

# ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ СПбГУ ПО ХИМИИ.

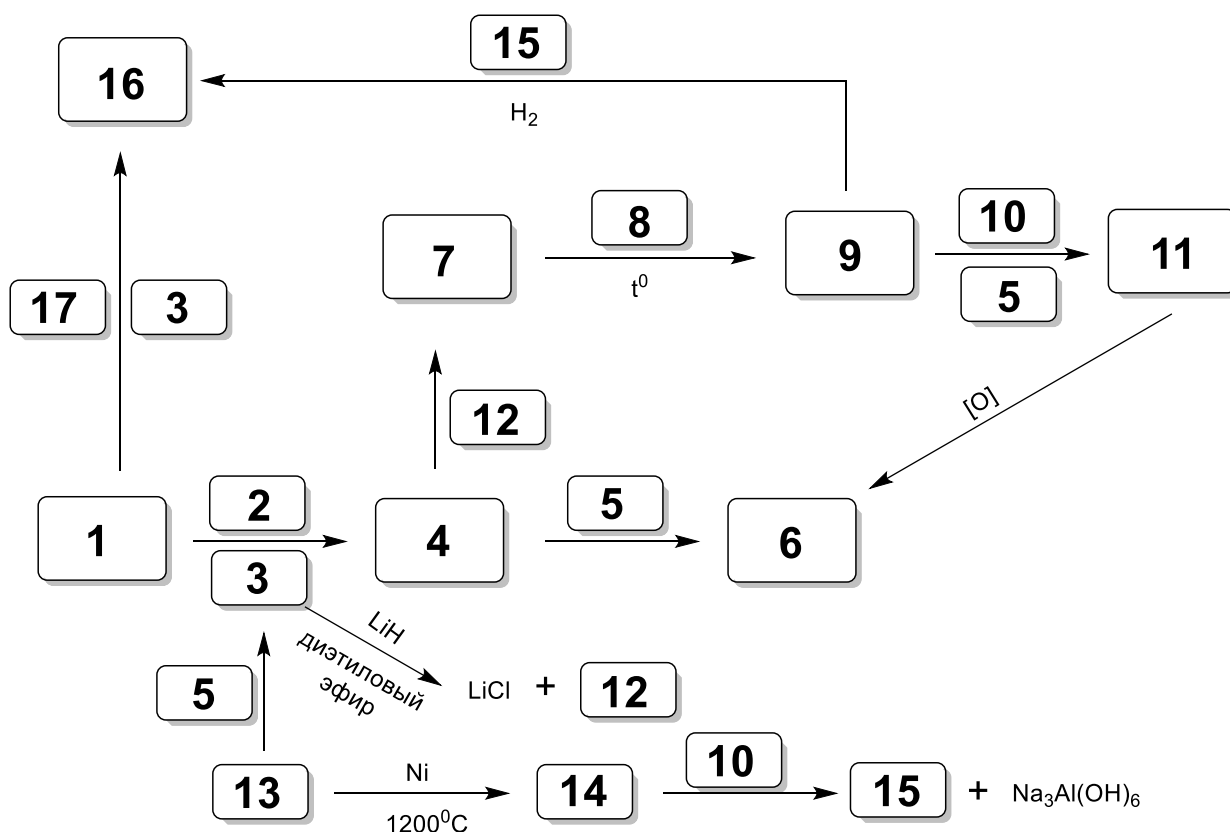
## ЗАДАНИЯ ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНОГО ЭТАПА

