

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.

Задание экспериментального тура содержит теоретические вопросы и методику экспериментальной работы.

Длительность каждого тура составляет 5 (пять) астрономических часов.

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	

Десятый класс

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

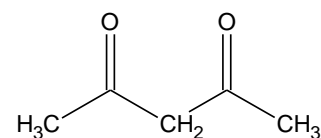
Задача 10-1

Серебристо-белое простое вещество **A** высокой степени чистоты очень медленно растворяется в кислотах-неокислителях (*p-ция* 1), при прокаливании на воздухе **A** покрывается тонким слоем **B** (*p-ция* 2), образующимся в виде тонких белых волокон, называвшихся алхимиками «философской шерстью». В виде тонкой пластины **A** может сгорать в пламени горелки зеленоватым пламенем, с образованием белого дыма. **A** и **B** растворяются в избытке раствора NaOH (*p-ция* 3, 4) с образованием **C**.

Растворение калия в жидком **X*** в присутствии Fe^{3+} , в качестве катализатора, приводит к образованию **D** (*p-ция* 5). **A** реагирует с раствором **D** в жидком **X** при 450 °С и 249 МПа с образованием **E** (*p-ция* 6).

При упаривании раствора, полученного растворением **A** в серной кислоте, кристаллизуется вещество **F**. При нагревании **F** ступенчато теряет массу, а при 900 °С образуется **B**, общая потеря массы составляет при этом 71.70%.

При медленном добавлении водного раствора, содержащего 7.19 г соли **F**, к водному раствору, в котором находятся 5.01 г ацетилаcetона (Насас) и 2.00 г NaOH, выпадает осадок **G**. При перекристаллизации **G** из безводного метанола удалось вырастить кристаллы **H**. Молярные массы **G** и **H** отличаются примерно в 2.8 раза.



Насас

- 1) Определите неизвестные вещества **A – H**, **X**. Ответ обоснуйте. Составы **F**, **G** и **H** подтвердите расчетом
- 2) Запишите уравнения реакций 1 - 6.

* Молекула **X** имеет ось симметрии третьего порядка, т.е. совмещается сама с собой при повороте на угол $360^\circ/3 = 120^\circ$

3) При пропускании сернистого газа через раствор **С** выпадает белый осадок, растворимый в растворе вещества **Х**. Выскажите обоснованные предположения о составе этого осадка.

4) При $110\text{ }^\circ\text{C}$ в вакууме **Г** возгоняется, но из газовой фазы осаждается вещество того же состава, что и **Н**. Приведите структурные формулы **Г** и **Н**.

5) Запишите уравнение реакции нитрата аммония с **Е** в жидком **Х**.

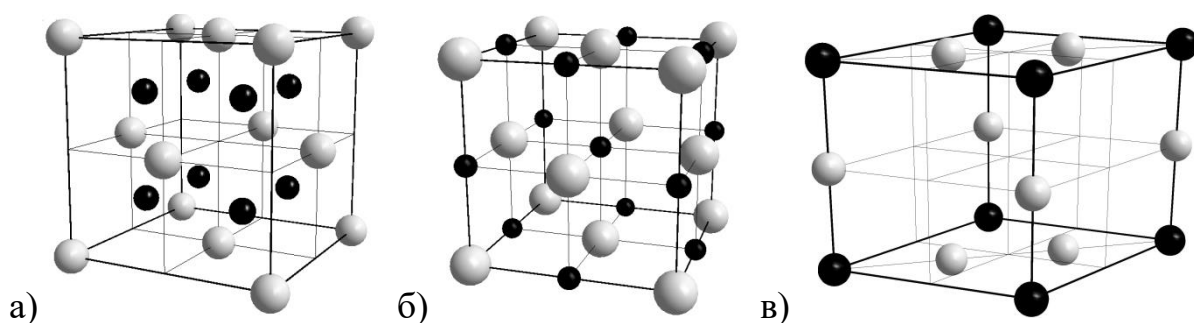
6) Приведите названия и химический состав двух минералов, содержащих тот же элемент, что и **А**.

Задача 10-2

А и **Б** – простые вещества, образованные элементами **Х** и **У**, расположенными в одной группе. **А** – металл, **Б** – неметалл. Плотности **А** и **Б** при н.у. равны 0.534 г/мл и 89.3 мг/л , соответственно. При их взаимодействии образуется вещество **В**.

