

ТЕКСТЫ ОЛИМПИАДНЫХ ЗАДАНИЙ РЕГИОНАЛЬНОГО ЭТАПА
ВСЕРОССИЙСКОЙ ОЛИМПИАДЫ ШКОЛЬНИКОВ ПО ХИМИИ

(для участников)

1 тур

2019–2020

Оглавление

<i>Пояснительная записка</i>	3
<i>Девятый класс</i>	4
Задача 9-1	4
Задача 9-2	4
Задача 9-3	5
Задача 9-4	6
Задача 9-5	8
<i>Десятый класс</i>	9
Задача 10-1	9
Задача 10-2	10
Задача 10-3	11
Задача 10-4	12
Задача 10-5	13
<i>Одиннадцатый класс</i>	16
Задача 11-1	16
Задача 11-2	17
Задача 11-3	18
Задача 11-4	19
Задача 11-5	21

Пояснительная записка

Региональный этап Олимпиады по химии проводится в 2 тура. Для трех возрастных параллелей: 9-х, 10-х и 11-х классов подготовлены отдельные комплекты заданий теоретического и практического туров. В комплект заданий каждой возрастной параллели для теоретического тура входит 5 задач из различных разделов химии. Распределение тематики задач в первом туре по классам представлено в таблице:

Задача Класс	1	2	3	4	5
9	Неорганическая химия				Физическая химия
10	Неорганическая химия			Орг. химия	Физическая химия
11	Неорг. химия	Органическая химия			Физическая химия

При подсчете рейтинга участников в суммарном балле за теоретический тур учитываются баллы всех задач. Максимальный балл за теоретический тур составляет 100 баллов

Длительность тура составляет 5 (пять) астрономических часов.

Девятый класс

Задача 9-1

Химия неизвестного элемента

При пропускании сероводорода через бесцветный раствор вещества X_1 образуется чёрный осадок X_2 (*р-ция 1*). При длительном прокаливании на воздухе осадок X_2 превращается в оранжево-красный порошок X_3 (*р-ция 2*), причём из 1 кг X_2 может быть получено 955 г X_3 . При действии на вещество X_3 горячего раствора кислоты Y наблюдается выделение фиолетовых паров простого вещества и образование слабо окрашенного раствора (*р-ция 3*), из которого при охлаждении выпадают чешуйчатые золотистые кристаллы X_4 . При обработке вещества X_4 азотной кислотой образуется вещество X_1 (*р-ция 4*). Также раствор вещества X_1 может быть получен введением пластинки из металла X массой 30.00 г в 100 г 17.0 %-ного раствора нитрата серебра (*р-ция 5*). После окончания реакции в растворе осталась только соль X_1 , а масса промытой и высушенной пластинки стала равной 30.44 г.

Вопросы:

- 1) Определите элемент X и неизвестные вещества X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , Y , состав вещества X_3 подтвердите расчетом.
- 2) Запишите уравнения реакций.
- 3) Какое применение находит вещество X_3 в промышленности?

Задача 9-2

Чисто там, где убирают

Убираясь после проведения лабораторной работы на уроке химии, лаборант обнаружил две пробирки с малиновыми растворами. При добавлении серной кислоты *раствор 1* не изменил окраски, а *раствор 2* обесцветился. При добавлении к исходным растворам горячего водного раствора сульфата аммония в *растворе 1* наблюдалось выделение газа без запаха и выпадение

Задания теоретического тура ВсОШ по химии

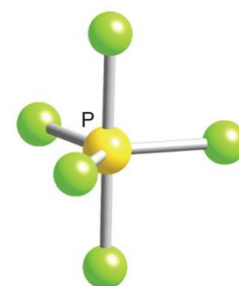
коричневого осадка, а в *растворе 2* чувствовался запах аммиака, появление осадка не наблюдалось. Оба раствора окрашивают пламя в фиолетовый цвет. При сливании *растворов 1* и *2* при комнатной температуре никаких мгновенных видимых изменений не наблюдалось.

Вопросы:

1. Определите какие вещества содержатся в *растворах 1* и *2*.
2. Запишите уравнения реакций, протекающих при добавлении к *раствору 1*
 - а) раствора иодида калия, подкисленного серной кислотой,
 - б) сернистого газа,
 - в) горячего водного раствора аммиака.
3. Запишите уравнение реакции, происходящей при взаимодействии алюминия с избытком *раствора 2*.
4. Какие изменения могут произойти со временем в растворе, полученном смешением *растворов 1* и *2*? Запишите уравнение реакции.
5. Какое применение находят вещества, окрашивающие *растворы 1* и *2*?

Задача 9-3

Фосфор при взаимодействии с избытком газа **A** образует твёрдое вещество **Б** (*р-ция 1*). Которое состоит из ионов X^+ и Y^- , образованных из одних и тех же двух элементов. При нагревании **Б** плавится, причём расплав состоит из молекул, имеющих форму тригональной бипирамиды (см. рис.). Нагревание выше точки кипения приводит к частичному обратимому разложению **Б** на газообразные вещества **A** и **В** (*р-ция 2*). Причем плотность газа **Б** в 2.94 раза выше, чем **A** при одинаковых условиях.



