

**ВСЕРОССИЙСКАЯ (С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ) СТУДЕНЧЕСКАЯ
ОЛИМПИАДА «СПЕКТР» (ХИМИЯ)**

ЗАДАНИЯ ФИНАЛЬНОГО ЭТАПА

Задание 1.

Выдающийся шведский химик Берцелиус в своём учебнике химии, изданном в 1844 г., привёл следующие данные о составе двух оксидов элемента X, полученные двумя разными исследователями (Розе и Мозандером):

Оксид	$\omega(\text{O}),\%$ (Розе)	$\omega(\text{X}),\%$ (Розе)	$\omega(\text{O}),\%$ (Мозандер)	$\omega(\text{X}),\%$ (Мозандер)
A	33,06	66,94	33,643	66,357
B	39,71	60,29	40,338	59,662

1. Определите элемент X и состав оксидов A, B.

Одну из первых попыток получения простого вещества X предпринял в 1795 г. Клапрот. Он восстанавливал оксид B углеродом при нагревании, но произошло только частичное восстановление. Получилось сильно загрязнённое примесями вещество C.

2. Определите состав C, считая, что в нём $\omega(\text{X}) = 75,0\%$. Напишите уравнение реакции его получения способом Клапрота.

Современный способ получения C – нагревание до 1000°C смеси X и B. В этом случае C не содержит примесей, но является бертоллидом (веществом переменного состава, который зависит от условий получения). В другой области соотношения реагентов при нагревании смеси X и B образуется A. A также является бертоллидом. Известно, что состав A может меняться в диапазоне от $\text{XO}_{1,42}$ до $\text{XO}_{1,57}$, а состав C – от $\text{XO}_{0,6}$ до $\text{XO}_{1,26}$.

3. Определите точный состав продукта, который получится при прокаливании смеси 0,958 г X и 1,806 г B. Это A или C? Считайте, что реакция протекает с выходом 100% и образуется только один продукт.

4. Предположим, что Розе и Мозандер выполнили анализ имевшихся у них образцов A идеально точно. Какой точный состав имел образец Розе, а какой – Мозандера?

В п. 3, 4 используйте максимально точные значения атомных масс элементов.

В 1825 г. Берцелиус получил простое вещество X. Для этого он восстановил калием фторидный комплекс X, в котором этот элемент находится в высшей степени окисления и проявляет координационное число, равное 6. Внешняя сфера комплекса образована ионами калия.

5. Напишите уравнение реакции, которую провёл Берцелиус.

Современный способ получения X из B – двухстадийный. Сначала хлорируют смесь B с углеродом, а затем продукт этой реакции восстанавливают магнием.

6. Напишите уравнения реакций получения X по этому способу.

Задание 2.

Заведующий кафедрой аналитической химии поспорил с лаборантом Бюреткиным, что тот не сумеет определить формулу кислоты, зная только её массовую долю в растворе, из приборов используя только рН-метр и не имея под рукой больше никаких реактивов. Ну кроме разве что дистиллированной воды.

Бюреткин принял вызов. Значение рН выданного ему 0,226% раствора одноосновной органической кислоты составило 2,536. Он разбавил этот раствор равным объёмом воды и снова измерил рН, который вырос до 2,692. На основании этих данных лаборант выполнил ряд несложных расчётов и... выиграл спор. А вы смогли бы это сделать?

- 1) Рассчитайте константу диссоциации кислоты.
- 2) Рассчитайте молярную концентрацию исходного раствора.
- 3) Рассчитайте молярную массу и определите химическую формулу кислоты. Считайте плотность раствора кислоты равной плотности воды.
- 4) Рассчитайте объём 0,01 М раствора гидроксида натрия, который надо добавить к 100 мл исходного раствора кислоты, чтобы повысить рН до 2,692. Найдите также молярные концентрации веществ в полученном растворе. Как называются подобные растворы и для чего они применяются?

Задание 3.