1. Определите вещества **А**, **Б** и **В**. *Ответ обоснуйте!* Напишите реакцию взаимодействия **А** с **Б**, укажите условия её протекания.

2. На рисунке изображены три кристаллические структуры, определите какая из них относится к веществу **В**. *Ответ обоснуйте!*



3. Как соотносятся температуры плавления **А** и **В** ($>$, $<$)? *Ответ обоснуйте!*

4. Напишите уравнения реакций вещества **В** с водой и кислородом.

5. Какие вещества могут образоваться если хранить **А** на воздухе? Напишите уравнения реакций.

6. Какие соединения металла **X** могут иметь структуры **а**, **б** и **в** (кроме **В**)? Обоснуйте Ваш выбор. Предложите метод синтеза этих соединений в чистом виде из карбоната металла **X**, напишите уравнения соответствующих реакций, укажите условия их проведения.

Задача 10-3

*«Реклама – двигатель торговли»
Л. Метцель*

Реклама активно используется компаниями-производителями для привлечения внимания покупателей и увеличения количества продаж. Ниже приведены три продукта с широко известными маркетинговыми слоганами.

а) Холодильник с функцией «Активный **X**», б) Отбеливатель с «активным **X**», в) Крем для рук «Активный **X**».

Однако, несмотря на похожие формулировки рекламных кампаний товаров, действующие вещества в них различны. Так, в холодильнике **активным веществом является газ Б, который получается** из компонента воздуха **А** под действием электрического разряда в специальном генераторе.

1. О каком элементе **X** и содержащих его веществах **А** и **Б** идет речь? Почему **Б** выполняет функцию «активного **X**», и зачем нужна эта функция в холодильнике?

Действие жидких отбеливателей с «активным **X**» основано на окислительных свойствах бинарного жидкого вещества **В**. На практике часто используют и порошки на основе твердых веществ, в качестве которых могут применяться вещества **Г**, **Д** и **Е**.

По ГОСТу содержание «активного **X**» в отбеливателе определяют по следующей методике. Навеску отбеливателя ($m_{\text{навески}}$), заливают разбавленным раствором серной кислоты, добавляют избыток раствора **Ж** и помещают колбу в темное место на 5-10 мин. Коричневый раствор вещества **З** титруют раствором вещества **И** с концентрацией $C_{\text{И}}$ до светло-желтой окраски раствора, затем

прибавляют несколько капель раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски. По результатам таких определений записывают объем раствора **И**, пошедший на титрование ($V_{\text{И}}$), и считают содержание активного **X** в процентах: $X = \frac{M_{\text{X}} \cdot C_{\text{И}} \cdot V_{\text{И}}}{2 \cdot m_{\text{навески}}} \cdot 100\%$. В веществах **В**, **Г**, и **Д** оно составило 47.04%, 16.03% и 9.64%, соответственно.

2. Определите состав веществ **В – И**. Для двухзарядных анионов веществ **Г** и **Д** изобразите структурные формулы. Известно, что массовое содержание **X** в веществах **В**, **Г**, **Д** и **Е** составляет 94.07%, 64.12%, 57.83% и 21.49%, соответственно. **Г** также содержит 2.02% водорода. Дополнительно известно, что все соли, о которых идет речь в задаче, являются солями натрия и не содержат кристаллизационной воды.

3. Напишите уравнения реакций соединений **Г** и **Д** с разбавленным раствором серной кислоты (реакции **1** и **2**) и уравнения реакций, происходящих при титровании веществ **В** и **Е** (реакции **3 - 5**).

4. Приведите современные способы получения веществ **Д** и **Е** (реакции **6** и **7**). Как впервые было получено соединение **Е** (реакция **8**)? Напишите уравнение реакции.

5. Могут ли действующими компонентами в креме выступать вещества **А**, **Б** или **В**? Поясните свой ответ. Какая группа консервантов, ингибирующих действие **X**, согласно рекламе, часто содержится в косметике?

