

ТЕКСТЫ ОЛИМПИАДНЫХ ЗАДАНИЙ РЕГИОНАЛЬНОГО ЭТАПА  
ВСЕРОССИЙСКОЙ ОЛИМПИАДЫ ШКОЛЬНИКОВ ПО ХИМИИ

(для участников)

1 тур

2021–2022

## Оглавление

<b><i>Теоретический тур</i></b>	<b>3</b>
<b>Девятый класс</b>	<b>3</b>
Задача 9-1 .....	3
Задача 9-2 .....	4
Задача 9-3 .....	6
Задача 9-4 .....	6
Задача 9-5 .....	8
<b>Десятый класс</b>	<b>10</b>
Задача 10-1 .....	10
Задача 10-2 .....	10
Задача 10-3 .....	11
Задача 10-4 .....	12
Задача 10-5 .....	14
<b>Одиннадцатый класс</b>	<b>15</b>
Задача 11-1 .....	15
Задача 11-2 .....	16
Задача 11-3 .....	17
Задача 11-4 .....	19
Задача 11-5 .....	20
<b><i>Экспериментальный тур</i></b>	<b>23</b>
<b>Девятый класс</b>	<b>23</b>
<b>Десятый класс</b>	<b>25</b>
<b>Одиннадцатый класс</b>	<b>27</b>

## *Теоретический тур*

### Девятый класс

#### Задача 9-1

#### **Лишь одна ОВР**

Бесцветный газ **A** при нормальных условиях занимает объем 2,24 л. Данное количество вещества **A** полностью нейтрализуется стехиометрическим количеством водного раствора KOH (*р-ция 1*) с образованием **раствора 1**. При добавлении к полученному **раствору 1** избытка раствора нитрата бария выпадает 19,73 г белого осадка **B** (*р-ция 2*), который в природе встречается в виде минерала витерита, массовая доля бария в нём составляет 69,59 %. При добавлении к такому же объёму **раствора 1** избытка раствора нитрата серебра выпадает осадок массой 52,35 г, представляющий собой смесь двух веществ **C** и **D** (*р-ции 3, 4*).

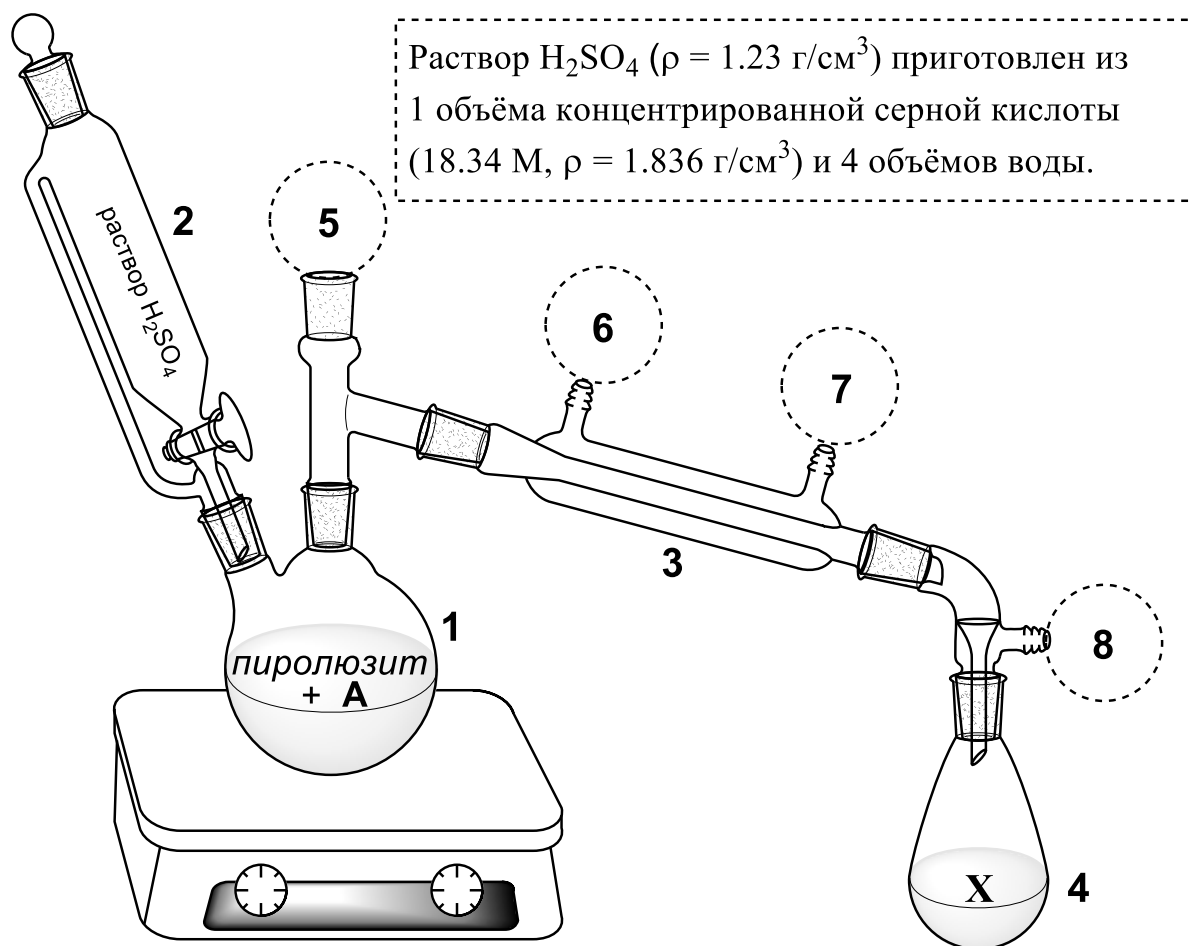
Окисление того же количества **A** (2,24 л при н.у.) простым газообразным веществом **E** приводит к образованию двух газообразных соединений **F** и **G** (*р-ция 5*), причем **F** – ядовитое, а **G** – безвредное. Если полученную смесь нейтрализовать водным раствором KOH (*р-ция 6*) (**F** полностью поглощается, а **G** с раствором щёлочи не взаимодействует), то образуется **раствор 2**, при добавлении к которому избытка раствора нитрата бария, выпадает 37,26 г белого осадка, состоящего из двух веществ **B** и **H** (*р-ции 2, 7*). Если к **раствору 2** вместо нитрата бария добавить избыток раствора нитрата серебра, то выпадает только 27,57 г белого осадка **C** (*р-ция 3*).

#### Вопросы:

- 1) Определите соединения **A** – **H**.
- 2) Приведите названия соединений **A** и **F**.
- 3) Напишите уравнения реакций **1** – **7**.
- 4) Объясните, с чем связана инертность вещества **G** и почему **F** – ядовитое?

### Задача 9-2

Для получения простого вещества **X** Юный химик смешал 500 г раствора безводной натриевой соли **A** (содержание соли в растворе составляет 35 масс. %) и 90 г измельчённого минерала *пиролюзита* в двугорлой колбе **1**. Затем из капельной воронки **2** при нагревании он начал добавлять раствор серной кислоты, при этом реакционная смесь потемнела, а установку начали заполнять тёмно-красные пары **X** (*р-ция 1*). Пары постепенно достигли холодильника **3**, в котором сконденсировались в тёмную жидкость и по каплям начали поступать в охлаждаемую льдом колбу-приёмник **4**. Ниже приведен рисунок установки для получения вещества **X**:



1. На приведённом рисунке не хватает следующих частей: *а*) ловушки с тиосульфатом натрия; *б*) термометра; *в*) входного шланга с проточной водой для охлаждения; *г*) выходного шланга для воды.