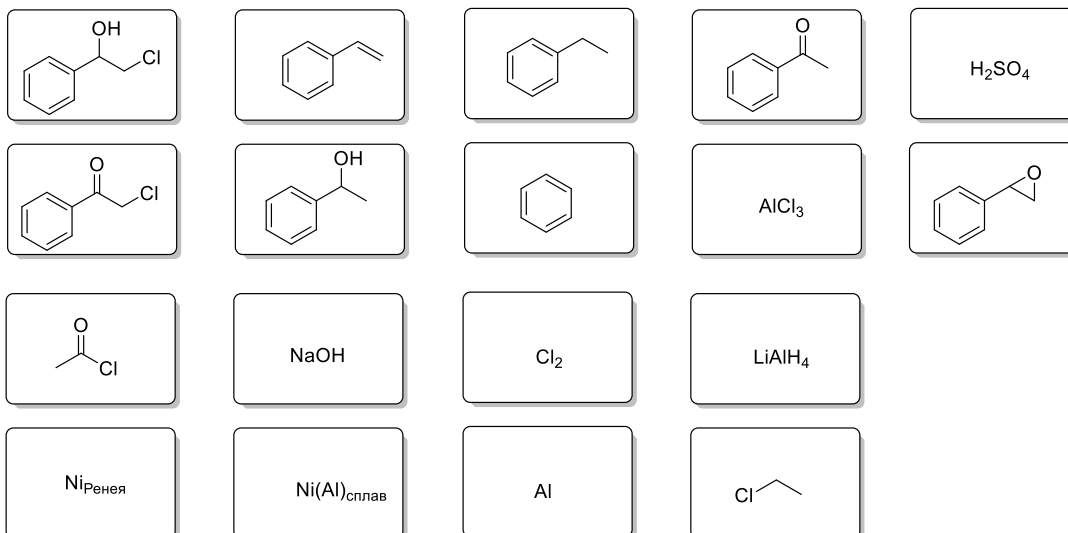
10 класс

### Задача 1. «Конструктор химических реакций» (20 баллов)

Никель Ренея, иначе «скелетный никель» — твёрдый микрокристаллический пористый никелевый катализатор, используемый во многих химико-технологических процессах; способ его приготовления предложил в 1926 году американский инженер Мюррей Реней. Данный катализатор используется для процессов гидрирования органических соединений (например, гидрирования аренов, алкенов, растительных масел и т. п.). Никель Ренея каталитически значительно менее активен, чем металлы платиновой группы, но значительно дешевле последних. В представленной схеме зашифрован как метод получения данного катализатора, так и вариант его использования.

Из предложенного перечня реагентов и катализаторов составьте синтетическую схему превращений. Обратите внимание, что один из реагентов или катализаторов является лишним.



**Реагенты, и катализаторы:****Задача 2. (20 баллов.)**

При некоторой температуре молярное соотношение органических продуктов монохлорирования для 1,1,4,4-тетра(третбутил)циклогексана составляет 3:2, а для 2,2,4,4-тетраметил-3-(третбутил)пентана – 7:1. Оцените массовые доли продуктов монохлорирования 4,6-ди(изопропил)-2,2,3,8-тетраметилнонана в этих же условиях.

**Задача 3. (20 баллов)**

Условие задачи:

В закрытых колбах приготовили 5 растворов веществ А, В и С с различными концентрациями [А]<sub>0</sub>, [В]<sub>0</sub>, [С]<sub>0</sub> (см. таблицу). Спустя 1 час выдерживания при постоянной температуре анализ растворов показал, что концентрации исходных веществ А, В и С несколько уменьшились, а также появились новые неизвестные вещества Х, Y и Z:

Начальные концентрации, ммоль/л

	Раствор №1	Раствор №2	Раствор №3	Раствор №4	Раствор №5
[А] <sub>0</sub>	10	20	20	20	5
[В] <sub>0</sub>	10	10	20	20	20
[С] <sub>0</sub>	10	10	10	20	8

Концентрации спустя 1 час, ммоль/л					
[A]	9.2	18.4	18	18	?
[B]	9.7	9.5	19	18.4	?
[C]	9.8	9.8	9.6	18.4	?
[X]	0.6	1.2	1.2	1.2	?
[Y]	0.2	0.4	0.8	0.8	?
[Z]	0.2	0.2	0.4	1.6	?