Задача 10-4

В 2018 году исполнилось 180 лет со дня рождения великого химика Владимира Васильевича Марковникова. Свою научную работу Марковников посвятил исследованию закономерностей присоединения различных соединений к двойной связи $C=C$, в том числе, соединения **А** ($\omega(H) = 0.788\%$). Так, например, он обнаружил, что при взаимодействии соединения **А** с углеводородом **В** ($\omega(C) = 85.71\%$; окисление **В** перманганатом калия в жёстких условиях сопровожда-

ется выделением CO_2 и приводит к единственному органическому продукту **С**) образуется соединение **Х**. Основываясь на данной реакции, Марковников сформулировал замечание, которое позже стало называться правилом Марковникова, а продукт, образующийся в данной реакции – марковниковским.

1. Сформулируйте правило Марковникова.

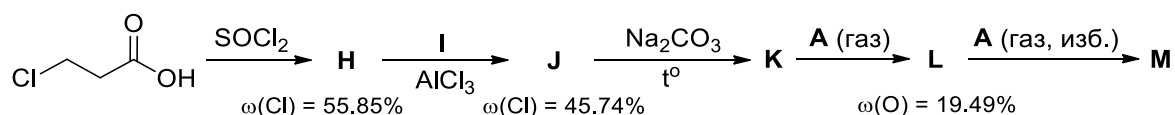
2. Установите соединения **А** – **С** и **Х**, если известно, что **С** не содержит третичных атомов углерода, а на нейтрализацию 0.77 г **С** требуется 17.5 мл 0.500 М раствора NaOH . Для записи органических соединений используйте структурные формулы.

Использование вместо соединения **А** других родственных соединений, например, **Д** ($\omega(\text{H}) = 2.76\%$), вызвало у Марковникова некоторые сложности. Позже оказалось, что взаимодействие **В** с **Д** с образованием марковниковского продукта **Е** протекает примерно за 6–7 месяцев. Для того чтобы ускорить эту реакцию, в 1990 году американские ученые предложили использовать в качестве реагентов соединение **Ф** ($\omega(\text{O}) = 13.45\%$) вместе с влажным оксидом **Г** ($\omega(\text{O}) = 47.07\%$).

3. Установите соединения **Д** – **Г**. Для записи органических соединений используйте структурные формулы.

3-Хлорпропионовую кислоту обработали SOCl_2 , после чего продукт реакции **Н** ввели во взаимодействие с простейшим алкеном **И** в присутствии безводного AlCl_3 . Образовавшееся при этом симметричное соединение **Ж** перегнали над безводным карбонатом натрия, в результате чего был получен симметричный ациклический продукт **К**. При действии на него газообразным **А** вместо ожидаемого марковниковского продукта вначале образуется соединение **Л**, содержащее только атомы **С**, **Н** и **О** (при этом атомы углерода в **Л** образуют пятичленный цикл). При дальнейшем пропускании избытка газообразного **А** постепенно происходит его присоединение к **Л** с образованием единственного продукта **М**.

*ВсОШ по химии, региональный этап
2018–2019 учебный год
Задания экспериментального тура*



4. Напишите структурные формулы соединений **H** – **M**. Объясните, почему при присоединении **A** к **L** образуется только один продукт, несмотря на то, что правило Марковникова в этом случае не даёт однозначного ответа на то, какой из двух возможных продуктов присоединения должен преобладать.

Указание: при расчётах используйте атомные массы элементов с точностью до 0.01 а.е.м.

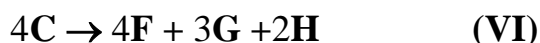
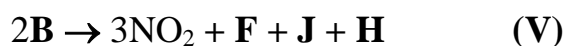
Задача 10-5

Соединение **X**, состоящее из трёх элементов, было впервые получено в Институте органической химии имени Зелинского в 1971 году и нашло своё применение как компонент реактивных топлив. Реакция разложения **X** экзотермична, её тепловой эффект по данным калориметрического эксперимента составляет 260 кДж/моль.

Можно предположить следующие возможные пути разложения **X** (все уравнения ниже приведены с уже расставленными коэффициентами). На первой стадии может протекать одна из трёх реакций:



Вещества **B**, **C** и **E** затем могут частично или полностью разлагаться согласно следующим уравнениям:



1. Расшифруйте формулы **X** и продуктов его разложения **A-J**.

