

Пояснительная записка

Региональный этап Олимпиады по химии проводится в 2 тура. Для трех возрастных параллелей: 9-х, 10-х и 11-х классов подготовлен отдельный комплект заданий теоретического и практического туров. В задание теоретического тура входит 6 задач из различных разделов химии для каждой возрастной параллели участников. Проверке подлежат все 6 задач, при подсчете рейтинга участников в суммарном балле за теоретический тур учитываются баллы только ПЯТИ задач. Баллы за задачу с минимальным числом баллов не суммируются.

Распределение тематики задач по классам представлено в таблице:

Задача \ Класс	1	2	3	4	5	6
9	Неорганическая химия				Физическая химия	
10	Неорганическая химия			Орг. химия	Физическая химия	
11	Неорг. химия		Органическая химия		Физическая химия	

Одиннадцатый класс

В зачет идут только ПЯТЬ задач из шести. Задача с минимальным числом баллов не учитывается при подсчете суммы баллов за теоретический тур.

Задача 11-1

Оксохлорид **X**, представляющий собой дымящую на воздухе жидкость с резким запахом, используется как неводный растворитель, как осушитель или как хлорирующий реагент в органической и неорганической химии.

Оксохлорид **X** наряду с оксидом **B** получается при реакции бинарных соединений **A** и **B** (**р-ция 1**). При взаимодействии **Г** с **B** также получается **X** и оксохлорид **Д** (**р-ция 2**). **Д** получается при реакции **Г** с **Е** (**р-ция 3**). **A** является продуктом каталитического окисления **B** кислородом (**р-ция 4**).

Хлорид **Г** массой 1.000 г при растворении в воде дает смесь двух кислот (**р-ция 5**), при добавлении к которой избытка нитрата серебра выпадает 3.442 г белого осадка (**р-ция 6**), растворимого в растворе аммиака (**р-ция 7**) и концентрированной соляной кислоте (**р-ция 8**), при добавлении раствора гидроксида натрия до полного выделения осадка из фильтрата выпадает дополнительно 2.010 г желтого осадка (**р-ции 9, 10**), растворимого в азотной кислоте (**р-ция 11**).

X используется также для обезвоживания кристаллогидратов некоторых хлоридов. Так для обезвоживания 3.000 г кристаллогидрата хлорида магния ($w(\text{H}_2\text{O}) = 53.15\%$) необходимо 10.539 г **X** (**р-ция 12**). В результате реакции получена газовая смесь, содержащая **B** и **HCl** в мольном соотношении 1:2, и безводный хлорид магния. Объем газовой смеси при нормальных условиях составил 5.953 л.

1. Определите плотность смеси **B** и **HCl**. Ответ дайте в г/л. Приведите Ваши расчеты.
2. Рассчитайте молярную массу **B** и определите формулу **B**. Ответ подтвердите расчетом.
3. Определите формулы соединений **A**, **B**, **Г**, **Д**, **Е**, **X** и кристаллогидрата хлорида магния, если дополнительно известно, что **Е** – это высший оксид

Задания теоретического тура

элемента, содержащегося в хлориде **Г**, а массовая доля элемента, содержащегося в оксиде **В**, в веществе **Б** равна 31.14%. Приведите Ваши расчеты состава веществ **Б**, **Г**, кристаллогидрата хлорида магния.

4. Напишите уравнения реакций **1 – 12**.

Задача 11-2

Элементы **X**, **Y** и **Z** образуют простые вещества **A**, **B** и **C** соответственно, которые при н.у. являются газами без цвета и запаха. На их основе можно получить ряд бинарных соединений **D – F** (содержат только элементы **X** и **Z**) и **G – J** (содержат только элементы **X** и **Y**).