Молекула **Б**

1. Определите формулы веществ **A**, **Б** и **В**. Запишите уравнения реакций получения и разложения **Б**.

Задания теоретического тура ВсОШ по химии

2. Из каких ионов X^+ и Y^- состоит **А** в твердом состоянии?

3. Рассчитайте степень разложения **Б** при 250 °С (то есть долю **Б**, которая разложилась) и состав смеси **А**, **Б** и **В** (в мольных %), если плотность газообразной смеси, полученной из **Б** нагреванием до этой температуры, по **А** равна 1.65.

И **Б**, и **В** бурно реагируют с водой (*р-ция 3* и *4*) с образованием растворов, содержащих сильную кислоту **Г** и кислоты **Д** (в случае **Б**) и **Е** (в случае **В**). При пропускании газа **А** через раствор **Е** образуются **Г** и **Д** (*р-ция 5*). При длительном контакте **Б** с влажным воздухом образуется жидкое вещество **Ж** молекулярного строения (*р-ция 6*), которое в промышленности получается взаимодействием **В** с простым газообразным веществом **З** (*р-ция 7*). Молекулы **Ж** имеют такую же геометрическую форму, как и ион X^+ .

4. О каких веществах **Г** – **З** идет речь? Определите их формулы и запишите уравнения пяти описанных реакций.

Более сложными методами можно получить твердое вещество **Б'**, состоящее из катионов X^+ и анионов Y^- и Z^- в мольном отношении $Y^- : Z^- = 1 : 1$. Известно, что один из них образуется при растворении **Б** в воде.

5. Определите оставшийся ион Z^- . Запишите формулу **Б'** в виде совокупности ионов, учитывая, что количества анионов в составе **Б'** равны.

Задача 9-4

«Точно так же»

Неорганическое вещество **Х** получают в лаборатории пропусканием хлора в горячий раствор гидроксида калия (*р-ция 1*). Выпадающие кристаллы кислородсодержащей соли **Х** отфильтровывают и подвергают перекристаллизации. Растворимость **Х** при 0 °С составляет 3.3 г соли на 100 г воды, а при 100 °С 56.2 г на 100 г воды.

С очищенной перекристаллизацией солью **Х** провели 4 опыта:

Задания теоретического тура ВсОШ по химии

А) **X** нагрели с диоксидом марганца в присутствии твердого гидроксида калия (*р-ция 2*), продукты реакции растворились в воде без остатка с образованием темно-зеленого раствора, со временем изменяющего окраску с выпадением коричневого осадка (*р-ция 3*).

Б) Нагревание **X** с диоксидом марганца без щелочи (*р-ция 4*) приводит к остатку, частично растворимому в воде, образующийся раствор не окрашен и со временем никаких изменений с ним не происходит. Если к твердому остатку разложения прибавить концентрированную серную кислоту – выделяется газ желто-зеленого цвета (*р-ция 5*).

В) Если к **X** прибавить концентрированную серную кислоту выделяется другой газ желтого цвета (*р-ция 6*), реагирующий с горячим раствором гидроксида калия (*р-ция 7*) с образованием бесцветного раствора.

Г) Взаимодействие **X** с красным фосфором сопровождается взрывом, при этом образуется белый твердый остаток (*р-ция 8*), растворимый в воде.

Водный раствор щелочи **A** массой 70.4 г нагревали со стехиометрическим количеством галогена **B** (*р-ция 9*), в полученном растворе массовые доли солей равны 26.31 % и 8.165 %.

Вопросы:

1. Напишите уравнения реакций *1-9*. Укажите тривиальное название **X**.
2. Какую окраску приобретает раствор по окончании *р-ции 3*? Где в быту используется *р-ция 8*?
3. Определите минимальную массу воды m_1 в которой растворится 15 г соли **X** при 100 °С. Рассчитайте сколько граммов безводной соли m_2 можно получить из 58 г насыщенного при 100 °С раствора при его охлаждении до 0 °С.
4. Определите вещества **A**, **B** и массовую долю ω щелочи в растворе **A**.

Задания теоретического тура ВсОШ по химии

Задача 9-5

Термохимия и взаимные превращения атмосферных газов

Газы **X** и **Y** в очень незначительных количествах присутствуют в атмосфере Земли. Содержание **X** равно $5.0 \cdot 10^{-5} \%$ по объёму и $3.5 \cdot 10^{-6} \%$ по массе, для **Y** значения этих же величин составляют $3.0 \cdot 10^{-5} \%$ и $5.0 \cdot 10^{-5} \%$ соответственно.

1. Определите неизвестные вещества **X** и **Y**. Ответ подтвердите расчётом.

Некоторые термохимические характеристики данных веществ приведены в таблице:

Вещество	X	Y
Теплота образования, кДж/моль	0	-142
Теплота сгорания с образованием газообразных продуктов, кДж/моль	242	–
Энергия, необходимая для диссоциации на атомы, кДж/моль	436	605

Газ **Y** может быть получен из вещества **Z** (*р-ция 1*), молекула которого содержит два атома. **Z** легко взаимодействует с **X** с образованием соединения **N** (*р-ция 2*). Вещества **N** и **Z** также содержатся в атмосфере Земли.