Определите, какие из недостающих частей установки соответствует позициям **5 – 8**, заполните таблицу:

	<b>а)</b> Ловушка с $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	<b>б)</b> Термометр	<b>в)</b> Входной шланг для воды	<b>г)</b> Выходной шланг для воды
Позиция				

В тёплой воде **X** растворяется ограниченно, при этом раствор окрашивается в красно-коричневый цвет. При добавлении щёлочи происходит обесцвечивание водного раствора (**р-ция 2**). **X** хорошо растворяется в бензоле  $\text{C}_6\text{H}_6$ , при добавлении небольшого количества металлического железа этот раствор постепенно обесцвечивается (**р-ции 3 и 4**). Один из продуктов **р-ции 4** содержит 45,9 масс. % углерода.

После завершения опыта в ловушке с тиосульфатом образовалась взвесь простого вещества (**р-ция 5**). Юный химик разобрал прибор промыл всю посуду от **X** раствором тиосульфата натрия, в который добавил карбонат натрия (**р-ция 6**).

**2.** Напишите формулу вещества, являющегося основным компонентом минерала *пиролозита*.

**3.** Определите вещества **A** и **X**.

**4.** Напишите уравнения реакций **1 – 6**. Зачем для мытья посуды Юный химик добавил в раствор тиосульфата карбонат натрия?

**5.** Рассчитайте теоретический минимальный объём раствора серной кислоты, необходимый для количественного протекания реакции **1**. При расчётах учтите, что используемый Юным химиком *пиролозит* кроме основного вещества содержит 8 масс. % оксида кремния.

**6.** Опишите, какие правила безопасности соблюдал Юный химик при:

**а)** приготовлении раствора серной кислоты; **б)** проведении синтеза.

### Задача 9-3

Вещество **X** представляет собой белый порошок, хорошо растворимый в воде и легко разлагающийся при нагревании с выделением газа (*р-ция 1*). Действием на 10,0 г вещества **X** избытком горячего раствора вещества



**Y**, дающего белый творожистый осадок с нитратом серебра (*р-ция 2*), получили 5,0 г вещества **Z** в виде белого осадка (*р-ция 3*). Вещество **Z** встречается в природе в виде многочисленных минералов и входит в состав горных пород. Длительным выдерживанием в автоклаве при 55°C 20 г насыщенного при этой температуре раствора **X** с суспензией 3.6 г **Z** получили 7,2 г кристаллического вещества **N** с выходом 84% (*р-ция 4*). Вещество **N** обнаружено в природе в виде редкого минерала. При действии воды кристаллы **N** разрушаются. Так, при внесении 11,9 г **N** в 93,1 г воды выпадает осадок **Z** и образуется раствор массой 100 г. При добавлении к 10 г этого раствора избытка соляной кислоты выделяется 111,8 мл газа (н.у.).

Растворимость вещества **X** при 55°C равна 56,25 г в 100 г воды.

При нагревании твердого **Y** потеря массы в виде газообразных продуктов составляет примерно 49,3%.

#### **Вопросы:**

1. Определите неизвестные вещества **X**, **Y**, **Z** и **N**. Ответ обоснуйте, подтвердите расчетами.
2. Запишите уравнения реакций 1 – 4.

### Задача 9-4

#### ການເຊື່ອມຕໍ່ຂອງສອງອົງປະກອບ

Однажды ранним ясным утром, химик Колбочкин, к большому удивлению, получил посылку от его давнего друга из Лаоса – химика Тигельвонга. В посылке оказались хорошо упакованные образцы веществ

и письмо, в котором учёный подробно описывал новую область своих интересов – изучение бинарных соединений, образуемых элементами X и Y. Среди них наиболее известны вещества A, B, C, образцы которых и были в посылке. Их свойства кратко описаны в таблице, представленной ниже.

Вещество	Название	Агрегатное состояние при н.у.	Особенности
A	ຫມັ່ງ	Газ	Обладает неприятным запахом
B	ສອງ	Жидкость	Используется в качестве топлива
C	ສາມ	Жидкость	Его водные растворы проявляют кислотные свойства

Испытывая большие проблемы со знанием лаосского языка, химик Колбочкин был вынужден самостоятельно идентифицировать каждое из них. Для этого он провёл следующие эксперименты:

- Образец вещества A массой 8,5 мг поглотили с помощью 10 мл 0,200 М раствора соляной кислоты. На титрование избытка кислоты потребовалось 7,5 мл 0,200 М раствора гидроксида калия. Дополнительно известно, что вещество A взаимодействует с соляной кислотой в соотношении 1:1.
- Образец вещества B массой 144,0 мг растворили в 100 мл воды. На титрование аликвоты полученного раствора объёмом 10 мл потребовалось 30 мл 0,030 М раствора иода. Дополнительно известно, что вещество B взаимодействует с иодом в соотношении 1:2.
- Образец вещества C массой 64,5 мг растворили в 100 мл воды. На титрование аликвоты полученного раствора объёмом 10 мл потребовалось 10 мл 0,015 М КОН. Дополнительно известно, что вещество C взаимодействует с гидроксидом калия в соотношении 1:1.

Получив обратную телеграмму с формулами веществ A-C, лаосский учёный Тигельвонг восхитился упорством Колбочкина и предложил ему поучаствовать в расшифровке данных кристаллографического анализа твёрдых соединений D и E, которые были синтезированы путём взаимодействия различных пар из упомянутых выше веществ.

- Вещество **D**, имеющее плотность  $1,419 \text{ г/см}^3$ , кристаллизуется в моноклинной элементарной ячейке со сторонами  $a = 5,641 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,521 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,306 \text{ \AA}$  и углом  $\beta = 93,26^\circ$ , содержащей 4 формульные единицы.
- Вещество **E**, имеющее плотность  $1365 \text{ кг/м}^3$ , кристаллизуется в ромбической элементарной ячейке с длинами сторон  $a = 893,3 \text{ пм}$ ,  $b = 378,2 \text{ пм}$ ,  $c = 865,2 \text{ пм}$ , содержащей 4 формульные единицы.

**Вопросы:**

- 1) Установите формулы веществ **A**, **B** и **C**. **Ответ подтвердите расчётами.**
- 2) Установите состав соединений **D** и **E**. **Ответ подтвердите расчётами.**
- 3) При взаимодействии каких пар из веществ **A**, **B** и **C** могли быть получены соединения **D** и **E**?

**Справочные данные:**

- 1)  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$  – постоянная Авогадро,  $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$ ,  $1 \text{ пм} = 10^{-12} \text{ м}$
- 2) Объём моноклинной элементарной ячейки:  $V = a b c \cdot \sin \beta$   
 Объём ромбической элементарной ячейки:  $V = a b c$

**Задача 9-5**

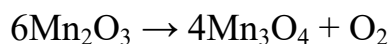
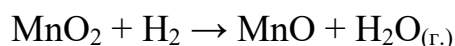
**Оксиды марганца**

Среди встречающихся в природе оксидов марганца и их производные назовём манганозит ( $\text{MnO}$ ), биксбиит ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ), гаусманит ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) и манганит ( $\text{MnO}(\text{OH})$ ). При нагревании они легко превращаются друг в друга за счет разложения, окисления или восстановления. Термохимические данные о подобных реакциях в расчете на 1 моль  $\text{MnO}(\text{OH})$ , приведены в таблице ниже.