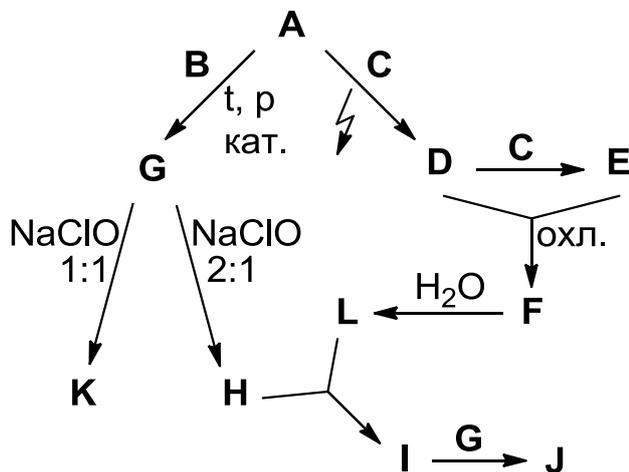
D может образоваться при взаимодействии простых веществ при действии электрического разряда (**р-ция 1**). **E** образуется при смешении **D** и **C** при комнатной температуре (**р-ция 2**). При охлаждении смеси газов **D** и **C** образуется жидкость **F** синего цвета (**р-ция 3**). При растворении **F** в ледяной воде образуется раствор неустойчивого вещества **L** (**р-ция 4**), окрашивающий лакмусовую бумажку в красный цвет.

G – бесцветный газ с резким запахом, важный продукт химической промышленности. Для его производства используется катализатор на основе железа (**р-ция 5**). Продукт окисления **G** гипохлоритом натрия зависит от соотношения реагентов и условий проведения реакции. Разбавленный раствор **K** может быть получен при действии эквимольного количества NaClO на раствор **G** (**р-ция 6**). В свободном виде **K** неустойчиво и при температурах выше -40°C разлагается. **H** – бесцветная жидкость, которая входит в состав ракетного топлива. Водный раствор **H** образуется при взаимодействии NaClO с избытком раствора **G** (**р-ция 7**).

Из **H** и **L** можно получить ещё одно бинарное соединение **I** (**р-ция 8**), обладающее окислительными свойствами. При действии **G** на **I** образуется ионное соединение **J** (**р-ция 9**).

Вопросы:

1. Приведите структурные формулы всех зашифрованных соединений **A – L**.
2. Напишите уравнения всех описанных превращений, изображённых на схеме (р-ции 1 – 9).



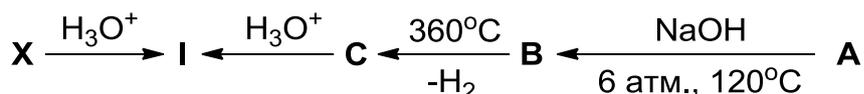
3. Оцените значения валентных углов ($\sim 60^\circ, 90^\circ, 109.5^\circ, 120^\circ, 180^\circ$) в катионе и анионе **J**. **Ответ обоснуйте.**
4. Сравните длины связей ($>, <, =$) в соединениях **D** и **E**. **Ответ обоснуйте.**
5. Почему **E** не образуется сразу при взаимодействии **A** с избытком **C** в электрическом разряде?
6. Как ведут себя соединения **D** и **E** при охлаждении? **Ответ обоснуйте, напишите уравнения протекающих реакций.**