2. Запишите термохимические уравнения *р-ций 1* и *2*.

3. Рассчитайте энергию связи в молекуле **Z**.

4. Рассчитайте энергию каждой связи в молекуле **N**.

Одним из лабораторных способов получения **Z** является разложение вещества **M**, состоящего из тех же элементов, что и **N** (*реакция 3*).

5. Запишите уравнение *реакции 3*.

Учёными достаточно давно высказывались предположения о существовании изомера **Y** – **Y***. В 1998 году удалось зафиксировать **Y*** на поверхности оксида магния.

6. Изобразите структурные формулы **Y** и **Y***.

Указание: Термохимическим уравнением называется запись уравнения химической реакции с указанием агрегатного состояния веществ и теплового эффекта реакции.

Десятый класс

Задача 10-1

Два жидких при 25 °С бинарных вещества **А** и **Б** с одинаковым качественным составом смешиваются друг с другом в любых соотношениях. Жидкость **Б** крайне трудно получить в чистом виде, в отличие от **А**, которую сравнительно легко очищают дистилляцией. Оба вещества кристаллизуются практически при одной температуре (разница менее 1 °С), причем кристаллическая упаковка в обоих случаях образуется за счет сильных водородных связей. В кристалле молекулы **Б** хиральны¹.

При действии гидроксида бария на раствор **Б** в **А** выпадает осадок **В**, который при нагревании на воздухе до 600 °С разлагается в несколько стадий, теряет в сумме 51 % от исходной массы.

1. Определите вещества **А** и **Б**. Схематично изобразите строение молекулы **Б** в кристалле. Укажите примерные значения валентных и двугранных углов в молекуле **Б** (< 90 , $= 90$, > 90 но < 180 , либо $= 180$). Почему молекула **Б** хиральна только в кристалле?

2. Какая примесь практически всегда есть в **Б**? Как она образуется? Приведите уравнение реакции.

3. Какое максимальное число водородных связей может образовать каждая из молекул **А** и **Б**? Сколько водородных связей образуют молекулы **А** и **Б** в кристаллах индивидуальных веществ?

4. Сравните ($>$, $<$, $=$) кислотные, окислительные и восстановительные свойства жидкостей **А** и **Б**. Ответ подтвердите уравнениями реакций.

5. Установите состав осадка **В**, ответ подтвердите расчетом. Запишите уравнение реакции разложения **В**.

¹ Хиральность – это свойство молекулы не совмещаться в пространстве со своим зеркальным отражением при поворотах. Например, левую и правую человеческие руки легко можно отличить, т. к. они неодинаковы, хотя и являются зеркальным отражением друг друга.

Задача 10-2

«Такие одинаковые газы»

Бесцветные газы **A**, **B** и **C** имеют одинаковые плотности при н.у. При взаимодействии **A** с **B** при нагревании образуется **C**, простое газообразное вещество **D** и вода (*р-ция 1*). При конверсии газа **A** с водяным паром над никелевым катализатором образуется бесцветный ядовитый газ **E** и водород (*р-ция 2*). Относительная плотность смеси продуктов данной реакции по водороду составляет 4.90.

Известно, что плотность любой смеси газов **D** и **E** не зависит от соотношения компонентов. Если же к такой смеси добавить бесцветный газ **F**, то её плотность также не изменится. **F** можно получить при каталитическом крекинге газа **A** (*р-ция 3*), образующаяся при этом смесь продуктов имеет плотность 0.888 г/л при 25 °С и 1 бар.

1. Определите формулы веществ **A** – **F**, ответ подтвердите расчётом.
2. Напишите уравнения *реакций 1 – 3*.
3. С каким из газообразных веществ **A**, **C** – **F** реагирует газ **B** с образованием смеси газообразных продуктов той же плотности, что и у исходной смеси реагирующих веществ? Напишите уравнение реакции (*р-ция 4*). Ответ обоснуйте.

Газ **G** самовоспламеняется на воздухе. Газы **D** и **G** имеют близкое значение молярной массы (в пределах 2 %). **G** в одном и том же мольном соотношении реагирует с газами **B** (*р-ция 5*) и **F** (*р-ция 6*), а при взаимодействии с **E** даёт аддукт **H** (*р-ция 7*).

Вещество **H** растворяется в щелочах с образованием соли, содержащей анион **I** с массовой долей кислорода 55.32 % (*р-ция 8*). Этот анион является одновременно и восстановителем, и источником газа **E**, что нашло применение в синтезе носителя метастабильного изотопа ^{99m}Tc для радиофармацевтики – комплекса $[\text{Tc}(\text{E})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ из пертехнат-аниона в мягких условиях (*р-ция 9*).

4. Приведите структурные формулы веществ **G** и **H**, а также аниона **I**, ответ подтвердите расчётом.
5. Напишите уравнения *р-ций 5–9* (*р-ции 8 и 9* запишите в ионном виде).