Процесс	Энтальпия процесса ( $\Delta_r H$ )
восстановление $\text{MnO}(\text{OH})$ до $\text{MnO}$ водородом (образуется газообразная вода)	$-31,4 \text{ кДж/моль}$
окисление $\text{MnO}(\text{OH})$ до $\text{MnO}_2$ кислородом	$-41,3 \text{ кДж/моль}$
термическое разложение $\text{MnO}(\text{OH})$ с образованием $\text{Mn}_2\text{O}_3$	$-1 \text{ кДж/моль}$
термическое разложение $\text{MnO}(\text{OH})$ с образованием $\text{Mn}_3\text{O}_4$	$+16,2 \text{ кДж/моль}$



1. Рассчитайте энтальпии следующих реакций, используя данные таблицы и энтальпию образования  $\text{H}_2\text{O}_{(г.)}$  ( $-241,8$  кДж/моль).



2. Многие оксиды марганца проявляют окислительные свойства. Проиллюстрируйте это уравнениями реакций растворения гаусманита в горячей концентрированной соляной кислоте и биксбиита – в горячей концентрированной серной кислоте.

Свойства наночастиц довольно сильно отличаются от свойств обычных образцов веществ. Наночастицы имеют большую общую поверхность, поэтому в энтальпии реакций вносит вклад поверхностная энергия, равная энергии, необходимой для образования единицы площади такой поверхности. Например, поверхностная энергия  $\text{MnO}_2$  равна  $2,05$  Дж/м<sup>2</sup>. Значит, у порции наночастиц с общей поверхностью  $100$  м<sup>2</sup> энтальпия отличается от энтальпии такого же по массе обычного образца  $\text{MnO}_2$  на  $205$  Дж.

3. При растворении  $2,288$  г наночастиц  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  в соляной кислоте выделилось на  $255$  Дж меньше теплоты, чем при растворении такой же массы твёрдого  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , не подвергавшегося измельчению. Поверхностная энергия  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  равна  $1,62$  Дж/м<sup>2</sup>. Рассчитайте радиус использованных наночастиц, считая их одинаковыми по размеру и сферическими.

4. Чему равен радиус наночастиц марганца, при сжигании которых на воздухе образуются наночастицы  $\text{MnO}_2$  радиусом  $7$  нм? Считайте, что число атомов марганца в наночастице не изменяется в ходе реакции.

*Полезная информация:*

Объём  $V$  шара и площадь  $S$  его поверхности связаны с радиусом  $r$ :

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 \quad S = 4\pi r^2$$

$$\rho(\text{Mn}_3\text{O}_4) = 4,84 \text{ г/см}^3, \rho(\text{MnO}_2) = 5,06 \text{ г/см}^3, \rho(\text{Mn}) = 7,81 \text{ г/см}^3.$$

## Десятый класс

### Задача 10-1

Неизвестная соль  $X_1$  металла  $X$  растворима в воде, а при электролизе её водного раствора может быть получена хлорная известь (*р-ция 1*). Неизвестная соль  $Y_1$  металла  $Y$  растворима в воде, она окрашивает пламя в жёлтый цвет, водный раствор этой соли окрашивает метилоранж в жёлтый цвет. К раствору  $Y_1$  добавляли по каплям азотную кислоту (*р-ция 2*) до тех пор, пока метилоранж не стал красным. К этому раствору добавили нитрат серебра, наблюдали выпадение жёлтого осадка (*р-ция 3*).

К раствору соли  $Y_1$  по каплям при интенсивном перемешивании прибавили 12,1 мл 40,0%-ного раствора  $X_1$  ( $\rho = 1,396 \text{ г/см}^3$ ) до выпадения белого осадка  $Z$  (*р-ция 4*), массовая доля  $X$  в котором равна 38,03%. Осадок  $Z$  отфильтровали, к фильтрату добавили избыток азотной кислоты и нитрата серебра, масса выпавшего при этом белого творожистого осадка составила 17,45 г. Если образовавшийся осадок  $Z$  не отфильтровать быстро, он постепенно превращается в кристаллический продукт  $M$  (*р-ция 5*), играющий важную роль в организме человека. При прокаливании  $Z$  его масса уменьшается на 1,90% (*р-ция 6*).

#### **Вопросы:**

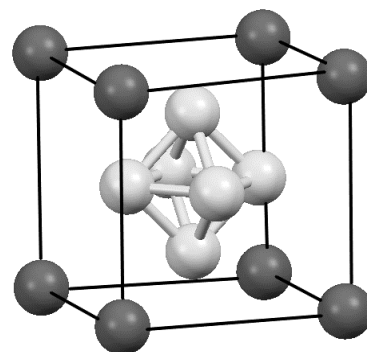
1. Определите металлы  $X$ ,  $Y$  и неизвестные вещества  $X_1$ ,  $Y_1$ ,  $Z$ ,  $M$ , зная, что в состав  $Z$  входит три аниона, а в состав  $M$  только два. Ответ обоснуйте, подтвердите расчетом.
2. Запишите уравнения реакций 1 – 6.
3. Найдите массовые доли всех веществ в растворе, полученном смешением 90 г 6%-ной соляной кислоты и 10 г вещества  $Y_1$ .

### Задача 10-2

Простое вещество  $B$ , образованное элементом  $X$ , может быть получено при нагревании белого аморфного порошка  $A$  с небольшим избытком магния (*р-ция 1*). При этом  $B$  загрязнен веществом  $B$  (*р-ция 2*), содержащим 47,08 %  $X$ . При нагревании  $B$  с металлическим барием высокой чистоты в танталовом сосуде образуется вещество  $G$  (см. рисунок).

Аморфное вещество **Б** растворяется при нагревании в концентрированной азотной кислоте (*р-ция 3*), при упаривании полученного раствора и охлаждении выделяются бесцветные кристаллы **Ж**. При термическом разложении **Ж** на воздухе образуется **А** (*р-ция 4*).

Нагреванием **А** с углем в токе хлора получают бесцветную жидкость **Д**, дымящую во влажном воздухе (*р-ция 5*). Реакцию взаимодействия **Д** с аммиаком при 1000 °С можно использовать для осаждения тонких плёнок вещества **Е** (*р-ция 6*). Вещество **Е** имеет слоистую структуру.



Структура Г

**Вопросы:**

- 1) Определите неизвестный элемент **Х** и вещества **А-Ж**, ответ обоснуйте, подтвердите расчётом, где это необходимо. В уравнение реакции **6** реагенты входят с одинаковыми коэффициентами. Вещество **Е** называют «белый ... », приведите недостающее слово.
- 2) Напишите уравнения реакций **1 – 6**.
- 3) Как можно очистить **Б** от примеси **В**? Запишите уравнение реакции.
- 4) Укажите какие из перечисленных свойств относятся к веществу **Е**: мягкое, твёрдое, легкоплавкое, тугоплавкое, реакционноспособное, инертное, диэлектрик, анизотропный проводник, изотропный проводник.

**Задача 10-3**

В таблице приведены составы газовых смесей бинарных соединений:

Смесь	Компоненты	Массовая доля первого компонента, %	Объёмная доля первого компонента, %	Окраска смеси
<b>I</b>	<b>А + В</b>	26,91	30,00	желтоватая
<b>II</b>	<b>В + С</b>	?	?	бесцветная
<b>III</b>	<b>С + D</b>	91,95	94,74	бесцветная

Все эти смеси при данных температуре и давлении имеют одинаковую плотность. Компоненты смеси образованы двумя элементами **Х** и **У**.