На основе имеющихся данных, предположите, какие реакции происходят в системе. Запишите их стехиометрические уравнения, сохраняя буквенные обозначения веществ. Предскажите, чему будут равны концентрации А, В, С, Х, Y и Z спустя 1 час в растворе №5. Для справки:

- Скорость простой гомогенной химической реакции определяется как число элементарных актов реакции, происходящих в единице объёма системы за единицу времени, и может быть измерена в единицах  $[\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}]$ .
- За счёт протекания реакции концентрация каждого её участника за единицу времени изменяется на величину, равную скорости реакции, помноженной на стехиометрический коэффициент данного участника, взятый со знаком  $-$  или  $+$ , в зависимости от того, расходуется ли это вещество (реагент) или накапливается (продукт).
- Согласно закону действия масс, скорость простой реакции в разбавленном растворе пропорциональна произведению концентраций её реагентов в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам.

#### Задача № 4. «Жизненно важный кальций» (20 баллов)

Одним из жизненно важных элементов является кальций, контроль за содержанием которого в плазме крови является актуальной задачей медицинской диагностики. Среди разработанных методик определения концентрации кальция в плазме крови пациента важнейшими являются спектрофотометрия и фотометрия пламени. В первом случае пробу крови пациента разводят в 100 раз 0.001 М ацетатным буферным раствором, затем по каплям добавляют аммиак до pH 11, прибавляют избыток о-крезолфталеина и определяют величину оптической плотности при длине волны 570 нм в кювете толщиной 1 см. Во втором случае образец крови пациента вносят в пламя аналитической горелки, определяют интегральную интенсивность аналитического сигнала (она пропорциональна содержанию аналита) и анализируют ее изменение при введении добавки стандарта.

При анализе крови пациента были получены следующие результаты:

##### 1. Спектрофотометрический метод.

C, $10^{-5}$ моль/л	1.6	1.8	2.0	2.2	2.4	2.6	2.8	3.0	Исслед. Образец	Он же, разбавленный в 1,2 раза
D	0.15	0.22	0.37	0.52	0.67	0.82	0.92	0.97	0.84	0.53

##### 2. Метод пламенной фотометрии

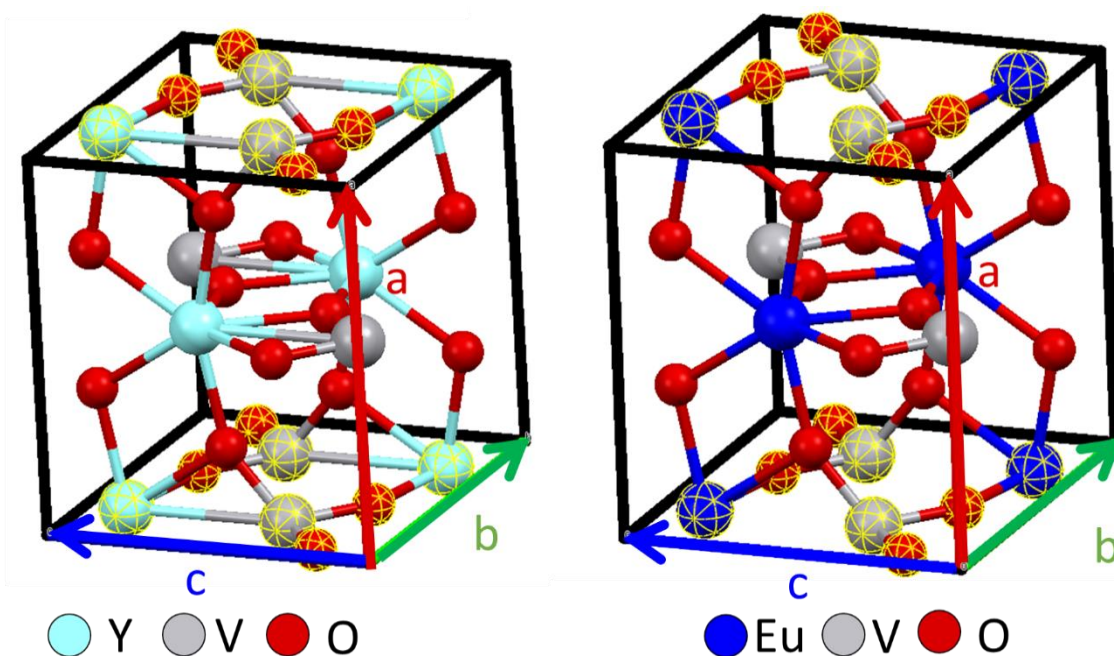
К двум одинаковым образцам пробы объемом по 0,25 мл добавили по 9,75 мл воды. К одной из проб добавили 10,0 мкл раствора  $\text{CaCl}_2$  с концентрацией 0,05 моль/л. После компьютерного интегрирования (определения площади) полученных сигналов площади пиков составили  $32,1 \cdot 10^6$  и  $58,6 \cdot 10^6$  усл. ед. соответственно.