Задача 11-3

Великолепная пятёрка

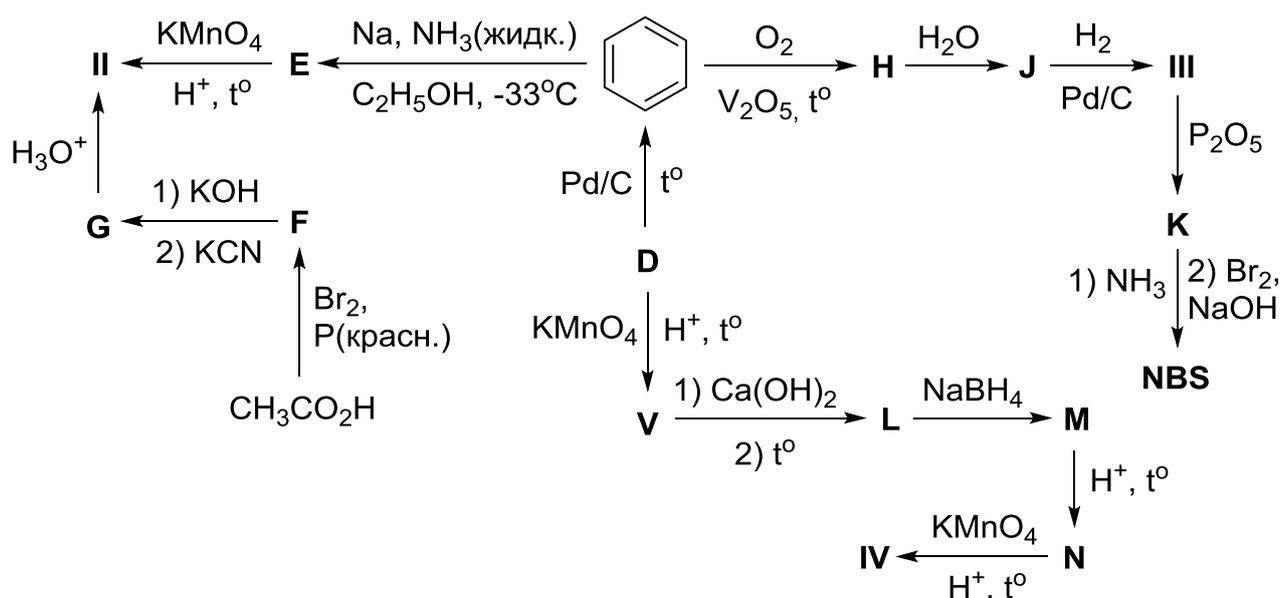
В данной задаче речь пойдёт о пяти веществах **I–V**, представителях одного и того же класса органических соединений. Вещество **I**, содержащееся в щавеле, ревене и карамболе, впервые было получено немецким химиком Фридрихом Вёлером в 1824 году из бинарного газа **X**, в котором массовая доля углерода составляет 46,15%. В настоящее время в промышленности **I** получают по следующей схеме из несолеобразующего оксида **A**:

Задания теоретического тура



Соединение **II** широко встречается в природе и используется для синтеза различных аминокислот. Вещество **III** играет огромную роль в жизненных циклах; помимо этого, из него можно получить весьма важный для органического синтеза реактив NBS. α -кетопроизводное вещества **IV** играет чрезвычайно важную роль в цикле Кребса. Наконец, вещество **V** используется как пищевая добавка E355, а также в производстве нейлона.

Вещества **II–V** можно получить из моноциклического вещества **D** (C_6H_{10}) в разное число стадий по следующей схеме; помимо этого, приведены некоторые дополнительные пути синтеза:



Дополнительная информация:

- $\omega_{\text{C}}(\text{X}) - \omega_{\text{C}}(\text{I}) = 0.1948$ (ω_{C} – массовые доли углерода в веществах);
- соединение **C** не содержит водорода;
- **II** является единственным продуктом окисления **E**, содержащим углерод, а **V** является единственным органическим продуктом окисления **D**;
- соединение **F** имеет в своём составе один атом брома;
- молекула **NBS** представляет собой пятичленный цикл с одним гетероатомом и содержит связь **N–Br**.

Вопросы:

1. Приведите структурные формулы веществ **I–V**, **A–N**, **X** и NBS.
2. Приведите тривиальные названия веществ **I–V**.

При решении задачи используйте целочисленные массы элементов.

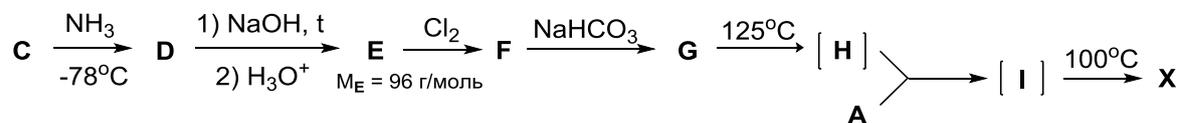
Задача 11-4

Углеводород **A**, содержащий 9.1% водорода по массе, обладает слабыми кислотными свойствами и при хранении димеризуется с образованием бициклического соединения **B**. Для превращения димера **B** обратно в **A**, **B** нагревают до 160°C и отгоняют образующийся мономер **A** из реакционной смеси.

1. Нарисуйте структурные формулы **A** и **B**, при условии, что **B** содержит в своей структуре шестичленный цикл.

Вещество **A** используется для промышленного получения вещества **X**, которое, в свою очередь, используется как растворитель в органическом синтезе.