Известно, что молекулы **А-С** четырёхатомные.

Химические свойства соединений **А-D** изучены слабо. Известно, что они

термически нестабильны и достаточно легко разлагаются до простых веществ. При осторожном нагревании разложение идёт не до конца: **A** превращается в **C** (*p-ция 1*), а **D** превращается в **B** (*p-ция 2*). Между тем, **D** можно получить из **B** пропусканием **B** над раскалёнными железными стружками (*p-ция 3*). Смеси данных соединений с водородом взрывоопасны (*p-ции 4-7*). Кроме того, все они в той или иной степени гидролизуются, однако в описании продуктов гидролиза встречаются некоторые противоречия.

**Вопросы:**

- 1) Какова окраска соединений **A-D**?
- 2) Расположите газы **A-D** в порядке возрастания их молярных масс.
- 3) Заполните ячейки с вопросительными знаками в таблице.
- 4) Установите формулы соединений **A-D**.
- 5) Напишите уравнения реакций 1-7.

Указание: все газы в задаче считать идеальными.

**Задача 10-4**

В 2003 году сотрудники Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН в сотрудничестве со своими коллегами из Института катализа в городе Эйнховен (Нидерланды) опубликовали статью, где описан одностадийный способ получения вещества **X**, использующегося при синтезе некоторых красителей, в частности, входящих в состав гуашевых красок.

Суть разработанного процесса заключается во взаимодействии бинарных веществ **A** и **B** в присутствии железосодержащего цеолита Fe-ZSM-5. Химически инертное вещество **A**, как правило, вступает в реакции только в присутствии катализаторов. Соединение **X** же, напротив, легко взаимодействует с различными реагентами. Например, и **A**, и **X** реагируют с бромом, однако **A** – только в присутствии катализатора, а **X** – без катализатора и в водной среде. Соединение **B** (содержит 36,36% кислорода по массе) в малых концентрациях присутствует в атмосфере и способствует образованию озоновых дыр. Вещество **A** сгорает с образованием большого количества сажи.

В таблице ниже приведены некоторые характеристики указанных веществ.

Вещество	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>X</b>
$T_{\text{плавления}}, ^\circ\text{C}$	5,5	-90,9	40,9
$T_{\text{кипения}}, ^\circ\text{C}$	80,1	-88,5	181,8
Дипольный момент, Д	0	0,16	1,40
Растворимость в 100 г $\text{H}_2\text{O}$ , г	0,073	0,15	6,5

В настоящее время известно ещё несколько способов получения **X**. Среди них:

- окисление углеводорода **C** кислородом с последующей обработкой полученного промежуточного соединения серной кислотой; в ходе данного процесса образуется также ацетон в эквимольном соотношении с **X**;
- прокаливание **D** (трёхэлементное, массовая доля хлора равна 31,56%) со щелочами при повышенном давлении с последующей нейтрализацией;
- прокаливание натриевой соли одноосновной кислоты **E** (массовая доля серы в кислоте равна 20,25%) с твёрдым гидроксидом натрия при повышенном давлении.

В лаборатории **X** можно получить из **A** в три стадии. Для этого **A** вначале нагревают со смесью  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (*стадия 1*), полученное вещество **F** выделяют и восстанавливают оловянной стружкой в среде соляной кислоты при нагревании (*стадия 2*). После окончания реакции в растворе остаётся соль **G**, которую обрабатывают нитритом натрия в среде соляной кислоты при нагревании (*стадия 3*). В результате получается вещество **X**. Если стадию **3** проводить при охлаждении, а не при нагревании, продуктом реакции будет соль **H**.

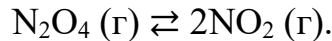
### Вопросы:

1. Расшифруйте вещества **A** – **E** и **X** и приведите их структурные формулы.
2. Приведите структурные формулы продуктов взаимодействия **A** и **X** с бромом. Какое вещество будет образовываться при бромировании **X** большим избытком брома? Приведите пример катализатора, который можно использовать для бромирования вещества **A**.
3. Предложите одностадийные схемы получения веществ **C**, **D** и кислоты **E** из **A**.
4. Напишите уравнение процесса, разработанного в Институте катализа им. Г. К. Борескова СО РАН.
5. Изобразите структурные формулы веществ **F** – **H**.

### Задача 10-5

#### Оксиды азота и равновесия

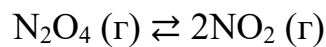
1. Оксид азота  $\text{NO}_2$  находится в равновесии со своим димером:



**Выразите** степень диссоциации ( $\alpha$ ) оксида  $\text{N}_2\text{O}_4$  через общее давление ( $P$ ) в реакторе и константу равновесия этой реакции, выраженную через давления ( $K_p$ ).

Как изменятся константа равновесия и степень диссоциации при увеличении давления? Как изменятся константа равновесия и степень диссоциации при увеличении температуры? Объясните свой ответ в каждом случае.

2. Константа равновесия реакции



при  $25^\circ\text{C}$  равна  $K_p = 0,142$ .

Примечание: При расчёте констант равновесия  $K_p$  давления газов следует выражать в барах ( $1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}$ ).

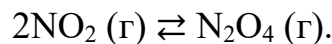
В вакуумированный сосуд объёмом 5 л поместили 4,6 г  $\text{N}_2\text{O}_4$  и выдержали при  $25^\circ\text{C}$  до установления равновесия.

**Рассчитайте** степень диссоциации  $\text{N}_2\text{O}_4$ , состав смеси газов в сосуде (в мольных долях), парциальные давления газов и общее давление (в бар), среднюю молярную массу и плотность смеси. Газы считайте идеальными.

3. Оксид азота  $\text{N}_2\text{O}_3$  в газовой фазе подвергается термической диссоциации по реакции



В свою очередь, образующийся в этой реакции оксид азота  $\text{NO}_2$  димеризуется с образованием  $\text{N}_2\text{O}_4$ :



При температуре  $33^\circ\text{C}$  константа равновесия первой реакции равна  $K_{p1} = 3,0$ .

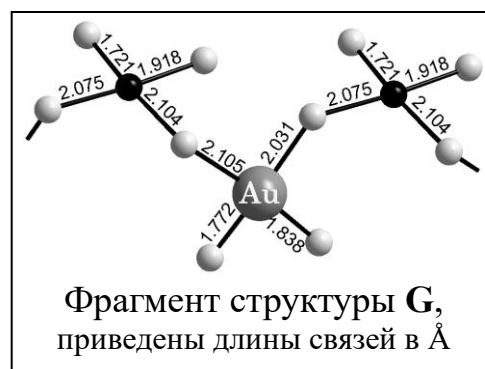
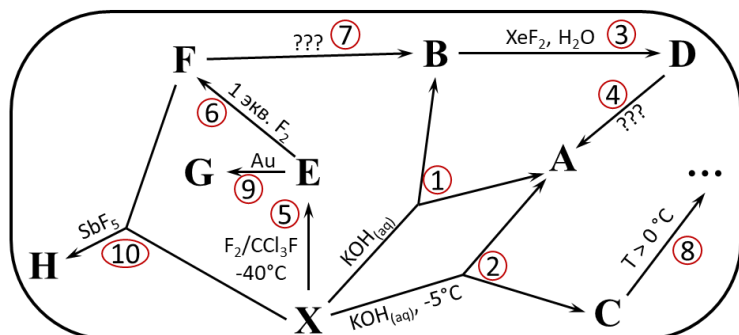
В вакуумированный реактор объёмом 1,25 л поместили 15,7 г чистого оксида  $\text{N}_2\text{O}_3$ , нагрели до  $33^\circ\text{C}$  и дождалась установления равновесия. Равновесное давление  $\text{NO}$  оказалось равно 3,5 бар.