Задача 10-3

Определение селена

Определение содержания элементов в реальных объектах (рудах, шлаках, продуктах реакций) – рутинная задача аналитической химии. Для её решения в случае селена применяют два основных титриметрических метода: тиосульфатный и иодометрический. В дальнейших описаниях методик будем считать, что селен присутствует в анализируемом растворе в виде селенистой кислоты (H_2SeO_3).

В иодометрическом методе **раствор 1**, содержащий селенистую кислоту, восстанавливают избытком иодида калия в среде соляной кислоты (*р-ция 1*), при этом образуются два простых вещества. Затем полученную смесь титруют раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (*р-ция 2*), и одно из двух простых веществ полностью реагирует, а в растворе образуется натриевая соль **А**. На титрование 10.00 мл образца **раствора 1** по такой методике расходуется 10.05 мл 0.1310 М раствора тиосульфата натрия.

Тиосульфатный метод заключается в обработке **раствора 1**, содержащего селенистую кислоту, избытком тиосульфата натрия в солянокислой среде. При этом образуется раствор, содержащий равные количества натриевых солей **А** и **Б** (*р-ция 3*). Для предотвращения побочной *р-ции 4* рекомендуется поддерживать среду раствора слабокислой, а температуру около 0°C. Затем раствор, содержащий непрореагировавший тиосульфат натрия, оттитровывают раствором иода, при этом протекает *р-ция 2*. Соль **Б** с иодом при этом не взаимодействует. Если на первой стадии тиосульфатного метода к 10.00 мл **раствора 1** добавить 15.00 мл 0.1310 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, то на титрование избытка тиосульфата пойдёт 8.95 мл 0.03623 М раствора иода.

1. Запишите уравнения *р-ций 1* и *2*. Определите формулу соли **А**.
2. Рассчитайте количество селенистой кислоты в 10 мл **раствора 1**.
3. Сколько моль тиосульфат-ионов вступает в *р-цию 3* с 1 моль селенистой

Задания теоретического тура ВсОШ по химии

кислоты? Ответ подтвердите расчетом.

4. Определите формулу соли **Б**, если дополнительно известно, что атомов кислорода и серы в анионе **Б** столько же, сколько и в анионе **А**.

5. Запишите уравнения *р-ций* 3 и 4.

Помимо аниона соли **Б**, известны другие анионы такого же качественного состава. В таблице ниже дана некоторая информация об их строении.

	Количество связей селен-сера ¹	Количество типов атомов серы
анион соли Б	2	2
SeSO_3^{2-}	1	1
$\text{SeS}_2\text{O}_6^{2-}$	2	1
$\text{Se}_2\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$	2	1
$\text{SeS}_3\text{O}_6^{2-}$	2	3

6. Изобразите структурные формулы всех анионов, представленных в таблице. Известно, ни один из них не содержит связей селен-кислород.

Задача 10-4

Превращения растворителя

Вещество **I** применяется в качестве растворителя в органическом синтезе, а продукт его взаимодействия с металлическим калием (вещество **II**) (*р-ция 1*) используется как сильное основание в неводных средах. Однако **II** нельзя использовать в воде из-за протекания *р-ции 2*. Известно, что в реакции 2.814 мл **I** ($\rho = 0.7887 \text{ г/см}^3$) с избытком металлического калия выделяется 336.0 мл водорода (при н.у.). Вещество **I** устойчиво к окислению подкисленным раствором перманганата калия, а плотность его паров не превышает плотности криптона.

1. Приведите структурные формулы веществ **I** и **II**. Ответ подтвердите расчётами.

¹ Указано число связей между атомами без учета кратности связей.

Задания теоретического тура ВсОШ по химии

2. Напишите уравнения реакций 1 и 2.

При нагревании смеси вещества **I** с концентрированной серной кислотой выделяется газообразное при н.у. вещество **III**. В условиях этой реакции также может происходить алкилирование **III** промежуточно образующимся карбокатионом, приводящее к получению изомерных соединений **IV** и **V**, отличающихся положением двойной связи. Окисление **IV** подкисленным раствором перманганата калия (*р-ция 3*) протекает с образованием двух веществ: широко используемого растворителя **VI** (C₃H₆O) и одноосновной кислоты **VII**. Известно, что на титрование аликвоты (10.0 мл) водного раствора, содержащего 3.00 г **VII** в общем объёме раствора 50.0 мл, необходимо затратить 19.6 мл 0.300 М раствора NaOH (*р-ция 4*). Окисление изомерного соединения **V** в тех же условиях (*р-ция 5*) приводит к выделению углекислого газа и образованию соединения **VIII**. Гидрирование **IV** и **V** на медно-хромовом катализаторе приводит к образованию вещества **IX**, используемого в качестве присадки к топливу для понижения вероятности его детонации во время работы двигателей внутреннего сгорания.

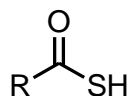
3. Определите структурные формулы веществ **III** – **IX**. Приведите тривиальное название вещества **IX**. Сколько изомерных монохлорпроизводных оно может образовать?

4. Напишите уравнения реакций 3 – 5.