2. Какова может быть структурная формула **X**?

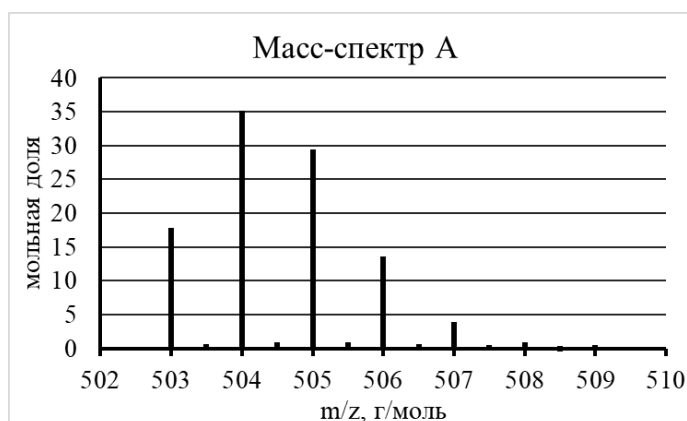
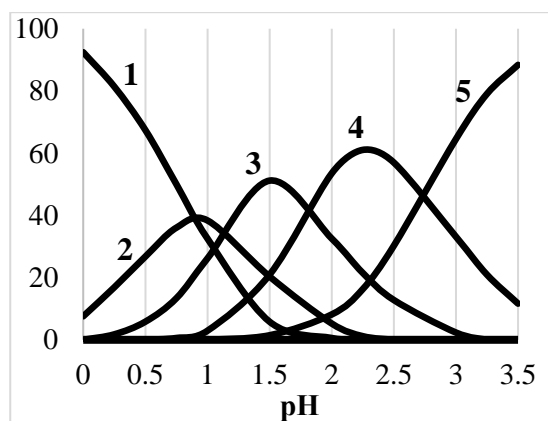
3. Рассчитайте энтальпии реакций 1–7. Определите, какой из путей разложения **X** соответствует данным калориметрических измерений. С помощью расчётов докажите, что разложение протекает нацело по этому пути.

Вещество	$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	Вещество	$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	Вещество	$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль
X (тв.)	-150.6	D (г.)	81.55	H (ж.)	-285.84
A (г.)	-46.19	E (тв.)	-365.1	J (г.)	0
B (тв.)	79.69	F (г.)	90.37	NO₂ (г.)	33.89
C (ж.)	-133.9	G (г.)	0		

Задача 10-6

В очень разбавленном растворе хлорида цирконила ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) с концентрацией 10^{-6} моль/л в зависимости от pH могут существовать несколько типов частиц (**1–5**). Известно, что во всех частицах к. ч. (Zr) = 8, частицы **1–4** заряжены, а частица **5** не имеет заряда. На левом рисунке изображены зависимости долей этих частиц от pH.

В 0.2 М растворе хлорида цирконила в сильноокислой среде в растворе преобладает двухзарядный катион **A**. На правом рисунке приведён его масс-спектр*. Для исследований использовали чистый изотоп ^{93}Zr .



* Масс-спектрометрия – метод исследования вещества, основанный на определении отношения массы m к заряду z ионов, образующихся при ионизации. Каждый пик в спектре соответствует определённому значению m/z . Интенсивность пиков в спектре пропорциональна мольной доле ионов в газовой фазе

Вопросы:

- 1) Предложите состав частиц **1–5**. Напишите уравнения последовательного превращения частиц друг в друга при повышении рН в сокращённой ионной форме.
- 2) В природе хлор встречается в виде двух изотопов ^{35}Cl и ^{37}Cl , $M(^{35}\text{Cl}) = 34.967$ г/моль, $M(^{37}\text{Cl}) = 36.964$ г/моль. Используя среднюю атомную массу хлора, определите мольную долю изотопа ^{35}Cl . Схематично изобразите масс-спектр иона Cl_2^+ .
- 3) Какие химические реакции могут протекать при увеличении концентрации хлорида цирконила в растворе? Запишите уравнение одной из возможных реакций появления в растворе новых частиц.
- 4) Предложите состав **A** на основании данных масс-спектрометрии.
- 5) Чем объясняется наличие малоинтенсивных пиков при «полуцелых» m / z ?