**Рассчитайте** равновесные парциальные давления всех газов (в бар) и общее равновесное давление газов в реакторе, а также константу равновесия второй реакции  $K_{p2}$ . Считайте все газы идеальными.

## Одиннадцатый класс

### Задача 11-1

На изображенной ниже схеме приведены превращения соединений А – Н, содержащих в своем составе элемент X:



**X** – простое вещество, образованное элементом X. При его взаимодействии со щелочью при нагревании образуется смесь веществ **A** и **B** (*р-ция 1*), а если реакцию проводить при пониженной температуре ( $-5^\circ C$ ), то образуется смесь веществ **A** и **C** (*р-ция 2*). Пропускание дифторида ксенона через водный раствор **B** (*р-ция 3*) приводит к образованию вещества **D** с тем же качественным, но иным количественным составом. Вещество **D** в одну стадию можно превратить в вещество **A** (*р-ция 4*). При взаимодействии **X** со фтором в  $CCl_3F$  при  $-40^\circ C$  удается получить вещество **E** (*р-ция 5*), а дальнейшее фторирование 1 эквивалентом  $F_2$  приводит к образованию вещества **F** (*р-ция 6*), причем его масса на 27,76 % больше массы **E**. Вещество **F** можно в одну стадию превратить в вещество **B** (*р-ция 7*). **E** – летучая жидкость соломенного цвета ( $T_{кип.} = 125,8^\circ C$ ), способная растворять золото (*р-ция 9*) с образованием соединения **G** (см. рисунок). Взаимодействие смеси **X** и **F** с избытком  $SbF_5$  (*р-ция 10*) происходит без изменения степени окисления сурьмы и приводит к образованию ярко-красных кристаллов вещества **H** ( $T_{пл} = 85,5^\circ C$ ), содержащего два атома **X** на формульную единицу. Массовая доля **X** в **H** составляет  $\omega(X) = 19,28\%$ , а катион в 4,188 раза легче аниона. Кроме того, известно, что ни один из элементов не входит одновременно в состав катиона и аниона.

### Вопросы:

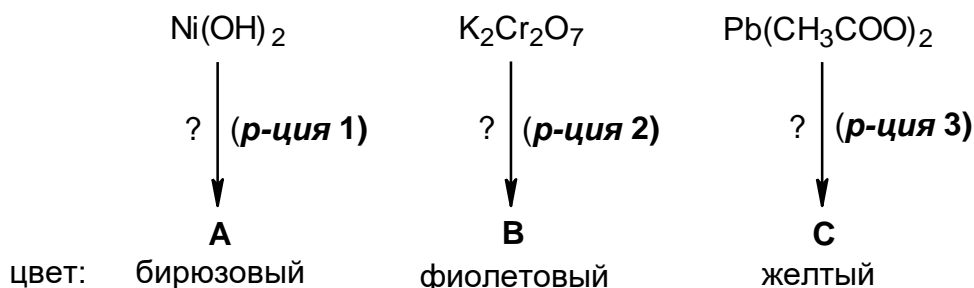
1. Определите неизвестные вещества **X** и **A – H**. Ответ обоснуйте, подтвердите расчетами. Изобразите строение аниона вещества **H**.
2. Напишите уравнения реакций 1–10.

## Задача 11-2

### Цветовая палитра

*«От рождения человеку дается вся палитра красок жизни,  
а уж какие смешивать каждый сам решает.  
Желаю всем сочных, ярких красок!»  
с просторов сети «Интернет»*

Экраны современных смартфонов и телевизоров могут демонстрировать более 10 млн различных цветов и их оттенков. Данные цвета экранов могут быть воссозданы при помощи комбинации трех базовых цветов: красного, зеленого и синего. Вашему вниманию представляются одностадийные получения трех веществ **A**, **B** и **C**:



Цвета соединений **A**, **B** и **C** близки к цветам, которые получаются при попарном смешении красного, зеленого и синего света<sup>1</sup>. Вещества **A**, **B** являются кристаллогидратами, а **C** – бинарное и не содержит кислород. Водный раствор вещества **A** реагирует с аммиачным раствором оксида серебра(I) (*p*-ция 4). Чистая соль **A** содержит 3,24 % водорода и 12,97 % углерода по массе. Вещество **B** является двойной солью, а при взаимодействии 50 г её 2,50 %-го раствора с избытком раствора нитрата бария выпадает белый осадок (*p*-ция 5) массой 1,165 г, не растворимый в кислотах и щелочах.

1. Напишите формулы веществ **A**, **B** и **C**. Состав вещества **B** подтвердите расчётом. Напишите уравнения реакций 1 - 5.

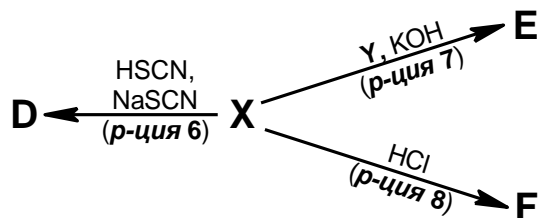
2. Для каждого из веществ **A**, **B** и **C** укажите световую пару (из указанных базовых цветов), при смешении которых на экране телевизора образуется цвет, соответствующий цвету этого вещества.

---

<sup>1</sup> Правила смешения цвета и света отличаются друг от друга!



При смешении же красок на палитре художника тремя чистыми цветами являются синий, желтый и красный. Вам представлена схема получения веществ **D**, **E** и **F**, водные растворы которых имеют близкие к указанным выше цветам.



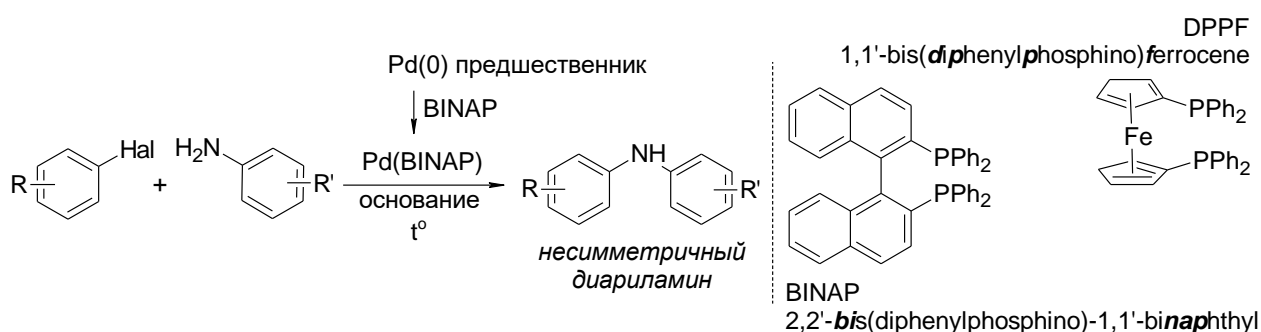
Железосодержащие вещества **X** и **Y** могут реагировать между собой (р-ция 9) с образованием нерастворимого в воде вещества **Z** синего цвета с  $\omega(\text{Fe}) = 45,58\%$ . При этом если из 1,000 г **Y** можно получить 1,327 г **Z**, то из такого же количества **Y** можно получить 1,42 г вещества **E**. Твердое вещество **F** является гексагидратом, его безводный вариант получают взаимодействием простых веществ (р-ция 10). Твердое вещество **D** при стоянии над концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  медленно теряет 9 молекул воды, что соответствует потере 23,51 % по массе.