Задача 10-5

Тиокарбоновые кислоты

Карбоновые кислоты – не единственный класс органических соединений, обладающих кислотными свойствами. Существуют также тиокарбоновые кислоты, в которых один из атомов кислорода карбоксильной группы заменён атомом серы.



Задания теоретического тура ВсОШ по химии

Общая формула тиокарбоновых кислот

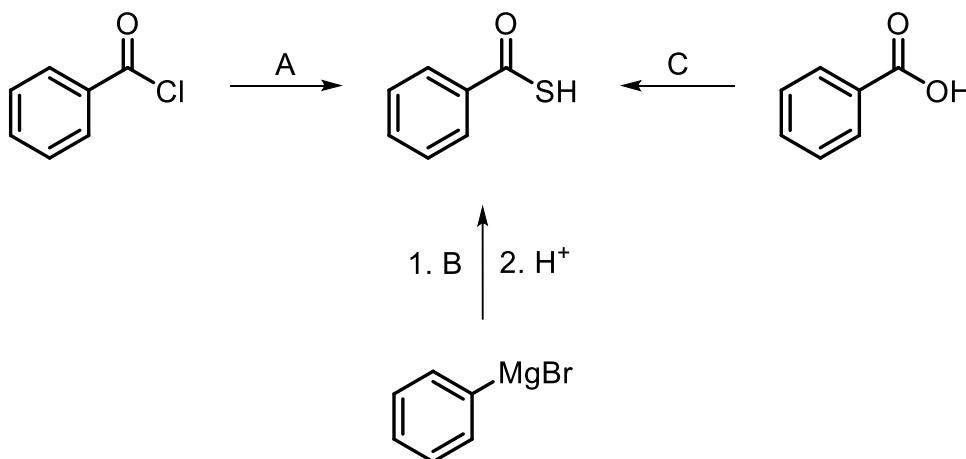
Известно, что при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ для уксусной кислоты $pK_a = 4.76$, а для тиоуксусной кислоты $pK_a = 3.33$.

1. Чем обусловлено такое различие в кислотных свойствах?

Химик Колбочкин отбирал для своих опытов уксусную кислоту концентрацией 0.02 моль/л, но раствор в банке кончился, и он пошёл за другой. Порывшись в шкафу, он нашёл банку с похожей формулой и долил к уже отобранному раствору. Только после этого он понял, что это была не уксусная, а тиоуксусная кислота той же концентрации. Он измерил pH полученного раствора и получил значение 3.0 .

2. Помогите химику и найдите исходные концентрации уксусной и тиоуксусной кислот в полученном растворе, а также равновесные концентрации их диссоциированных и недиссоциированных форм (и уксусной, и тиоуксусной).

Рассмотрим некоторые методы синтеза тиокарбоновых кислот на примере тиобензойной кислоты:



Известно, что:

- А является кислой солью, а массовая доля её аниона равна 45.83% ;
- В состав соединений В и С входит три химических элемента;
- 1 моль соединения С способен конвертировать 2 моль бензойной кислоты, а в самом соединении $\omega(\text{S}) = 20.25\%$.

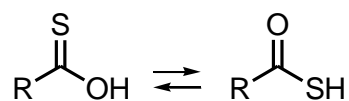
Задания теоретического тура ВсОШ по химии

3. а) Расшифруйте схему: напишите формулы **A**, **B** и **C**, для **B** приведите структурную формулу.

б) Как получают соединение **B**? Приведите уравнение реакции, укажите условия её проведения.

в) Почему нежелательно введение в реакцию с бензойной кислотой избытка **C**? Приведите уравнение реакции.

Известно, что тиокарбоновые кислоты в недиссоциированном состоянии существуют в виде двух таутомерных форм: тиольной и тионовой.



Равновесие таутомеризации

В таблице приведены энергии связей в тиокарбоксильном фрагменте.

Связь	C=S	C-S	C=O	C-O	H-S	H-O
Энергия связи, кДж/моль	573	273	799	358	363	459

4. а) Какая форма называется тиольной, а какая – тионовой?

б) Считая, что энергии связей углеродного скелета не меняются в процессе таутомеризации, оцените энтальпию данного процесса, если известно, что энергия делокализации (сопряжения) в исходном соединении на 22 кДж/моль больше, чем в продукте.

в) Оцените константу равновесия процесса таутомеризации и соотношение таутомерных форм при 25 °С. Считайте, что изменение энтропии в реакции незначительно.

Справочная информация:

$$pK = -\lg K$$

$$K = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Одиннадцатый класс

Задача 11-1

Одинаковые, но разные

Порошки металлов **X**, **Y** и **Z**, принадлежащих к одной группе периодической системы Д. И. Менделеева, поместили в тигли со смесью гидроксида и хлората калия, затем нагрели (*р-цiii 1*, в решении достаточно привести только уравнение реакции с **X**). При этом образовались вещества одинакового стехиометрического состава, отличающиеся только природой металла. После охлаждения полученных расплавов их растворили в минимальном количестве воды и подкислили раствором серной кислоты. При этом в каждом из трех полученных растворов выпали осадки оранжевого (**A**), жёлтого (**B**) и белого (**C**) цветов, соответственно (*р-цiii 2-4*).