Приветствуем тебя на очном этапе отбора в Космодесант! Космодесантник по роду своей деятельности должен быть готов к чему угодно, в том числе и к встрече с неизвестными на Земле химическими веществами, причём в этом случае нужно уметь провести в полевых условиях анализ вещества, установить степень его опасности и возможные способы использования в своих целях. В данной задаче тебе предстоит определить состав отсутствующего на Земле минерала криптонита*, пока теоретически (минерал по вполне понятным причинам труднодоступен, поэтому экспериментальное определение мы предложить не можем).

Итак, в твоём распоряжении 12,40 г криптонита (**А**) в виде мелких кристаллов тёмно-зелёного цвета. При нагревании образца до 400⁰С (реакция 1) его масса уменьшилась до 11,29 г, а выделившиеся пары (**Б**) полностью поглотились при пропускании через трубку с оксидом фосфора (V) (реакция 2). Твёрдый остаток после прокаливания растворяется в азотной кислоте (реакция 3). Газов при этом не выделяется, образуется зелёный раствор. При добавлении к этому раствору избытка концентрированного раствора аммиака выпадает жёлтый осадок **В** массой 9,62 г (реакция 4) и образуется синий раствор (реакция 5). Жёлтый осадок, полученный в реакции (4), при прокаливании (400⁰С) разлагается до оксида **Г** с массовой долей кислорода 16,78% (реакция 6), который при более сильном нагревании последовательно превращается сначала в оксид **Д** с массовой долей кислорода

15,2% (реакция 7), а затем, если нагревание вести в инертной атмосфере, в оксид **Е** с массовой долей кислорода 11,9% (реакция 8).

Дополнительно известно: 1) массовая доля самого тяжёлого элемента в веществе **В** составляет 76,3% и в его названии присутствует приставка “ди-“; 2) продукт реакции (3), содержащий этот же элемент (**Ё**), при кристаллизации образует гексагидрат с массовой долей воды 21,5%; 3) синий раствор, полученный в реакции (5), содержит вещество **Ж** и при нагревании окисляет глюкозу, при этом образуется оранжевый осадок **З**.

1. Определите вещества **А-Ж**. Для веществ, по которым имеются количественные данные, необходимо привести расчёты.

2. Напишите уравнения реакций (1-9).

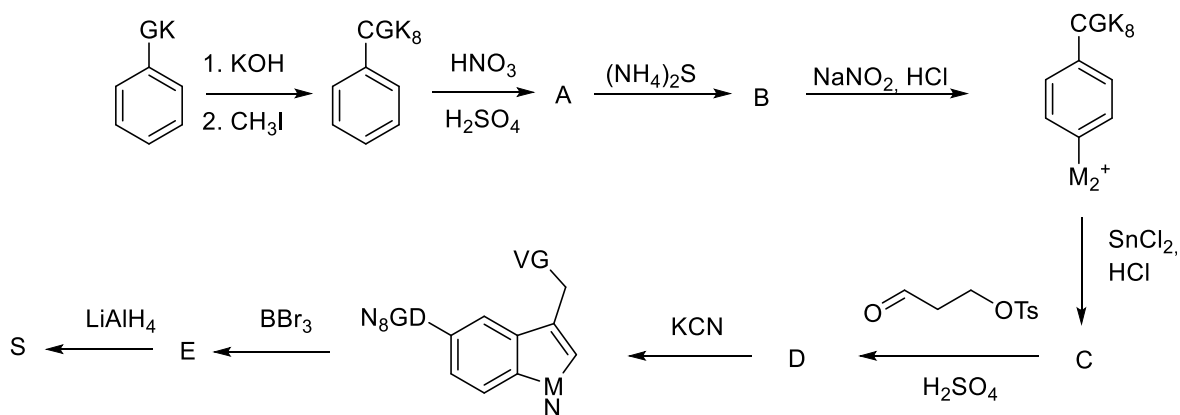
3. Какую опасность представляет криптонит, какие меры безопасности надо соблюдать при работе с ним? Что надо было выяснить до начала химического анализа?

* Минерал с таким составом, вообще говоря, существует и на Земле, но весьма редок и имеет другое название.

Задание 4.

