

2 5893

**ПИСЬМЕННАЯ РАБОТА УЧАСТНИКА
ОЛИМПИАДЫ ШКОЛЬНИКОВ СПБГУ**

2016–2017

заключительный этап

Предмет (комплекс предметов) Олимпиады **ХИМИЯ (10 КЛАСС)**

Город, в котором проводится Олимпиада Казань

Дата 20.03.2017

Вариант 01

1. В кварцевый сосуд объемом 1 л поместили 0.1 г кристаллического хлорида аммония. Сосуд вакуумировали и запаяли. Какое давление установится в сосуде, если его нагреть до: а) 160 °С; б) 320 °С? Изменится ли давление, если изначально в сосуд поместили 5 г хлорида аммония?

Примечание. Для расчета константы равновесия К_p можно использовать уравнение $K_p = \exp(-\Delta_r H^\circ_{298}/RT + \Delta_r S^\circ_{298}/R)$, где $\Delta_r H^\circ_{298}$ – стандартное изменение энтальпии реакции, $\Delta_r S^\circ_{298}$ – стандартное изменение энтропии реакции.

Соединение	$\Delta_r H^\circ_{298}$, кДж/моль	S°_{298} , Дж/моль·К
NH ₄ Cl (кр)	-314.2	95.8
NH ₃ (г)	-46.2	192.6
HCl (г)	-92.3	186.8

Диссоциацией аммиака пренебречь.

(20 баллов)



2. В 1951 г. Т. Кили и П. Посон провели реакцию $C_5H_5MgBr + FeCl_2$ с целью получить новый углеводород, однако вместо этого синтезировали новое металлоорганическое соединение - ферроцен (см. рис.). Позже оказалось, что это весьма типичное соединение циклопентадиенила с различными переходными металлами, имеющее «сэндвичевое» строение, в котором плоские пятичленные кольца – как куски хлеба, а металл – как начинка сэндвича. Однако не все металлы образуют подобные структуры с пентадиенилом. Так, при взаимодействии галогенида металла А, содержащего 36.68% металла с NaC₅H₅, образуется комплекс I, содержащий 73,16% металла. Если же взять галогенид металла В (62,63% металла), то в результате аналогичной реакции образуется комплекс II, содержащий 77,78% металла. Для того, чтобы получить сэндвичевую структуру металла В, необходимо его галогенид обработать веществом С, содержащей 30,67% металла, имеющим качественный состав аналогичный циклопентадиенилу натрия. В результате образуется металлоцен III, содержащий 53,36% металла В.

Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева																																																																				
		VIII			VII			VI			V			IV			III			II			I																																													
1	H	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28																																							
II	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne																																																												
III	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar																																																				
IV	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																																		
V	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
VI	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
VII	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu

Соединение	$\Delta_r H^\circ_{298}$, кДж/моль	S°_{298} , Дж/моль·К
NH ₄ Cl (кр)	-314.2	95.8
NH ₃ (г)	-46.2	192.6
HCl (г)	-92.3	186.8

Ряд активности металлов / электротрический ряд напряжений

Li Rb K Ba Sr Ca Na Mg Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb (H) Sb Bi Cu Hg Ag Pd Pt Au

