

1. ЗАДАНИЯ ВТОРОГО (ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНОГО) ЭТАПА

1.1 Задания Отборочного теоретического тура

Задания 11 класса

Задача №11-1

Недавно были предприняты попытки синтеза новых гетеролигандных комплексов уранила, содержащих в своем составе анионы янтарной и щавелевой кислот (*синтез 1*), а также сукцинат-ионы и молекулы ацетамида (*синтез 2*). Синтезы проводили по следующим методикам.

Синтез 1

К смеси оксида урана(VI), янтарной (бутандиовой) кислоты, щавелевой кислоты и хлорида гидроксиламмония приливали 8 мл дистиллированной воды и 2 мл ацетонитрила. Исходные вещества помещали в автоклав на 30 часов при температуре 140 °С. В результате образовывались желтые кристаллы состава **I**.

Синтез 2

К нагретому до 60 °С раствору янтарной кислоты добавляли ацетамид и оксид урана(VI). Полученную суспензию продолжали нагревать при постоянном перемешивании на магнитной мешалке до полного растворения оксида. Через 3–4 дня из раствора выделялись желтые кристаллы состава **II**.

Кристаллы **I** и **II** были подвергнуты ИК спектроскопическому исследованию, при этом оказалось, что в спектрах отсутствуют полосы поглощения, отвечающие колебаниям двойной связи C=C, оксалат-ионов и каких-либо азотсодержащих ионов или молекул.

Рентгеноструктурное исследование полученных кристаллов показало, что **I** и **II** все же являются гетеролигандными комплексами уранила, содержащими в одной элементарной ячейке с объемом 781.77 и 872.67 Å³ (для **I** и **II** соответственно) по 4 формульных единицы. Плотность **I** и **II** составила 3.434 и 3.213 г/см³.

Было исследовано термическое разложение **I** и **II** на воздухе. Оказалось, что разложение **I** протекает в две стадии, при этом на первой стадии, сопровождающейся эндотермическим эффектом (200–250 °С) потеря массы составляет 4.6%, а на второй стадии (экзо-эффект, 350–430 °С) – 30.3%. Разложение **II** протекает в три стадии: первые две (140–160 и 210–230 °С) сопровождаются эндотермическими эффектами и характеризуются потерей массы 6.2 и 8.7 % соответственно, а на третьей стадии (экзо-эффект, 350–430 °С) теряется 33.3%. Во всех случаях потеря массы указана в % от начальной навески.

Конечный продукт разложения **I** и **II** оказался идентичен. Он представляет собой бинарное вещество черно-зеленого цвета, кристаллизующееся в ромбической сингонии и содержащее 4 формульных единицы в элементарной ячейке объемом 671.4 Å³. Плотность этого вещества – 8.33 г/см³.

1. *Определите состав соединений **I** и **II**.*

2. *Предложите схемы термического разложения соединений **I** и **II**, указав составы промежуточных и конечного продуктов. Учтите, что расхождение экспериментальной и теоретической потери масс порядка 0.1–0.2% для соединений с тяжелым атомом *U* является приемлемым.*

3. *Укажите степень окисления атомов *U* в конечном продукте.*

Задача №11-2

Элемент **X** является одним из самых распространенных элементов в земной коре. Нагревание одной из полиморфных модификаций элемента **X** со стружкой магния при температуре 800 °С (реакция 1) приводит к образованию вещества **A**, с массовой долей элемента **X** равной 36,62%. Вещество **A** растворяют в разбавленной соляной кислоте (реакция 2), получая газ **B** и вещество **E**, молярная масса **E** больше **B** в 2,96 раз.

B разделили на 3 пробы. При нагревании первой пробы газ **B** разложился с образованием простого вещества **X** (реакция 3). **B** из второй пробы пропустили через раствор едкого натра (реакция 4). Третья проба прореагировала с калием в диметилгликоле с образованием вещества **B** (реакция 5). Во всех трех пробах в результате реакции выделялся некий газ. Вещество **B** прореагировало с метилйодидом с образованием вещества **Г** (реакция 6). Соединение **Г** состоит из 3 типов атомов и содержит 60,86% элемента **X** по массе.