Вещества **B** и **C** растворяются в избытке раствора гидроксида натрия (*р-цiii 5, 6*). Вещество **A** растворимо в воде и этот раствор окрашивает пламя в фиолетовый цвет. При добавлении гидроксида натрия окраска этого раствора меняется на жёлтую (*р-ция 7*).

При хлорировании металлов **X**, **Y** и **Z** образуются соединения различного состава. В частности, при хлорировании **X** образуется фиолетовое вещество **D** (*р-ция 8*), нерастворимое в воде, однако оно растворяется в присутствии следовых количеств хлорида олова (II) с образованием зелёного раствора. При упаривании из этого раствора можно выделить вещество **E** ($\omega(\mathbf{X}) = 19.5\%$). При длительном хранении водного раствора **E** его цвет изменяется.

При хлорировании **Y** образуется темно-фиолетовые кристаллы, которые гидролизуются водой с образованием **B** (*р-ция 9*). Из раствора **B** в NaOH при небольшом подкислении (pH~6.5) можно выделить бесцветные кристаллы **F**, которые при нагревании до 400 °C на воздухе теряют 13.09 % массы ($\omega(\mathbf{Y}) = 70.94\%$, после прокаливания). Нагревание **F** при 600 °C в токе водорода приводит к образованию вещества **G** с металлической проводимостью

Задания теоретического тура ВсОШ по химии

и металлическим блеском (*р-ция 10*). Из 1.0000 г **F** образуется 0.8417 г **G**.

В полученном хлориде металл **Z** проявляет ту же степень окисления, что и в соединении **H** светло-зелёного цвета ($\omega(\mathbf{Z}) = 29.50 \%$, $\omega(\mathbf{N}) = 8.61 \%$), которое образуется при взаимодействии **C** с иодидом аммония в концентрированной соляной кислоте (*р-ция 11*), и выделяется в осадок при насыщении охлажденного раствора газообразным хлороводородом.

Вопросы:

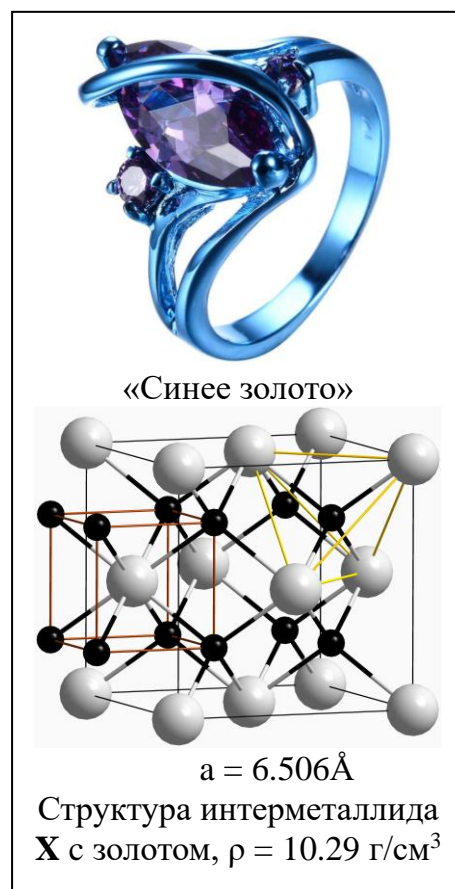
1. Определите элементы **X**, **Y**, **Z** и неизвестные вещества **A** – **H**, ответ обоснуйте. Состав **E**, **F**, **G** и **H** подтвердите расчётом.
2. Запишите уравнения реакций (**1** – **11**).
3. Объясните изменение окраски при растворении **D** и хранении раствора **E**.

Задача 11-2

Металлические красители для золота

Простые вещества **X** и **Y**, состоящие из атомов элементов одной группы Периодической системы, представляют собой мягкие металлы серебристо-белого цвета. Металл **Y** является третьим элементом по распространённости в земной коре. Металлы **X** и **Y** образуют с золотом изоструктурные интерметаллиды голубоватого и пурпурного цветов соответственно.

На воздухе **X** покрывается оксидной плёнкой, а при сильном нагревании начинает гореть сине-фиолетовым пламенем с образованием вещества **A** (*р-ция 1*). **X** хорошо растворяется в соляной и азотной (60 %-ной)



Задания теоретического тура ВсОШ по химии

кислотах (*р-ция 2 и 3*) с образованием **В** и **С** соответственно. Добавление водного раствора аммиака к водному раствору **С** приводит к выпадению белого осадка **Д** (*р-ция 4*), который при добавлении избытка разбавленного раствора гидроксида калия не растворяется. Из водного раствора **В** при упаривании можно выделить кристаллы **Е**. Из водного раствора 0.073 г **Е** при добавлении избытка нитрата серебра выпадает 0.107 г осадка (*р-ция 5*). Металл **Х** не растворяется в водных растворах щелочей, а **У** – наоборот, растворяется хорошо и в водных растворах щелочей (*р-ция 6*), и в их расплавах (*р-ция 7*).