Рассчитайте содержание кальция в плазме крови (в ммоль/л) и определите, не страдает ли пациент гиперкальциемией (референсные значения содержания кальция – 2,10 – 2,55 ммоль/л).

Задача 5 (20 баллов)

Из-за схожести ионных радиусов редкоземельных элементов (РЗЭ), многие соединения редкоземельных ионов, к которым относятся иттрий, скандий, лантан и лантаноиды, способны образовывать твёрдые растворы замещения, в которых один вид ионов в кристаллической решётке частично замещён на другие. Несмотря на относительную схожесть химических свойств, различные ионы проявляют уникальные физические свойства, например, люминесценцию и высокие значения магнитной восприимчивости. Поэтому, вводя в состав материалов различные РЗЭ, можно получать функциональные (в том числе наноразмерные) материалы для применения в медицине (люминесцентные метки и МРТ контрастные вещества) и технике (светящиеся покрытия, защитные знаки денег и документов, плазменные и OLED экраны). Так, например, наночастицы ванадата иттрия с добавкой ионов европия могут применяться как люминесцентные термометры в живой клетке, так как форма спектра люминесценции таких частиц зависит от температуры.

Ванадаты иттрия и европия имеют тетрагональную кристаллическую решётку, элементарные ячейки которых представлены ниже. Элементарная ячейка определяется тремя базовыми векторами (параметры элементарной ячейки  $a$ ,  $b$  и  $c$ ); два из трёх базовых векторов имеют одинаковую длину, а третий отличается от них. Все три вектора перпендикулярны друг другу. Значения параметров элементарной ячейки для ванадата иттрия составляют -  $a=b=0.7126$  нм,  $c=0.6295$  нм, а для ванадата европия -  $a=b=0.7237$  нм,  $c=0.6368$  нм. Атомы, помеченные жёлтым, лежат на гранях гексаэдра.



- 4) Определите формулы ванадатов иттрия и европия исходя из их структуры и число формульных единиц, приходящихся на элементарную ячейку. Определите

координационные числа ионов иттрия и европия, учитывая, что ванадий не образует химическую связь с иттрием и европием.

- 5) Определите плотность ванадатов иттрия и европия в  $\text{г/см}^3$ .
- 6) Ванадаты иттрия и европия способны образовывать твёрдые растворы замещения. То есть, ионы европия способны неограниченно замещать ионы иттрия в кристаллической решётке. Для твёрдых растворов замещения выполняется закон Вегарда, одним из следствий из которого является линейная зависимость объёма элементарной ячейки от атомной доли элемента. Рассчитайте объём элементарной ячейки и плотность ванадата иттрия в  $\text{г/см}^3$ , в котором 16 процентов ионов иттрия заменено на ионы европия.
- 7) Предложите методы синтеза ванадатов европия, иттрия, а также указанного твёрдого раствора, взяв в качестве исходных соединений оксиды данных редкоземельных металлов. Приведите уравнения химических реакций.