Схема синтеза **X** представлена на схеме ниже:



Дополнительно известно (все указанные % по массе):

- **C** – газ с плотностью по воздуху 3.45;
- **D** – циклическое соединение; включает в себя углерод, водород и азот с содержанием 31.2, 1.3, 18.2 %, соответственно, а также некий галоген;
- в молекуле **D** имеется два типа атомов углерода, а все атомы водорода, азота и галогена одинаковы (имеется по одному типу атомов этих элементов);
- в образовании **D** участвуют три молекулы **C**;
- **[H]** – высокореакционноспособная частица, которая может существовать, как в триплетном, так и синглетном состоянии;
- содержание неизвестного галогена в **H**, **I** и **X**: 76.0, 32.7 и 19.8% соответственно.

2. Установите и нарисуйте структурные формулы веществ **C – I** и **X**.

Задача 11-5

Необычное бинарное вещество

Бинарное вещество **X**, содержащее 74.07 % кислорода по массе, обладает многими необычными свойствами. В газовой фазе оно состоит из молекул, а в твердом виде – из ионов. Вещество **X** легко разлагается по реакции 1-го порядка, причем во всех реакциях разложения, как в газовой фазе, так и во многих органических растворителях, энергия активации – практически одна и та же.

1. Установите формулу вещества **X**. Назовите хотя бы одно бинарное вещество, в котором массовая доля кислорода – больше, чем в **X**. Ответ подтвердите расчетом.

2. Напишите структурные формулы молекулы **X** и ионов, из которых состоит твердое вещество **X**, учитывая, что во всех этих частицах один из элементов имеет валентность IV, а правило октета выполняется для всех атомов. Предскажите геометрическую форму каждого иона.

3. При полном разложении **X** в газовой фазе при постоянной температуре давление увеличивается в 2.5 раза. Напишите уравнение реакции.

4. В газовой фазе при температуре 318 К вещество **X** разлагается со скоростью 5 % в минуту, а при 328 К – со скоростью 15 % в минуту. Определите период полураспада **X** при 318 К и рассчитайте энергию активации.

5. В хлороформе реакция разложения **X** протекает немного быстрее, чем в газовой фазе: период полураспада при 318 К равен 10 мин. При какой температуре период полураспада будет в 2 раза больше?

Справочная информация

Зависимость количества вещества от времени в реакции 1-го порядка (при постоянном объеме):

$$\ln n(t) = \ln n_0 - kt.$$

Зависимость константы скорости от температуры (уравнение Аррениуса):

$$\ln k(T) = \text{const} - E_a / (RT).$$

Задача 11-6

Диссоциация воды и реакция нейтрализации

Вода является слабым электролитом. Упрощённое уравнение её диссоциации выглядит так:



Поскольку в чистой воде и разбавленных растворах концентрация воды остается постоянной, то вместо константы равновесия реакции автопротолиза воды обычно рассматривают константу $K_w = [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+]$, которую называют константой автопротолиза воды или ионным произведением воды.

1. Рассчитайте молярную концентрацию воды в а) чистом веществе (плотность 1.00 г/мл), б) 20%-м растворе хлорида натрия (плотность раствора 1.148 г/мл).

Известны значения K_w при двух температурах:

$T, ^\circ\text{C}$	K_w
25	$1.00 \cdot 10^{-14}$
60	$1.26 \cdot 10^{-13}$

2. Качественно предскажите знак энтальпии диссоциации воды. Ответ объясните.

3. Рассчитайте энтальпию диссоциации воды. Считайте, что она не зависит от температуры.

4. Каков рН чистой воды при 60 °С? Какова среда раствора при этом?

5. При какой температуре рН чистой воды будет составлять 6.30?

6. Известно, что при проведении реакции нейтрализации происходит нагревание раствора. Выберите из следующих величин те, которые можно рассчитать исходя из данных задачи и результатов Ваших расчётов, и рассчитайте их. Для величин, которые нельзя рассчитать, приведите обоснованное объяснение причин, по которым этого нельзя сделать:

а) количество теплоты, которое выделится при реакции 100 г 10 % раствора гидроксида бария с 100 г 10 % раствором серной кислоты;

б) количество теплоты, которое выделится при реакции 100 г 7.0 % раствора гидроксида калия с 0,20 л 0,70 М раствором соляной кислоты.

Дополнительная информация:

$$\text{pH} = -\lg([\text{H}^+])$$

$$\ln(K) = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{const}, R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$