1. Установите элемент **X**, а также формулы веществ **A–E**.
2. Приведите молекулярные уравнения реакций 1–6.
3. 1 г вещества **B** прореагировало с хлоридом триметилолова при этом масса получившегося вещества **D** равна 2,776 г. Установите формулу **D**, подтвердите расчетами, напишите уравнение протекающей реакции. Укажите геометрию двух центральных атомов в молекуле **D**.

Задача № 11-3

Необычные кислоты

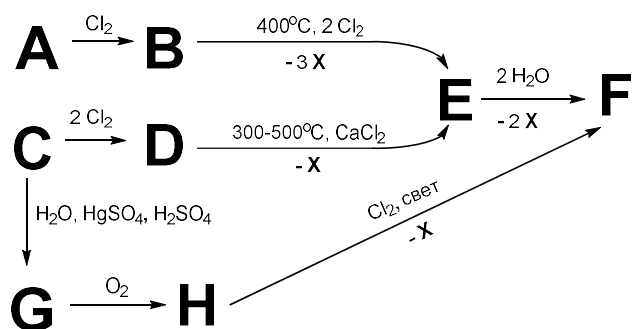
В химии кислотой можно назвать соединение, не содержащее кислотных групп или даже не содержащее атомов водорода в структуре. Такие кислоты без атомов водорода часто используются в органическом синтезе в качестве катализаторов. Соединение **X** может быть получено как отдельно и добавлено в реакцию, так и синтезировано в процессе активации реакции. **X** получают в промышленности из металла **A** и жидкого (при н.у.) галогена **B**. Безводное соединение **X** представляет собой димер.

1. Запишите уравнение реакции получения **X** из металла **A** и галогена **B**. Известно, что металл **A** может проявлять зеленую, коричневую и розово-фиолетовую окраску в разных степенях окисления; в соединении **X** отношение $\omega(A):\omega(B)=7:30$.
2. Укажите о каких кислотах идет речь и почему их называют кислотами?
3. Запишите уравнение реакции между углеводородом, не способным обесцвечивать подкисленный раствор перманганата калия, и галогеном **B**, с участием кислоты **X**.

Задача №11-4

Вещество **F** является важным промежуточным продуктом в синтезе красителей, гербицидов, витамина B_6 , а также применяется в процессе получения карбоксиметилцеллюлозы. Есть два пути получения вещества **F**: гидролиз вещества **E** при температуре 130–140 °С в присутствии концентрированной серной кислоты дает один целевой продукт. В качестве побочного продукта выделяется бинарный бесцветный газ **X**, водный раствор которого дает кислую реакцию среды. Хлорирование вещества **H** на свету дает сложно разделимую перегонкой смесь трех основных продуктов, в качестве побочного продукта также образуется газ **X**.

Ниже представлена цепочка превращений, начинающаяся с веществ **A** и **C**, которые содержат одинаковое количество атомов углерода. Известно, что вещество **C** можно получить гидролизом карбида кальция, массовая доля хлора в соединении **E** составляет 80,99%, а вещества **H** и **F** относятся к одному классу соединений.



1. Приведите структурные формулы веществ **A–H**.
2. Приведите структурные формулы двух оставшихся основных продуктов превращения вещества **H** в **F**. Водный раствор какого из них будет более кислым при одинаковых концентрациях, почему?

Задача №11-5

В закрытый бокс размером: $1 \times 1 \times 2$ м поместили 150 г медного купороса и выдерживали его при температуре $50^\circ C$. Через некоторое время в системе установилось равновесие, при помощи манометра измерили давление и оказалось, что оно увеличилось на 1216 Па.

1. Считая, что увеличение давления произошло только за счет водяного пара, рассчитайте массу воды, перешедшей в газовую фазу. Рассчитайте потерю массы кристаллогидрата в %.
2. Считая, что в ходе реакции образуется единственный кристаллогидрат, установите его формулу. Напишите уравнение рассматриваемой равновесной реакции.
3. Рассчитайте константу равновесия для процесса дегидратации (давления газов подставлять в барах, 1 бар = 100 кПа).