

**Задачи III тура олимпиады по химии 2001/2002 г.г.**  
**12 класс**

1. Реакция каталитической конверсии метана является первым этапом промышленного получения водорода:  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \xrightarrow{\text{Ni, t}^\circ} \text{CO} + 3\text{H}_2$   
Стандартные энтальпии образования и стандартные энтропии принимающих участие в реакции веществ следующие:

	$\text{CH}_4$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{CO}$	$\text{H}_2$
$\Delta H_f^\circ$ (кДж /моль)	-75,0	-242	-110	0
$S^\circ$ [Дж/(моль ·К)]	186	189	197	131

- a)** Найти стандартную энтальпию реакции  $\Delta H^\circ$ . (1,5)  
**b) i)** Найти стандартную свободную энергию реакции  $\Delta G^\circ$ . **ii)** Будет ли проходить прямая реакция? (2,5)  
**c)** Найти константу равновесия реакции  $K_t$  при стандартных условиях. (2)  
**d) i)** Каким условием определено состояние равновесия? **ii)** При какой температуре ( $^\circ\text{C}$ ) это условие выполнено? Сделать предположение, что энтальпия реакции  $\Delta H$  и энтропия реакции  $\Delta S$  не зависят от температуры. (3) **9 б**

2. Соединение **A**, имеющее тривиальное название оксамид, состоит из углерода, водорода, кислорода и азота. Молекулярная масса соединения **A** равна 88. В молекуле число атомов трех элементов одинаково, число атомов четвертого элемента на два меньше суммы атомов остальных трех элементов. При гидролизе соединения **A** образуется имеющий резкий запах газ **B**, который окрашивает влажную лакмусовую бумажку в синий цвет. Вторым продуктом гидролиза является органическая кислота **C**, при нагревании которого образуется газ без запаха **D** (в 1,52 раза тяжелее воздуха) и самая легкая органическая кислота **E**. Кислоту **E** можно получить при окислении газа **F**, который хорошо растворяется в воде и имеет резкий запах. Органические соединения **E** и **F** оба дают реакцию серебряного зеркала. При реакции газов **B** и **F** получают в качестве промежуточного продукта нестабильный аминметанол. В результате суммарной реакции получают соединение **X** (уротропин,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ ) и выделяется вода.

При реакции соединения **X** с избытком азотной кислоты образуется соединение **Y** (гексоген,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$ ) и соединение **G**, которое является солью, полученной из газа **B** и азотной кислоты. В соединении **Y** и соли **G** у азота две разные степени окисления.

- a) i)** Обосновать брутто-формулу соединения **A**. **ii)** Дать структурную формулу соединения **A**. (2,5)  
**b)** Написать уравнения реакций и дать названия веществ, принимающих участие в реакции (органические соединения дать структурными формулами):  
**i)**  $\text{A} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ ; **ii)**  $\text{C} \xrightarrow{t^\circ}$ ; **iii)**  $\text{B} + \text{F} \rightarrow$  аминметанол; **iv)**  $\text{B} + \text{F} \rightarrow \text{X}$ ; **v)**  $\text{X} \rightarrow \text{Y}$  (7,5)  
**c)** Написать уравнение реакции взрыва гексогена (брутто-формулами), предположив, что кислород берется только из гексогена. (1) **11 б**

3. Светокопирование архитектурных чертежей открыл английский астроном сэр Джон Гершель в 1840 г. Метод основан на том, что квантами света инициируется внутримолекулярная окислительно-восстановительная реакция

светочувствительной соли железа **X**, Образовавшийся катион с солью калия **Y** образует нерастворимое синее соединение **Z**. Бумагу покрывают растворами солей **X** и **Y**, затем высушивают. При освещении рисунка на бумаге остаются белые линии на синем фоне. Непрореагировавшие соли смывают с бумаги. Соль **X** является органической двойной солью железа и аммония, которая кристаллизуется с тремя молекулами воды. При освещении образуется двойная соль **Q** того же качественного состава, которая кристаллизуется с двумя молекулами воды. При внутримолекулярной окислительно-восстановительной реакции соли **X** часть оксалат-ионов разлагается с образованием углекислого газа. Соль **Y** получают при реакции соли железа с концентрированным раствором соли **A**. Соль **A** получают при реакции KOH с очень ядовитой однопротонной летучей слабой кислотой **B**. Плотность паров кислоты **B** больше плотности водорода в 13,5 раза. В соли **X** и соли **Y** степень окисления железа одинакова и в их молекуле по одному атому железа. Состав анионов соли **Y** и соли **Z** идентичен, где железо (56,0 г/моль) составляет 26,4% от массы аниона. В кристаллогидратах **X** и **Q** содержание железа соответственно 13,1% и 18,4% и в солях **Y** и **Z** соответственно 17,0% и 47,3%.

