

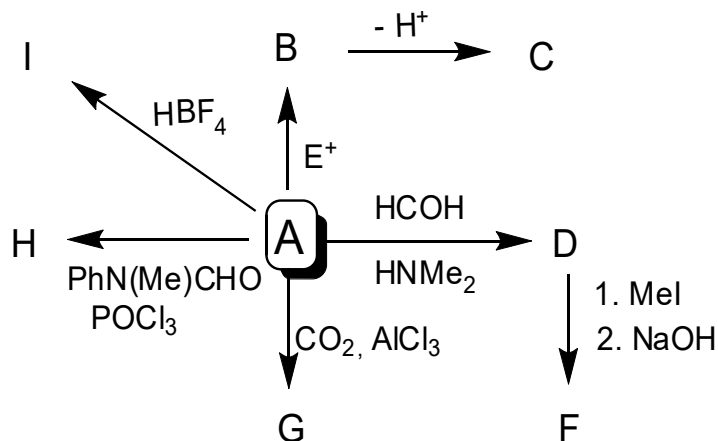
Материалы заданий олимпиады 2022–2023 учебного года
Многопредметная олимпиада Пермского государственного национального
исследовательского университета «Юные таланты» Предмет (комплекс предметов):
Химия

1.2 Задания Теоретического тура

1.2.3. Задания 11 класса

Задача №11-1

Металл **X** является основным компонентом многих сплавов. При растворении 1 г металла **X** в соляной кислоте образуется 430 мл газа (293 К, 1 атм, *реакция 1*). При реакции циклопентадиена с хлоридом элемента **X** в присутствии диэтиламина образуется соединение **A** (*реакция 2*). При реакции **A** с электрофильными частицами (E^+) образуется неустойчивый сигма-комплекс **B**, который после отщепления протона превращается в соединение **C**. Также вещество **A** реагирует с формальдегидом и диметиламином (реакция Манниха) с образованием соединения **D**, которое при действии метилиодида и гидроксида натрия превращается в **F**. При реакции **A** с формальдегидом и диметиламином (реакция Манниха) с образованием соединения **D**, которое при действии метилиодида и гидроксида натрия превращается в **F**. При реакции **A** с углекислым газом в присутствии кислоты Льюиса образуется вещество **G**, а при формилировании по Вильсмайеру – вещество **H**. При действии тетрафторбората водорода **A** переходит в соль **I**.



1. Установите металл **X**, подтвердите свои результаты расчетом.
2. Напишите уравнения реакций 1 и 2, назовите вещество **A**.

Приведите структурные формулы соединений **A-I**.

Задача №11-2

Металл **X** обычно считают достаточно инертным, однако даже при комнатной температуре он вступает в различные химические превращения. Например, **X** растворяется в концентрированных азотной (реакция 1) и иодоводородной кислотах (реакция 2), а также в растворе цианида натрия в присутствии кислорода (реакция 3). На воздухе **X** постепенно покрывается тонким слоем черного вещества **A**, содержащего 87,08 мас.%**X** (реакция 4).

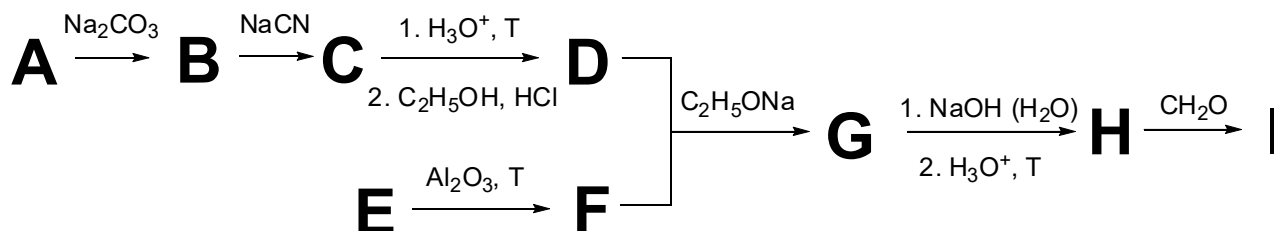
Вещество **A** является одним из основных природных минералов, содержащих **X**. При комнатной температуре **A** не взаимодействует с растворами щелочей и кислот-неокислителей, но реагирует с 50% азотной кислотой, при этом образуется белый осадок вещества **B** (реакция 5). Кроме того, **A** постепенно реагирует со смесью соляной кислоты и пероксида водорода с образованием белого осадка **B** (реакция 6). Нагревание смеси веществ **A** и **B** выше 300°C приводит к образованию **X** (реакция 7). Вещество **B** хорошо реагирует с раствором тиосульфата натрия, при недостатке последнего образуется вещество **Г** (26,91 мас.% **X**), а при избытке – вещество **Д** (19,30 мас. % **X**).

1. Установите металл **X** и формулы веществ **A–Д**, ответ подтвердите расчетом.
2. Напишите уравнения реакций 1–7.
3. Металл **X** образует кубическую гранецентрированную решетку с параметром $a = 408,6$ нм. Рассчитайте радиус **X** (нм) и его плотность в г/см^3 .
4. Произведение растворимости вещества **A** в водном растворе равно $7,2 \cdot 10^{-50}$. Рассчитайте молярные концентрации ионов в насыщенном растворе **A** в моль/л. Какой объем насыщенного водного раствора **A** нужно взять, чтобы в нем содержался 1 мкг ионов **X**?