За последние 2 года нейросети и языковые модели сильно усовершенствовались и смогли войти в жизнь даже рядовых пользователей Интернета. Мы используем их для решения рутинных задач, обучения чему-то новому и даже для творческих открытий. Органический синтез, безусловно, творчество, поэтому авторы задачи решили попросить помощи у нейросети для составления задачи, однако столкнулись с проблемой. Рисование схем и даже структурных формул не вызывает никаких проблем, а вот правильное отображение букв и чисел на картинках – проблема.

Ниже представлен синтез природного вещества **S**, но буквенные символы в структурах перепутаны и зачастую отображены неверно.

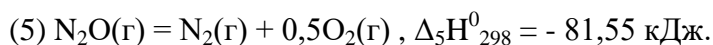
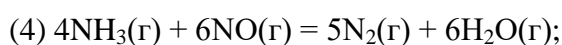
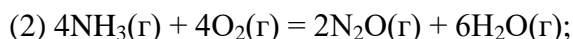
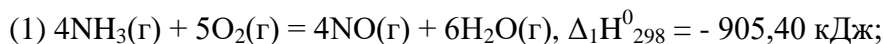


1. Восстановите полный синтез вещества **S**, приведя в качестве ответа структурные формулы **А-Е**, **S**, а так же 4 структурные формулы, но с химически верными заместителями.

2. Как называют вещество S? Какая у него роль в организме человека?

Задание 5.

Ключевой стадией промышленного производства азотной кислоты является каталитическое окисление аммиака. При этом принципиально возможны следующие реакции:



1) Рассчитайте стандартные изменения энтальпии в реакциях (2) и (4).

2) Рассчитайте стандартные энтальпии образования $\text{NH}_3(\text{г})$, $\text{NO}(\text{г})$ и $\text{H}_2\text{O}(\text{г})$, если известно, что стандартная теплота образования газообразной воды больше стандартной теплоты образования аммиака в 5,23 раза.

Справочные данные для дальнейших расчётов (относятся к температуре 298 К):

	$\text{O}_2(\text{г})$	$\text{NO}(\text{г})$	$\text{NH}_3(\text{г})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{г})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	$\text{NO}_2(\text{г})$	$\text{HNO}_3(\text{ж})$
$\Delta\text{H}^0_{\text{обр}}$, кДж/моль	0				-285,84	39,89	-173
S^0 , Дж/(моль·К)	205,30	210,62	192,50	188,74	69,96	240,45	156,16
C_p , Дж/(моль·К)	29,355	29,884	35,06	35,58	75,291	37,2	109,87

3) Рассчитайте стандартное изменение энергии Гиббса (ΔG^0) для реакции (1) при 298 К и при 800 К. Используйте формулы:

$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$; $\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p(T_2 - T_1)$; $\Delta S_{T_2} = \Delta S_{T_1} + \Delta C_p \cdot \ln(T_2/T_1)$, где ΔC_p – изменение теплоёмкости системы в ходе химической реакции, которое считается по тем же правилам, что и изменения энтальпии и энтропии. Обязательно указывайте и учитывайте размерности физических величин!

Возможно ли самопроизвольное протекание данной реакции при этих температурах? Поясните ваш ответ.

Полученный при каталитическом окислении аммиака оксид азота (II) далее окисляется кислородом воздуха до другого оксида азота (реакция 6), который, в свою очередь, поглощается водой в присутствии кислорода (реакция 7).

4) Напишите уравнения реакций (6,7). Рассчитайте стандартное изменение энергии Гиббса для реакций (6) и (7) при 298 К и константы равновесия этих реакций при той же температуре. Как будут меняться (увеличиваться, уменьшаться, останутся без изменения) константы равновесия этих реакций при повышении температуры? Не выполняя расчётов, оцените, при какой температуре (повышенной или пониженной) и при каком давлении (повышенном или пониженном) целесообразно проводить эти реакции. Поясните ваш ответ.

Для справки: константа равновесия K связана с энергией Гиббса соотношением

$$\Delta G = -RT \ln K$$