**a)** Найти и обосновать с помощью данных задачи качественный и количественный состав аниона солей **Y** и **Z**. (4)

**b)** Написать формулы кристаллогидратов **X** и **Q**, а также веществ **Y**, **Z**, **A** и **B**. (5)

**c)** Напишите уравнения реакций **i)** ион + **Y** → **Z** + ион; **ii)** соль железа + **A** → **Y**.

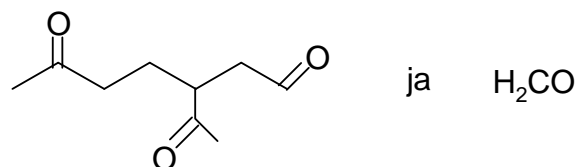
**iii)**  $X \xrightarrow{h\nu} Q + (NH_4)_2C_2O_4 + \dots + \dots$  (4) 13 б

**4.** В 2001 г. Нобелевскую премию присудили ученым, разработавшим методы каталитического асимметрического синтеза. У стереоизомеров одного и того же вещества могут быть очень разные свойства, что позволяет с помощью асимметрического синтеза получить эффективные лекарства и биологически-активные вещества.

У всех аминокислот (кроме глицина) есть R и S энантиомерные формы (стереоизомеры). Для примера рассмотрим 2-аминопропановую кислоту .

**a)** Написать проекцию Фишера R и S форм аминокислоты аланина (2-аминопропановой кислоты). Указать в S-изомере старшинство атомов. (3)

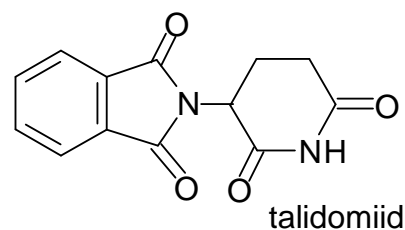
Примером различия свойств является лимонен (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>). R-изомер лимонена имеет запах апельсина, а S-изомер - запах лимона. В молекуле лимонена шестичленный цикл и при озонлизе



продуктами являются приведенные рядом соединения в соотношении 1:1

**b)** Написать структурными формулами реакцию озонлиза лимонена, нарисовать R- и S-изомеры лимонена и указать в R-изомере старшинство атомов. (3)

Самым трагичным примером различия свойств изомеров является появившееся в 1961 г. в аптеках лекарство талидомид, которое было очень эффективно против бессоницы, депрессии и раздражительности. После многочисленных



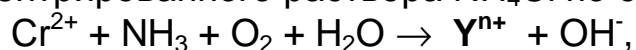
случаев тератогенеза (нарушение эмбрионального развития) при тщательном исследовании выяснилось, что все перечисленные положительные свойства имеет только R-изомер, а S-изомер оказался очень сильным тератогеном.

с) Обозначить звездочкой (\*) хиральный углерод в молекуле талидомида и нарисовать R- и S-изомеры талидомида. Указать в S-изомере старшинство атомов. (2) 8 б

5. Из бензальдегида ( $C_6H_5CHO$ ) в присутствии катализатора (KCN) образуется вещество **A** ( $C_{14}H_{12}O_2$ ). При восстановлении этого вещества с помощью  $NaBH_4$  получают соединение **B** ( $C_{14}H_{14}O_2$ ), а при окислении с помощью  $CrO_3$  - соединение **C** ( $C_{14}H_{10}O_2$ ). При восстановлении соединения **C** с помощью  $NaBH_4$  получают соединение **B**. При окислении бензальдегида с помощью  $Ag_2O$  образуется соединение **D**. При реакции соединения **B** с избытком соединения **D** в присутствии концентрированной серной кислоты образуется сначала соединение **E** ( $C_{21}H_{18}O_3$ ) и затем из него соединение **F** ( $C_{28}H_{22}O_4$ ). Во всех перечисленных синтезах реакции протекают в боковой цепи соединений.

- a) Нарисовать структурные формулы соединений **A – F**. (6)  
b) Обозначить звездочкой в соединениях **A** и **B** центры хиральности. (2)  
c) Написать проекции Фишера для всех стереоизомеров соединения **F**. (3)  
Фенильную группу можно обозначить символом Ph. 11 б

6. Хлорид родохрома (**X**) является комплексным соединением хрома(III) с двумя ядрами, которые связаны между собой гидроксильной группой. Номенклатурное название вещества **X** по IUPACi - хлорид  $\mu$ -гидроксo-бис[пентааммин-хрома(III)]. Синтез вещества **X** происходит в среде концентрированного раствора  $NH_4Cl$  по следующей схеме:



где  $Y^{n+}$  обозначает катион родохрома. Хлорид родохрома осаждается во время синтеза в виде красного мелкокристаллического растворимого в воде вещества. Если раствор вещества **X** кипятить с соляной кислотой, осаждается хлорид пурпуреохрома **Z** –  $[CrCl(NH_3)_5]Cl_2$ .

- a) Написать структурную формулу катиона  $Y^{n+}$ . (2)  
b) Написать вышеприведенную схему уравнением реакции, дав продукт реакции в ионном виде. Катион написать упрощенной структурной формулой. (2)  
c) Почему хлорид родохрома синтезируют в концентрированном растворе  $NH_4Cl$ ? (1)  
d) Написать уравнение реакции, как из вещества **X** получить вещество **Z**. (1,5)  
e) Написать номенклатурное название вещества **Z**. (0,5)  
f) Какой объем 0,1 М раствора  $AgNO_3$  расходуется на титрование 10 см<sup>3</sup> 0,05 М раствора вещества **Z**? (1) 8 б