Задача № 11-3

Вещество **H** применяется для обнаружения и идентификации карбонильных соединений (по температурам плавления производных). Конденсацию с альдегидами проводят в водно-спиртовом растворе (в роли катализатора выступает этилат натрия или иное сильное основание). Кетоны реагируют, как правило, только в особых условиях, например, в ледяной уксусной кислоте при температуре выше 100°C. Продукты конденсации, представляют собой енолы, хорошо кристаллизуются. Также **H** применяется также для гравиметрии, и титриметрического определения альдегидов. Известно, что массовая доля углерода в веществе **H** составляет 68,57%.

Ниже представлена цепочка превращений, начинающаяся с веществ **A** и **E**, которые являются промышленно значимыми продуктами органического синтеза. Вещество **A** получают гидролизом трихлорэтилена при температуре 130-140°C в присутствии концентрированной серной кислоты, массовая доля углерода в этом соединении составляет 25,4%. Вещество **E** получают кумольным способом, также его можно получить разложением ацетатов щелочно-земельных металлов при высоких температурах. Известно, что в молекуле **F** находится 1 атом кислорода, а массовая доля углерода в веществе **I** составляет 69,86%.



1. Приведите структурные формулы веществ **A–I**.
2. Приведите структурную формулу второго соединения получаемого кумольным способом (за исключением вещества **E**).
3. Вещество **H** вступает в реакцию Михаэля с веществом **F**. Приведите структурную формулу продукта этой реакции.
4. В лаборатории проводили гравиметрическое определение альдегида **X**. Для этого навеску 580,0 мг **X** ввели в реакцию с веществом **H** в присутствии основания, в результате было получено 3,20 г осадка соединения **Y**, строение которого аналогично веществу **I**. Приведите структурные формулы **X** и **Y**, ответ подтвердите расчетом.

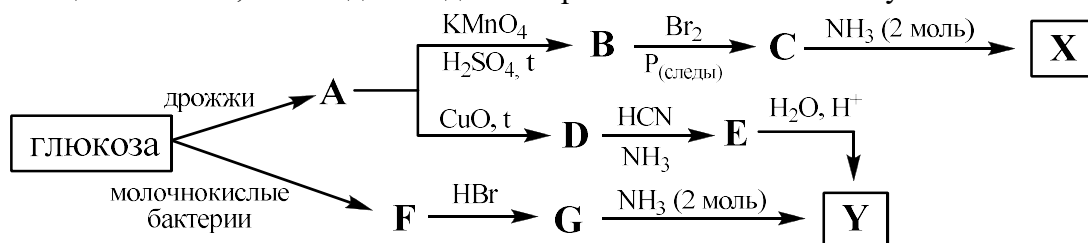
Задача №11-4

Природный минерал **A** разлагается при 1000°C (*реакция 1*) с выделением газообразного продукта **B** с плотностью при н.у. 1,96 г/л, при этом потеря массы составляет 44%. В остатке после разложения содержится вещество **D**, которое при нагревании с избытком углерода (*реакция 2*) превращается в твердое вещество **E**. Продукт **E** легко реагирует с водой (*реакция 3*) с образованием легковоспламеняющегося газа **G**. При длительном нагревании **E** в атмосфере азота при 1000–1100°C оно превращается в реакционноспособное соединение **L**, содержащее 15 мас.% углерода (*реакция 4*). Гидролиз вещества **L** протекает ступенчато, на первой стадии (*реакция 5*) образуется неустойчивый интермедиат **M** (28,57 мас.% углерода). Для **M** возможны два изомера, один из которых симметричный. Но реально существует только несимметричный, он имеет в ИК спектре характерные полосы поглощения при 2220 и 2260 см⁻¹. Вещество **M** далее гидролизуется (*реакция 6*) в устойчивое соединение **N**, которое широко используется в качестве удобрения. **N** является хорошо известным продуктом метаболизма животных, однако в лаборатории оно впервые было получено только в 1828 году изомеризацией вещества **O** (*реакция 7*). При нагревании **N** с парами воды выше 200°C (*реакция 8*) выделяется газ **P**, ранее цепочка превращения **E** → **N** → **P** была основным промышленным способом получения **P**. При реакции **N** с метиламином (1 экв.) образуется вещество **Q**, которое при действии нитрита натрия в серной кислоте образует соединение **R**, выделяющее при действии щелочи очень реакционноспособный газ **S** с плотностью при н.у. 1,875 г/л.

1. Установите формулы всех зашифрованных веществ, ответ подтвердите расчетом. Изобразите структурные формулы двух изомеров **M**.
2. Напишите уравнения реакций 1–8.
3. Назовите фамилию ученого, осуществившего в 1828 году получение **N** в лаборатории.
4. Соединение **E** имеет структуру типа **NaCl**, где катионы занимают позиции хлорид-ионов в кристаллической решетке, а анионы, входящие в состав **E**, занимают октаэдрические пустоты. Плотность **E** составляет 2,22 г/см³. Рассчитайте расстояние между двумя катионами в **E**.

Задача №11-5

Живые клетки – постоянно действующие «химические реакторы», в которых в результате ферментативных реакций одни биомолекулы могут превращаться в другие в соответствии с потребностями организма. Подобные превращения можно осуществлять и в лабораторных условиях. Так, ниже представлена схема, показывающая возможность превращения глюкозы в вещества **X** и **Y**, необходимые для построения белковых молекул:



1. Запишите структурные формулы открытой и циклической форм глюкозы в проекциях Фишера и Хеуорса соответственно, укажите число хиральных центров в каждой из форм.
2. Расшифруйте схему превращений – запишите структурные формулы веществ **A–G**, **X** и **Y**. Приведите тривиальные названия веществ **X** и **Y**.
3. С помощью какого реагента можно отличить исходную глюкозу от веществ **X** и **Y**? Приведите формулу данного реагента и укажите признаки реакций с ним для этих веществ.