

ТЕКСТЫ ОЛИМПИАДНЫХ ЗАДАНИЙ РЕГИОНАЛЬНОГО ЭТАПА
ВСЕРОССИЙСКОЙ ОЛИМПИАДЫ ШКОЛЬНИКОВ ПО ХИМИИ

(для участников)

1 тур

2019–2020

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.

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:

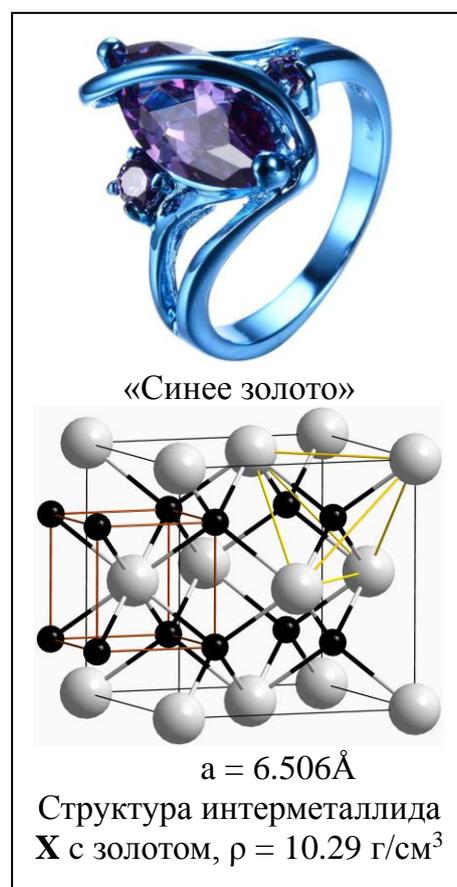
1. Определите элементы **X**, **Y**, **Z** и неизвестные вещества **A** – **H**, ответ обоснуйте. Состав **E**, **F**, **G** и **H** подтвердите расчётом.
2. Запишите уравнения реакций (**1** – **11**).
3. Объясните изменение окраски при растворении **D** и хранении раствора **E**.

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 ацетата натрия? 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**.

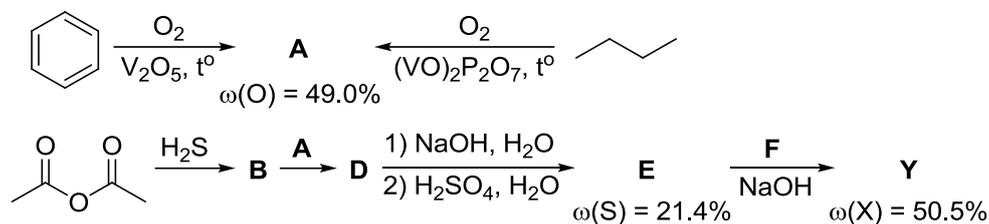
Задача 11-4

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

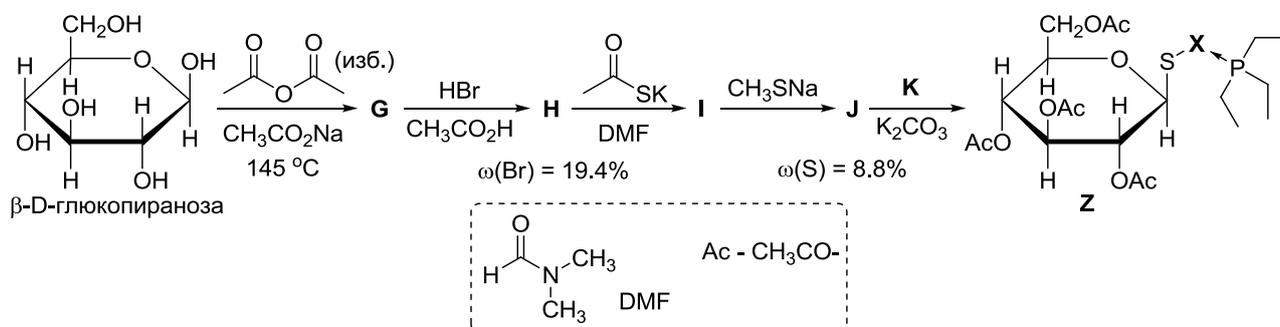
из первых таких препаратов было вещество **Y**, выпускаемое под торговым названием «Миокризин». Ниже представлен один из возможных способов синтеза данного соединения.



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 запаяли 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?