3. Напишите формулы веществ **D**, **E**, **F**, **X–Z** и уравнения реакций 6 - 10. Какого цвета индивидуальные вещества **D**, **E** и **F**? Молярные массы всех зашифрованных веществ считайте целыми.

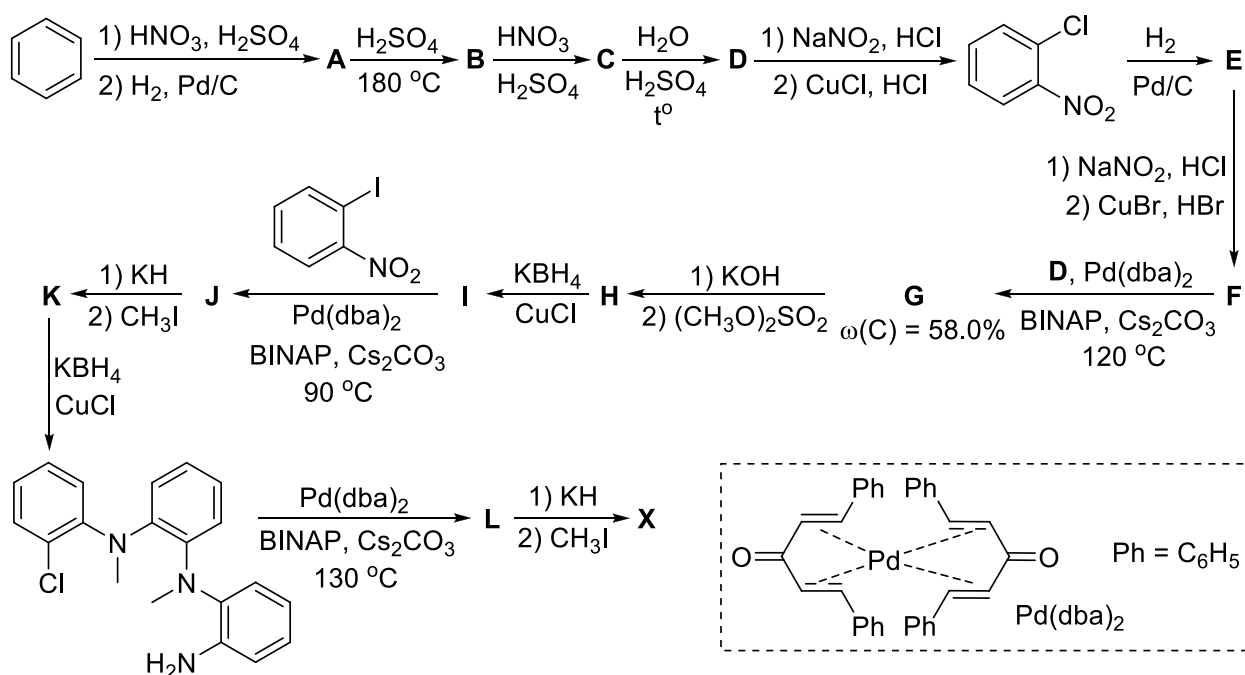
### Задача 11-3

Одним из главных прорывов органической химии 1960-х годов стало использование в синтезе комплексов переходных металлов. Сегодня это направление исследований стало одним из приоритетных, и ни один номер научного журнала по органической химии не обходится без статей данной тематики. Использование переходных металлов в органическом синтезе позволило решить множество ранее нерешаемых задач и получить труднодоступные классическими методами соединения. Объединение двух фрагментов с разнообразной молекулярной сложностью с использованием комплексов переходных металлов получило название «кросс-сочетание» (дословно с англ. *перекрестное объединение*). Современным американским ученым Стивену Бухвальду и Джону Хартвигу удалось решить проблему

введения азотных заместителей в ароматические кольца и синтезировать разнозамещенные диариламины. Ими независимо было найдено, что в качестве катализатора этой реакции может быть использован комплекс Pd(0) со стерически нагруженными бидентатными фосфинами BINAP или DPPF. Активный катализатор обычно образуется непосредственно в реакционной смеси из коммерчески доступного предшественника – комплекса Pd(0) с очень лабильным лигандом (например, дибензилиденацетоном, dba), который легко замещается на бидентатный фосфин.



В 2010 году американские ученые из университета Лойолы в Чикаго и государственного университета Янгстауна, воспользовавшись методом Бухвальда и Хартвига, синтезировали триазациклофан **X**, который может использоваться для селективного распознавания ионов некоторых металлов за счет наличия в структуре трех атомов азота. Для синтеза **X** реакция аминирования была использована 3 раза! Схема синтеза соединения **X** представлена ниже.



**Установите** структуры соединений **A – L** и **X**. Известно, что соединение **X** относится к точечной группе симметрии  $C_{3v}$  (имеет поворотную ось симметрии 3-го порядка и три плоскости симметрии).

#### **Задача 11-4**

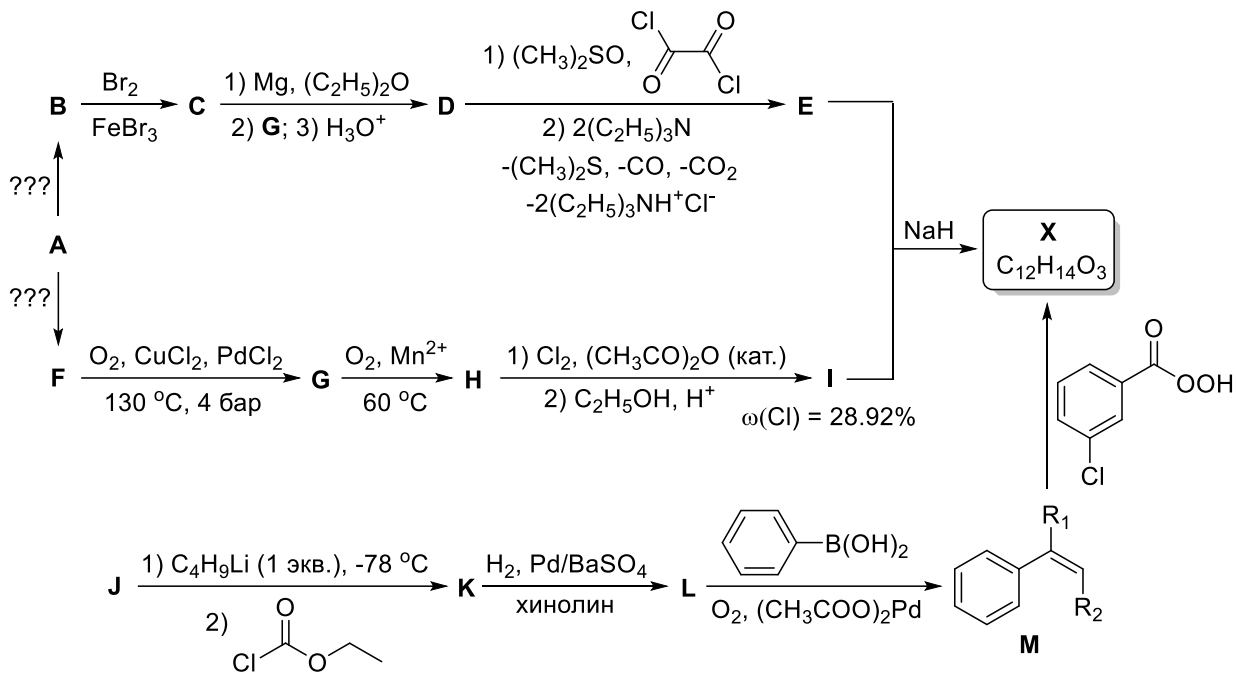
– Дорогая, где сахар?

