- Посчитай возраст синтезированного из пробы бензола. Подтверждают ли вычисления предыдущие результаты? (2)

6. (10 б) Адреналин или эпинефрин это известный гормон и нейромедиатор. Внутри тела он производится из аминокислоты тирозин, но его возможно также и синтезировать. Ниже приведён один из возможных методов синтеза, который начинается с пирокатехина или иначе бензол-1,2-диола (**A**). При переходе **B** → **C** происходит ацилирование по Фриделю-Крафтсу, а при переходе **E** → **F** гидрогенолитическое удаление защитной бензольной группы.

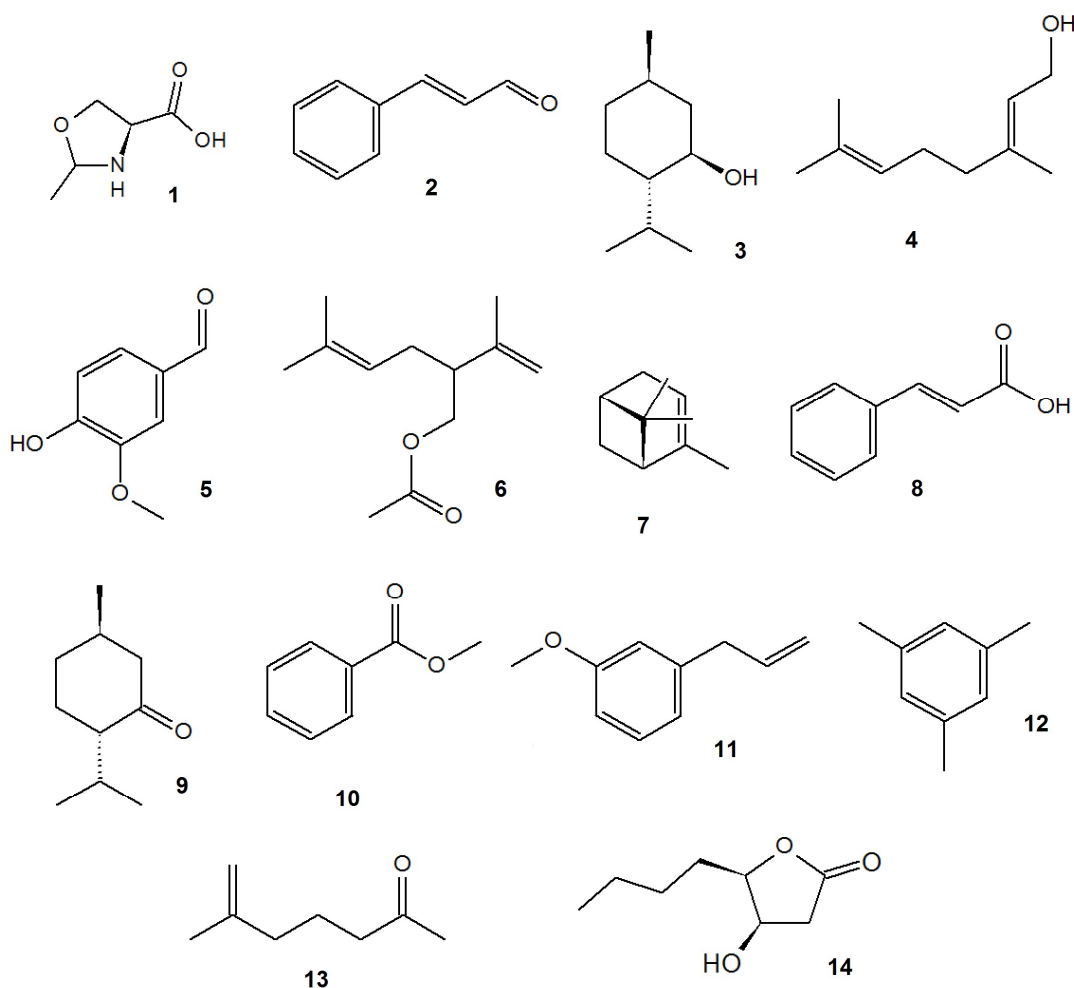


- Нарисуй структурные формулы соединений **A–F**. (6)
- В ходе данного синтеза образуется рацемическая смесь энантиомеров. Внутри тела активен *R*-адреналин. Отметь у структуры адреналина хиральный центр звёздочкой и нарисуй структурную формулу *R*-адреналина, в который стереохимия данной молекулы обозначена пространственными связями. (2)
- Путь синтеза возможно сократить на один этап, если использовать в реакции с соединением **C** не *N*-метил-*N*-бензиламин, а метиламин. Однако в ходе этой реакции возникают и разнообразные побочные продукты. Нарисуйте структурные формулы двух возможных таких побочных продуктов. (2)

7. (14 б) Увлечённый химией студент Юрий нашёл в библиотеке Chemicum'a захватывающий учебник по органической химии. Полистав учебник, он обнаружил главу про определение функциональных групп и принялся её читать. В ней говорилось о реакциях свойственных разным функциональным группам и о тестах, которыми эти группы подтверждают. Юрий попробовал решить задачи в конце главы. Юрий неплохо справился с задачами, но всё-таки некоторые детали он позабыл. Он помнил, что при возникновении вещества **A** ($C_{12}H_{14}N_4O_5$) выделяется вода, в веществе **B** ($[(C_2H_4NO_2)FeCl_2]$), содержащем гидроксильную и амидную группы, атом Fe скоординирован со свободной электронной парой кислорода карбонильной группы и то, что вещество **C** ($C_{11}H_{14}O_3$) это вицинальный диол.