активность металлов уменьшается

Растворимость кислот, солей и оснований в воде

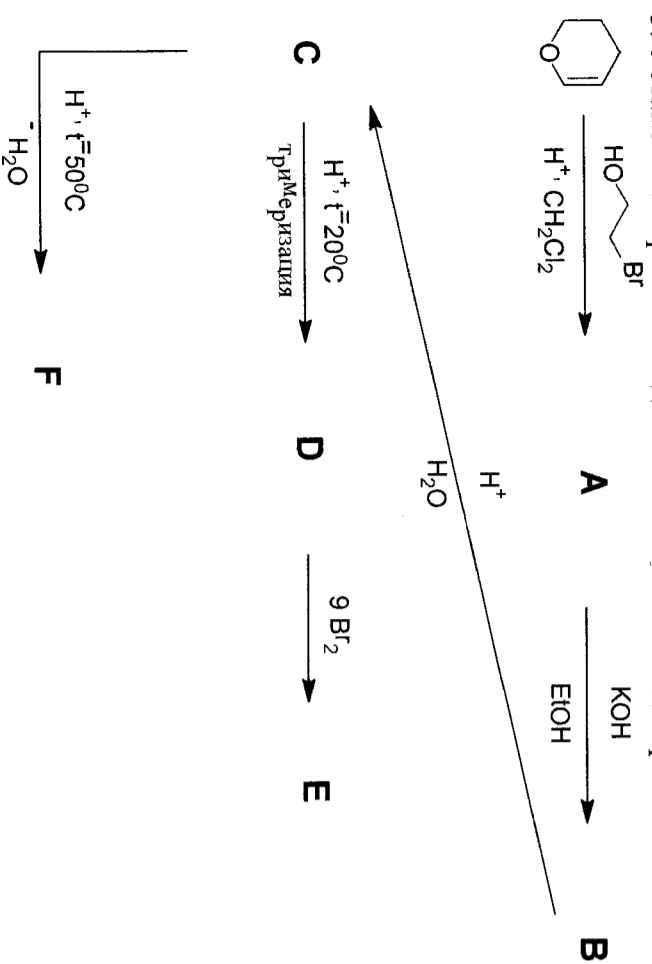
Ионы	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ag ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Hg ₂ ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺
OH ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
NO ₃ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
F ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
Cl ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
Br ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
I ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
S ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
SO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
SO ₄ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
CO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
SiO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
PO ₄ ³⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
CH ₃ COO ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р

Р — растворимое (больше 10 г на 1000 г воды) М — малорастворимое (от 10 г до 0,01 г на 1000 г воды)
Н — нерастворимое (меньше 0,01 г на 1000 г воды) — — вещество разлагается водой или не существует

1. Какой углеводород хотели получить Кили и Посон? Нарисуйте его структурную формулу и назовите его по систематической номенклатуре. Предложите метод синтеза этого углеводорода из C_3H_5MgBr .
2. Определите формулы комплексов I-III. Напишите уравнения реакций их образования, описанных в задаче.
3. Почему циклопентадиенильное кольцо и цикл, входящий в состав соли С, плоские?
4. Попробуйте назвать комплекс III. Известно, что III очень легко окисляется кислородом воздуха. Однако если в кольцо ввести суммарно 8 одинаковых заместителей (в результате чего массовая доля металла В уменьшается примерно в 2 раза), то такой металлоцен будет устойчив к окислению. Какие заместители для этого необходимо ввести в кольцо? Почему из-за таких заместителей комплекс становится устойчивым к окислению кислородом?

(20 баллов)

3. Установите строение соединений А-Г, ответ подтвердите соответствующими реакциями.



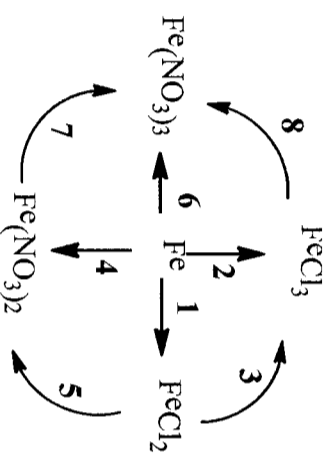
(20 баллов)

4. Жидкое вещество А, с очень неприятным запахом может быть окислено в соединение В. При нагревании В с 40%-ной серной кислотой получается смесь двух веществ, одно из которых в стандартных условиях жидкость С, а другое твердое вещество D. Число атомов углерода в молекулах А, В, С и D одинаково. В присутствии каталитических количеств трифторметансульфокислоты и при нагревании на водяной бане В реагирует с С в эквимольном соотношении с образованием соединения F. В тех же условиях В и D, также вступая в реакцию в соотношении 1:1 дают вещество E. При 40°C соединения E и F постепенно обесцвечивают подкисленный раствор перманганата калия. В присутствии щелочи ни E, ни F при 40°C раствор перманганата калия не обесцвечивают. По данным элементного анализа вещества E имеет следующий состав С: 79,97%, Н: 6,71%, О: 13,32%. Определите вещества А – E и приведите схемы всех упомянутых реакций.