Если смешать водные растворы соли **В** и ацетата натрия и пропустить ток сероводорода через полученный раствор, то образуется осадок бинарного соединения **Г** жёлтого цвета (*р-ция 8*). Если к раствору соли **У** добавить ацетат натрия и нагреть, то происходит помутнение раствора, а при пропускании сероводорода через полученную взвесь никаких изменений не происходит.

1. Определите металлы **Х**, **У** и состав «синего золота».
2. Установите вещества **А** – **Г**, где возможно, ответ подтвердите расчётом.
3. Напишите уравнения реакций *1* – *8*. Предположите, зачем в *р-ции 8* используют ацетат натрия.
4. За счёт чего мутнеет раствор соли **У** при добавлении **Е**? Ответ поясните уравнениями реакций.

Задача 11-3

Спиртов много не бывает?

Органическое соединение **Х** обработали разбавленной серной кислотой. Полученные в этой реакции органические продукты отогнали, после чего обработали их алюмогидридом лития и затем вновь разбавленной серной кислотой. В результате в качестве единственных органических продуктов были получены три одноатомных первичных спирта **А**, **В** и **С** в соотношении 1 : 1 : 2, не содержащие других функциональных групп. Если изменить порядок

Задания теоретического тура ВсОШ по химии

проведения реакции, то есть вначале обработать **X** алюмогидридом лития, а затем разбавленной серной кислотой, то образуется уже только два из трёх вышеописанных спиртов и вещество **D**. Обработка же **X** исключительно разбавленной серной кислотой приводит к образованию тех же двух спиртов и соединений **E** и **F**, из которых **E** имеет меньшую молярную массу. Те же два спирта (наряду с веществом **G**) образуются и при нагревании смеси **E** и **F** с водным раствором гидроксида натрия с последующим добавлением разбавленной серной кислоты. **X**, напротив, с гидроксидом натрия не реагирует.

Известно, что при сжигании 1.00 г **X** образуется 1.00 мл воды и 1.21 л углекислого газа (26 °С, 1 атм).

1. Установите брутто-формулу соединения **X**.

2. Используя только приведённые выше данные, определите общее число возможных изомерных структур **X**, удовлетворяющих условию задачи, и изобразите одну из них. Аргументируйте ваше решение.

Соединение **D** в присутствии серной кислоты вступает в реакцию конденсации с образованием вещества **H**, которое при гидрировании в жёстких условиях даёт спирт **B**. При восстановлении алюмогидридом лития соединение **D** превращается в спирт **A**.

3. Приведите структурные формулы соединений **A – H** и **X**.

4. Приведите структуры всех возможных продуктов, которые можно получить при действии серной кислоты на спирт **C**.

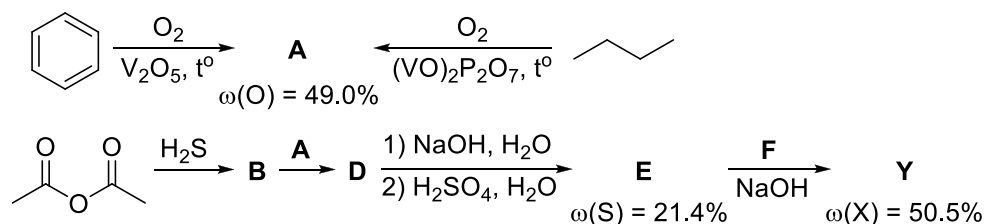
Задача 11-4

Металлоорганика против ревматизма

Простое вещество **X** жёлтого цвета, в виде сплавов с другими металлами, находит широкое применение в изготовлении ювелирных изделий, а также в производстве коронок и зубных протезов. Кроме того, соединения элемента **X** используются в медицине для лечения ревматоидного артрита. Одним

Задания теоретического тура ВсОШ по химии

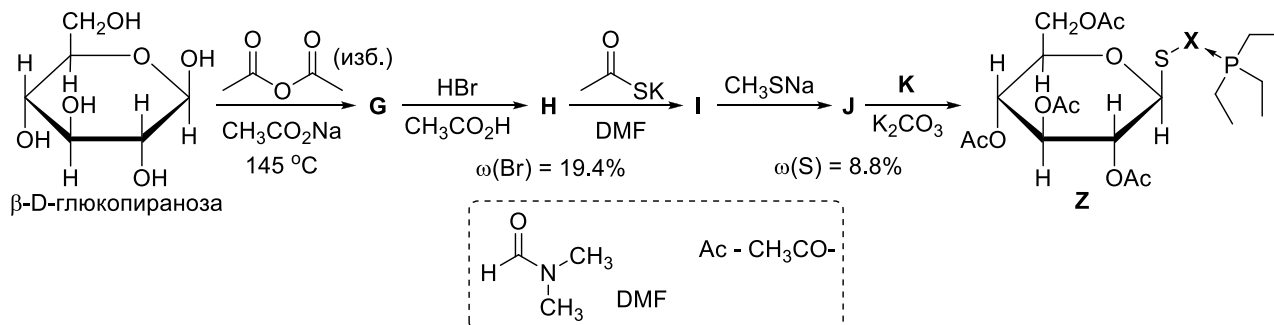
из первых таких препаратов было вещество **Y**, выпускаемое под торговым названием «Миокризин». Ниже представлен один из возможных способов синтеза данного соединения.