– В банке из-под кофе с надписью «соль».

В XIX веке было открыто и выделено вещество **X**, которое носит тривиальное название «земляничный альдегид» из-за соответствующего запаха, а также поскольку тогда же по качественным реакциям был определён класс этого соединения. Оно и поныне используется в парфюмерной и пищевой промышленности для придания продуктам запаха земляники. Сейчас для его производства используется реакция веществ **E** и **I**, протекающая под действием гидрида натрия.

**X** можно синтезировать по методам, приведённым на схеме ниже. Оба стартовых вещества на верхней части схемы, **B** и **F**, можно в одну стадию получить из распространённого вещества **A**, которое является газообразным при н.у.

Альтернативный метод синтеза земляничного альдегида на своей ключевой стадии включает реакцию кросс-сочетания с участием **L** и фенилбороновой кислоты, в ходе которой образуется производное стирола **M**. Стартовое вещество **J** является ближайшим гомологом **A**.



Вещества **E** и **G** образуются в мольном соотношении 1 : 1 при мягком озонлизе алкена **Y**, содержащего 90,83 % углерода по массе и имеющего E-конфигурацию двойной связи, и дальнейшей обработке озонида цинковой пылью в уксусной кислоте. Если же обрабатывать полученный озонид водным раствором  $\text{H}_2\text{O}_2$ , то продуктами будут вещества **E** и **H**.

1. Изобразите структурные формулы веществ **A – M**, **X** и **Y** (для **M** обязательно укажите строение заместителей  $\text{R}_1$  и  $\text{R}_2$ ). Предложите условия для проведения реакций **A** → **B** и **A** → **F** (см. обозначения «???»).

2. Земляничный альдегид имеет некое сходство с некоторыми другими веществами – среди них есть вещества с тривиальными названиями кальцинированная сода, серный эфир и карбонильное железо. Приведите формулы каждого из этих соединений (для органических веществ используйте структурные формулы). Почему каждое из них носит именно такое тривиальное название? Причины для каждого из этих веществ приведите отдельно.

Примечание: в расчётах используйте молярные массы с точностью до сотых долей г/моль.

### Задача 11-5

#### Способы поглощения углекислого газа

Многих (но не всех) людей на Земле беспокоит растущее содержание углекислого газа в атмосфере. Чтобы с этим бороться, надо или сокращать эмиссию, или поглощать избыток. Рассмотрим второй способ.

1. Десятки миллиардов тонн  $\text{CO}_2$  ежегодно поглощаются мировым океаном. Концентрация газа в воде прямо пропорциональна его парциальному давлению. В настоящее время мольная доля  $\text{CO}_2$  в атмосфере составляет 400 м. д. (миллионных долей). Как и на сколько изменится рН мирового океана, если эта доля увеличится до 500 м. д.? Считайте, что содержащиеся в морской воде соли не влияют на равновесие диссоциации угольной кислоты.

*Подсказка.* Для ответа на этот вопрос значение константы кислотности не требуется.

2. а) Хорошими адсорбентами углекислого газа служат цеолиты – природные или синтетические алюмосиликаты натрия и кальция. В одном из цеолитов – равное число атомов натрия и алюминия, кальция нет, а содержание диоксида кремния равно 61,7 % по массе. Установите формулу цеолита, если дополнительно известно, что он не содержит воды.

б) Часть ионов натрия в цеолите заместили ионами кальция, при этом масса изменилась на 1,12 %. Увеличилась или уменьшилась масса? Сколько процентов ионов натрия заместилось?

*Указание.* В расчетах используйте целые относительные атомные массы.

3. Зависимость количества адсорбированного газа  $n_{\text{адс}}$  от давления газа  $P$  хорошо описывается уравнением Ленгмюра:

$$n_{\text{адс}} = n_{\text{max}} \frac{KP}{1 + KP},$$

где  $K$  – константа равновесия между веществом в газовой фазе и адсорбированным веществом, а  $n_{\text{max}}$  – предельное количество вещества, которое может поглотить данный адсорбент. Один грамм синтетического цеолита поглощает 2,4 ммоль при давлении 10 кПа и 3,6 ммоль при давлении 30 кПа. Сколько килограммов цеолита минимально необходимо для поглощения 1 кг  $\text{CO}_2$ ?

4. Адсорбция всегда сопровождается выделением теплоты. Как зависят

от температуры свойства цеолита:

- а) скорость адсорбции газа;
- б) количество адсорбированного газа при фиксированном давлении;
- в) предельное количество адсорбированного газа?

Обязательно дайте объяснение в каждом случае, можно кратко. Считайте, что структура цеолита при нагревании не изменяется, а уравнение Ленгмюра справедливо при любых обстоятельствах.

## Экспериментальный тур

### Девятый класс

Для демонстрации экспериментов химик Колбочкин приготовил 5 водных растворов эквимольярных бинарных (двухкомпонентных) смесей веществ из следующего набора:  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ . К сожалению, ночью в результате прорыва трубы с водой все этикетки оказались размыты. Помогите химику Колбочкину восстановить утраченные этикетки, определив составы растворов:

1. Для каждого из веществ укажите, с какими другими веществами данного набора оно может сосуществовать в водном растворе (без выпадения осадка, выделения газа, появления запаха и т.п.).
2. Заполните таблицу, указывая в ней реакцию среды водных растворов каждого из вышеуказанных веществ (кислая/слабокислая/нейтральная/щелочная) и аналитические признаки, сопровождающие их взаимодействие с предлагаемыми реактивами (выпадение осадка ( $\downarrow$ ) / его растворение в избытке реактива ( $\downarrow$  р-ся в изб.) / выделение газа ( $\uparrow$ ) и т.д. Отсутствие признаков взаимодействия обозначьте прочерком):

Реактив	Идентифицируемое вещество						
	$\text{HCl}$	$\text{NaOH}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{ZnCl}_2$	$\text{BaCl}_2$
$\text{HCl}$							
$\text{NaOH}$							помутн.*
$\text{Na}_2\text{SO}_4$							
$\text{BaCl}_2$		помутн.*					
Реакция среды							

\*Помутнение возникает из-за реакции  $\text{BaCl}_2$  с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , присутствующим в  $\text{NaOH}$  из-за поглощения  $\text{CO}_2$  из воздуха.

3. Напишите уравнения реакций идентифицируемых веществ с реактивами, сопровождающихся возникновением аналитических признаков (6 реакций).

4. Используя индикаторную бумагу и предлагаемые реактивы, установите составы бинарных смесей в каждой из выданных Вам пронумерованных пробирок.

*Реактивы:*

0,5 М растворы HCl, NaOH, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, BaCl<sub>2</sub>, универсальная индикаторная бумага, дистиллированная вода.

*Оборудование:*

штатив с пробирками, пипетка Пастера, стакан для промывания пипетки, водяная баня.