(20 баллов)

5. В приведенной схеме цифрами обозначены химические реакции. Каждой цифре отвечает только одно превращение (одна химическая реакция). Напишите уравнения всех реакций, указанных на схеме, и укажите условия их проведения.

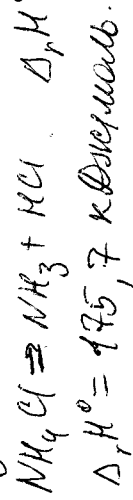
(20 баллов)



История

Задача 1.

Санкт-Петербургский
государственный
университет



$\Delta_r H^\circ = 175,7$ кДж/моль.

$\Delta_r S^\circ = S^\circ(NH_3) + S^\circ(HCl) - S^\circ(NH_4Cl)$, $\Delta_r S^\circ = 283,6$ Дж/моль·К

$P_0 = 0$; $K_p = f_{NH_3} f_{HCl}$, поскольку NH_4Cl — твердое вещество.

$K_p = e^{-\left(\frac{\Delta_r H^\circ}{R \cdot (273+100)} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}\right)} = e^{-\left(\frac{283,6}{8,314} - \frac{175700}{8,314 \cdot 433}\right)} =$

$= e^{-14,695} = 4,15 \cdot 10^{-7}$; $K_p^{320^\circ} = e^{-\left(\frac{283,6}{8,314} - \frac{175700}{8,314(273+320)}\right)} = e^{-1,526} = 0,21733$

$K_p = (P \cdot \chi_{NH_3}) \cdot (P \cdot \chi_{HCl}) = P^2 \cdot \chi_{NH_3} \cdot \chi_{HCl}$ χ_{NH_3} χ_{HCl} Σ

$\chi_{NH_4Cl} = \frac{0,12}{535 \text{ моль}} = 1,87 \cdot 10^{-3}$ моль χ_{NH_3} χ_{HCl} Σ

$\chi_{NH_3} = \chi_{HCl} = \frac{x}{1,87 \cdot 10^{-3} \cdot 2} = \frac{1}{2} P^2 = P$ $K_p = P^2$; $P = \sqrt{K_p}$

$P^{160^\circ} = \sqrt{K_p^{160^\circ}} = 1,87 \cdot 10^{-3}$ бар $P^{320^\circ} = \sqrt{K_p^{320^\circ}} = 0,93237$ бар

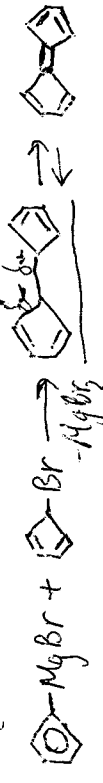
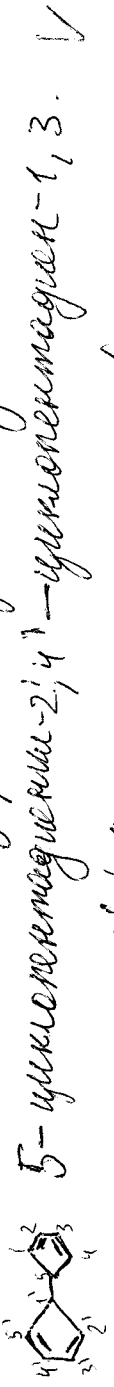
а) $P^{160^\circ} = 2 \cdot \sqrt{K_p^{160^\circ}} = 1,288 \cdot 10^{-3}$ бар

б) $P^{320^\circ} = 2 \cdot \sqrt{K_p^{320^\circ}} = 0,93237$ бар

Поскольку в формуле для расчета общего давления учитывается только количество равновесия реакции, то при увеличении количества NH_4Cl общее давление не увеличивается.

Задача 2.

1. Они могут существовать ~~фактически~~ ~~фактически~~



2. Базольный А содержит 36,68% металла и 100-36,68=63,32% замещена.