Дополнительно известно, что вещества **A** и **D** имеют в своей структуре один цикл, а на стадии получения **B** в эквимольном количестве образуется соединение **C**, не содержащее серу. Вещество **F** (60.8 масс. % **X**) получают взаимодействием продукта растворения **X** в царской водке с иодидом калия, либо нагреванием смеси простых веществ при 393 °С в запаянной ампуле в течение 4 суток.

1. Определите элемент **X**. Приведите структурные формулы соединений **A** – **E** и **Y**, а также брутто-формулу вещества **F**. Для описанных в задаче способов получения **F** напишите уравнения протекающих реакций.

Другим противоревматическим препаратом, содержащим элемент **X**, является вещество **Z**. Использование **Z** приводит к меньшим побочным эффектам, хотя и несколько менее эффективно для лечения ревматоидного артрита. **Z** можно получить из β-D-глюкопиранозы (одной из циклических форм D-глюкозы) по приведённой ниже схеме.



Вещество **K** (56.2 масс. % **X**) синтезируют взаимодействием продукта растворения **X** в царской водке с триэтилфосфином P(C₂H₅)₃. Также известно,

Задания теоретического тура ВсОШ по химии

что при добавлении к **Y** и **Z** SnCl_2 наблюдается фиолетовое окрашивание за счёт образования наночастиц **X**.

2. Изобразите структурные формулы соединений **G** – **K**.

Рекомендация: для изображения структур производных D-глюкозы используйте проекции Хеуорса, как сделано в условии. Обращайте внимание на конфигурацию хиральных центров.

Задача 11-5

Дегидратация в воде

Некоторые реакции в природе проходят в гидротермальном режиме (в жидкой воде при температуре больше $100\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении больше 1 атм). Оказалось, что реакции дегидратации спиртов могут проходить в жидкой воде в таких специфических условиях, что невозможно даже в присутствии катализаторов при нормальных условиях.

1. Какой фактор: энтальпийный или энтропийный объясняет протекание реакции дегидратации в водной среде при высоких температуре и давлении?

Для изучения реакции в гидротермальных условиях необходимо в первую очередь знать агрегатное состояние воды и давление насыщенного пара воды при данной температуре. Если жидкость при температуре T_1 имеет давление насыщенного пара p_1 , а при температуре T_2 – p_2 , то связь между ними описывает уравнение Клаузиуса–Клапейрона:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

В этом уравнении ΔH – энтальпия испарения жидкости (для воды $\Delta H = 40.66$ кДж/моль). Известно, что температура кипения воды при давлении 1 атм составляет $100\text{ }^\circ\text{C}$.

Гидротермальную реакцию дегидратации циклогексанола изучали при температурах $200 - 270\text{ }^\circ\text{C}$ в специальных толстостенных ампулах.

2. Какое максимальное давление (в атм) должна выдерживать ампула

Задания теоретического тура ВсОШ по химии

для работы с водными растворами в этом диапазоне температур? Считайте, что в газовой фазе присутствует только вода.

3. Какова максимальная температура, при которой можно работать с ампулой, выдерживающей давление 50 атм? Считайте, что в газовой фазе присутствует только вода.

Кроме того, для кинетических экспериментов, в которых необходимо знать начальную концентрацию реагирующего спирта, нужно учитывать изменение объема раствора при нагревании. В цилиндрическую ампулу при комнатной температуре поместили порцию раствора циклогексанола с концентрацией 0.20 М так, что высота столба раствора в ампуле составила 6 см. После того, как ампулу запаляли и нагрели до 250 °С, высота столба раствора в ампуле до начала реакции оказалась равной 7.8 см. Внутренний радиус ампулы равен 1.0 мм, высота ампулы – 11 см.

4. Определите массу испарившейся воды в ампуле и концентрацию спирта в нагретом растворе, если давление насыщенного пара воды над нагретым раствором при этой температуре равно 43 атм. Считайте, что количеством циклогексанола в газовой фазе можно пренебречь.

После нагрева до температуры 250 °С в ампуле происходит обратимая реакция дегидратации циклогексанола (**A**) с образованием циклогексена (**B**): $A \rightleftharpoons B$. Концентрация **A** в этой реакции зависит от времени следующим образом: $[A] - [A]_{\infty} = ([A]_0 - [A]_{\infty}) \cdot e^{-(k_1+k_{-1})t}$,

где $[A]_0$ – начальная концентрация **A**, $[A]$ – концентрация **A** в момент времени t , $[A]_{\infty}$ – равновесная концентрация **A** в растворе, k_1 и k_{-1} – константы скорости прямой и обратной реакции.

Кинетические измерения позволили определить константу скорости прямой реакции: $k_1 = 0.172 \text{ ч}^{-1}$. Известно также, что концентрация спирта после установления равновесия в описанном опыте была в 8.24 раз меньше начальной.

5. За какое время в условиях опыта разложится 50 % спирта?