а) Помогите Юрию определить структурные формулы соединений **A–C**. (3,5)
 Юрий решил не останавливаться только на теории. Он взял учебник и отправился в лабораторию, чтобы проверить свои знания. Юрий попросил местного лаборанта о помощи. Лаборант выбрал 14 органических соединений, из которых незаметно для Юрия отобрал 7 и разлил их по пробиркам **I–VII**. В качестве подсказки, лаборант показал Юрию структурные формулы всех 14 соединений:



Юрий принялся решать задачу спокойно и методично. Он составил подробную таблицу, куда занёс результаты тестов. Юрий считал результат теста положительным, если реакция произошла, а отрицательными, если она не произошла. Позитивные результаты он отмечал "+", а отрицательные "-".

№ пробирки	I	II	III	IV	V	VI	VII
2,4-DNPH тест	+	+	-	+	-	-	+
ФН тест	-	-	-	-	+	+	-
Тест Байера	+	-	+	+	-	+	-
CAN тест	-	-	+	-	+	-	+
Тест Толленса	+	-	-	-	-	-	+

б) Определи, какие из соединений 1–14 были в пробирках I–VII и поясни коротко своё решение. (10,5)

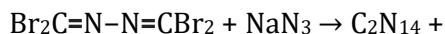
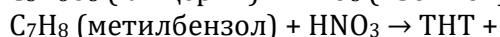
8. (9 6) Однокомпонентные пенополиуретаны широко используются в строительстве в качестве утеплителя. Структуру такой пены определяют уретановые группы, которые возникают в реакции изоцианатной группы ($R-NCO$) с гидроксильной группой. В баллон с пеной добавляют с избытком диизоцианат и blend (смесь полиолов и различных добавок). В ходе реакции возникает преполимер связанный уретановыми группами. При

использовании пены свободные изоцианатные группы реагируют с влагой воздуха, и пена затвердевает. К тому же изоцианат может начать реагировать с продуктом реакции $R-NCO + H_2O$ – таким образом возникает мочеви́на. В ходе производственного процесса планировали смешать 6000 кг бленда по следующему рецепту: 16% полиола **A**, 23% полиола **B**, 19% наполнителя, 37% пластификатора, 4% стабилизатора и 1% катализатора. Однако во время дозировки веществ произошла ошибка и к концу процесса оказалось в бленде 8 кг избыточного катализатора. Ошибку решили исправить, добавив остальных веществ согласно пропорциям из рецепта, однако клапан автоматического дозатора заклинило и вместо всех компонентов к смеси было добавлено лишь 380 кг полиола **A**.

- a) Закончи следующие уравнения реакций: i) $R^1-NCO + R^2-OH \rightarrow$;
ii) $R-NCO + H_2O \rightarrow$; iii) $R^1-NCO + R^2-NH_2 \rightarrow$. (3)
- b) Рассчитай, сколько кг бленда нужно приготовить соответственно рецепту. (1,5)
- c) Рассчитай, сколько кг каждого вещества нужно по рецепту добавить к полученной ошибочной смеси. (2,5)
- d) Вдобавок к изоцианату и бленду, в баллон с пеной добавляют ещё и сжиженные газы (пропан, изобутан, диметиловый эфир) для того, чтобы давление в баллоне составляет примерно $6 \cdot 10^5$ Па. Назови две причины того, почему это необходимо. (2)

9. (13 б) Очнувшись, МакГайвер обнаружил себя в подвале Мёрдока. Выход преграждала дверь из нержавеющей стали, которая была плотно закрыта. МакГайвер стал придумывать план побега и, немного осмотревшись, обнаружил шкаф, в котором Мёрдок ненароком оставил разнообразные взрывчатые вещества. В шкафу были: нитроглицерин (НГ), 2,4,6-тринитротолуол (ТНТ), 5-азидотетразолат натрия ($NaCN_7$) и странное соединение “азидоазид азид” (C_2N_{14}). Последних два соединения он не знал, однако найдя в подвале доску и мел МакГайвер решил освежить свои знания химии.

- a) Нарисуй 2 резонансные структуры азид-иона (N_3^-). (1)
- b) Нарисуй 2 возможные структурные формулы тетразоля, если известно, что это 5-звеньевой цикл с брутто-формулой CH_2N_4 . (1)
- c) Нарисуй 2 структурные формулы тетразолят-иона (CHN_4^-). (1)
- Рядом с доской лежала статья про C_2N_{14} . МакГайвер прочитал, что вначале C_2N_{14} считали симметричной молекулой, однако позже обнаружили, что одна половина молекулы циклизуется и образует тетразолятный цикл.
- d) Закончи следующие уравнения реакций. Расставь недостающие коэффициенты, а также нарисуй графические структурные формулы продуктов. (8)



МакГайвер знал, что динамит содержит нитроглицерин, но не хотел его изготавливать, так как он знал, что опасно иметь дело с большим количеством чистого нитроглицерина. Он решил использовать ТНТ, так как он менее чувствительный и поэтому намного безопасней. Однако из-за этого ТНТ нуждается в первичном взрывчатом веществе, которое обладало бы достаточной взрывчатой энергией, чтобы ТНТ сдетонировал. МакГайвер решил использовать для этой цели небольшое количество $NaCN_7$.

- e) Проанализировав структуры нитроглицерина, ТНТ, $NaCN_7$ и C_2N_{14} , приведи 1 причину того, почему ТНТ намного стабильней, чем другие взрывчатые вещества. (1)
- f) Рассчитай, сколько граммов ТНТ должен использовать Макгайвер, если, по его оценке, для взрывания двери необходимо 5 МДж энергии или приблизительно пять динамитных шашек. Тепловая энергия детонации ТНТ равняется 4184 Дж/г. (1)