$A_n Na_n$; $M(A_n Na_n) = A_r(A) + n A_r(Na) = \frac{n \cdot A_r(Na)}{w(Na)}$ $A_r(A) = A_r(Na) \cdot n \cdot \frac{w(A)}{w(Na)}$

$A_r(A) = n A_r(Na) \cdot 0,579$ $Na-F$, $A_r(A) = 1n$; при $n=5$ А — Mn (масса бария).

$Na-Cl$; $A_r(A) = 20,56n$; нет нормальных бариев. $Na-Br$; $A_r(A) = 46,34n$;

$n=3$; А — La. Самое всего, А — La, замещену — $LaBr_3$. ✓

$M(I) = \frac{n A_r(La)}{w(La)} = \frac{139n}{0,7316} = 190n$. На самом La образуется 4 атома С и 3 атома Н. I — $La_n C_{4n} H_{3n}$

$n=1$; I - $LaCl_4H_3$.

Товарный B соответствует $62,63\%$ B и $100-62,63=37,37\%$ водорода.

$A_1(B) = n A_1(Mol) \cdot \frac{w(B)}{w(Mol)} = 1,676 \cdot n A_1(Mol)$. $Mol-F$; $A_1(B) = 31,84n$.

$n=2$; B-Cu; $n=3$; B-Me; $Mol-Cl$; $A_1(B) = 59,5n$; B=2; B-Sn; $n=4$; B-U.

Наиболее простое значение найденной атомной массы к наиболее при наибольшей массе в ряду углерода, B-U, поэтому - UCl_4 .

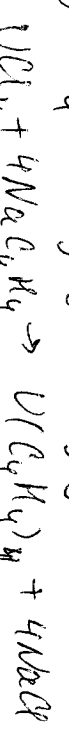
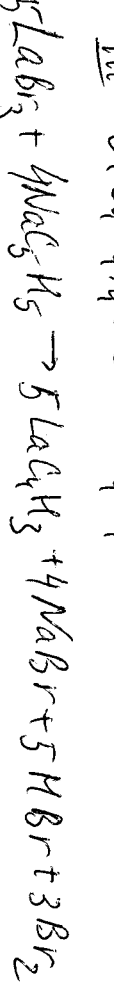
$M(II) = \frac{n(A_1(U))}{w(U)} = 306n$. На 1 атом U приходится 5 атомов Cl и 8 атомов H.


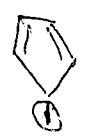
II - UC_5H_8 .

$M(III) = \frac{A_1(U)}{w(U)} = 446$ а.м.е. $M(C) = \frac{A_1(Na)}{w(Na)} = 75$ а.м.е.; $M(аром) = M(C) - A_1(H) =$

$= 52$ а.м.е., аром - C_4H_4 . III - $U(C_4H_4)_n$; $n = \frac{446-238}{52} = 4$.

III - $U(C_4H_4)_4$. C - NaC_4H_4 .



3. Циклопентадиениловое кольцо:  или 

Замкнутая цепь (цикл) имеет 5π-электронов, поэтому, вступает в ароматическую. Все атомы углерода sp^2 -гибризованы и каждого атома C p -орбиталь перекрывается соседней атомной орбиталью p -орбитали соседнего атома, образуя непрерывную цепочку связей и образуя p -орбитальную оболочку с двумя узлами. Как известно, орбиталь и форма p -орбитали имеют sp^2 -гибризованные s -орбитали и sp^2 -орбиталь sp^2 . Между sp^2 , sp^2 и sp^2 орбитальными связями образуются связи между sp^2 -орбитальными атомами, они образуют цепи в виде цепи sp^2 непрерывно (линейно).

4. Температурнодинамическая графа (IV).

$M(III) \approx 446 \approx 892$ а.м.е. $M(IV) = 55 M(III) - A_1(U) - 16A_1(C) - 8A_1(H) =$

$= 4542$ а.м.е. $M(группа) \approx 55,75$ а.м.е. Необходимо знать элемент,

который соответствует элементу (группе), например, группа 2^0-0-CH_3 .