## Десятый класс

Химику Колбочкину необходимо провести количественный анализ раствора соляной кислоты методом кислотно-основного титрования. Но злоумышленники испортили анализируемый раствор, добавив в него 2 неизвестных вещества из следующего набора: NaOH, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, ZnCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, NaCl. К счастью, химик смог установить, что за вещества были добавлены, и, несмотря на их присутствие, провести требуемый анализ. Повторите эксперимент Колбочкина:

1. Доведите анализируемый раствор в колбе до метки дистиллированной водой, закройте пробкой и тщательно перемешайте, многократно переворачивая колбу. Пипеткой Пастера отберите в чистые пробирки небольшие объемы анализируемого раствора и с помощью предложенных реактивов идентифицируйте неизвестные компоненты.
2. Запишите уравнения проведенных Вами реакций.
3. Объясните, почему, несмотря на присутствие в растворе соляной кислоты других веществ, ее концентрацию можно установить методом кислотно-основного титрования с индикатором метиловый оранжевый.
4. Используя стандартный раствор NaOH в качестве титранта, определите молярную концентрацию соляной кислоты в анализируемом растворе (после доведения его до метки). Объем аликвоты анализируемого раствора – 10,00 мл. Учтите, что для получения достаточно точного результата титрование следует повторить до достижения 3 результатов, отличающихся не более чем на 0,1 мл. По этим результатам рассчитайте средний объем титранта, *запишите его* в тетрадь и используйте для расчета концентрации кислоты.

*Реактивы:*

0,5 М растворы NaOH, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, BaCl<sub>2</sub>, универсальная или фенолфталеиновая индикаторная бумага, дистиллированная вода, стандартный раствор NaOH, раствор индикатора метиловый оранжевый (область перехода pH 3,1 – 4,4).

*Оборудование:*

штатив с пробирками, пипетка Пастера, водяная баня, стакан с дистиллированной водой для промывания пипетки, штатив для титрования, бюретка, пипетка Мора, резиновая груша или пипетатор, капельница с дистиллированной водой, воронка для бюретки, колба коническая для титрования.

## Одиннадцатый класс

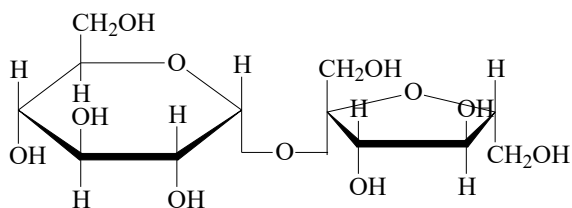
Углеводы – органические вещества, содержащие карбонильную группу и несколько гидроксильных групп. Название класса соединений происходит от словосочетания «гидраты углерода», оно было впервые предложено К. Шмидтом в 1844 году. Появление такого названия связано с тем, что первые из известных науке углеводов описывались брутто-формулой  $C_x(H_2O)_y$ , формально являясь соединениями углерода и воды. Сахара – другое название углеводов: моносахаридов, дисахаридов и олигосахаридов. Углеводы являются неотъемлемым компонентом клеток и тканей всех представителей растительного и животного мира, составляя (по массе) основную часть органического вещества на Земле. Источником углеводов для всех живых организмов является процесс фотосинтеза, осуществляемый растениями.

### Теоретическое задание

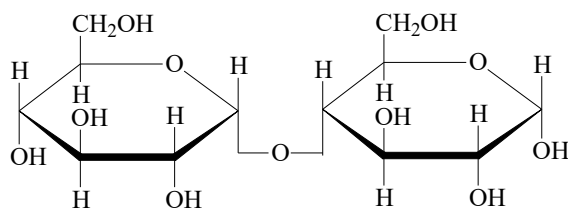
1) Приведите общепринятое название следующих углеводов:

- а) виноградный сахар -
- б) плодовый сахар -
- в) молочный сахар -
- г) обычный пищевой сахар -
- д) солодовый сахар -
- е) тростниковый сахар -
- ж) сахар крови -
- з) декстроза -
- и) левулоза -
- к) микоза –

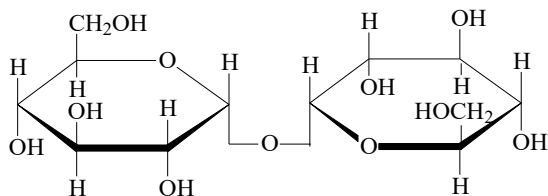
2) Среди четырех приведенных ниже дисахаридов укажите восстанавливающие и невосстанавливающие сахара. Ответ поясните.



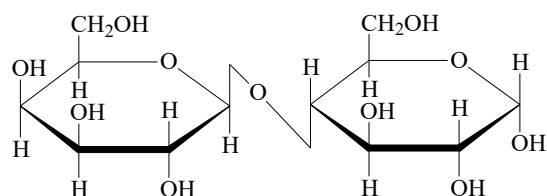
Сахароза



Мальтоза

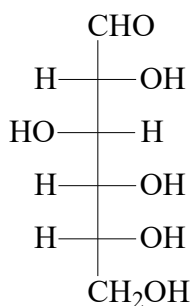


Трегалоза

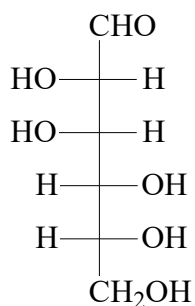


Лактоза

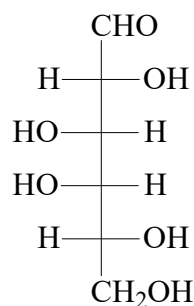
3) Какие из приведенных ниже альдогексоз являются, а какие не являются эписимерами? Эписимерами называются диастереомеры, различающиеся конфигурацией только при одном асимметрическом атоме углерода



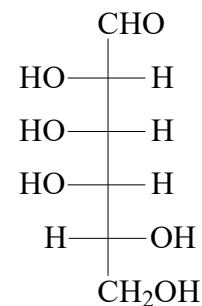
D-глюкоза



D-манноза



D-галактоза



D-талоза

- а) глюкоза и манноза -
- б) глюкоза и галактоза -
- в) глюкоза и талоза -
- г) манноза и галактоза -
- д) манноза и талоза -
- е) галактоза и талоза -

## Практическое задание

В мерной колбе перед Вами находится раствор с неизвестным содержанием глюкозы. Проведите определение этого углевода методом окислительно-восстановительного титрования и вычислите массу ( $g$ ) глюкозы в мерной колбе.

Напишите уравнения всех протекающих в ходе анализа реакций.

### *Реактивы:*

$\text{CuSO}_4$  (0,04 М), тартрат калия,  $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  (0,5 М подщелоченный раствор), KI (5%-ный раствор),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 М),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (0,0500 М стандартный раствор), крахмал (1%-ый раствор).

### *Оборудование:*

мерная колба с раствором глюкозы, пробка для мерной колбы, пипетка Мора на 10,00 мл, резиновая груша или пипетатор, капельница с дистиллированной водой, маркированная колба для титрования – 3 шт, бюретка на 25 мл с раствором  $\text{CuSO}_4$ , мерный цилиндр на 10 мл для раствора  $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ , мерный цилиндр на 25–50 мл для раствора KI, мерный цилиндр на 10–25 мл для раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , бюретка на 25 мл, электроплитка, резиновые напальчники, капельница с раствором крахмала.

### *Методика определения*

Анализируемый раствор в мерной колбе емкостью 100,0 мл разбавляют до метки водой. Пипеткой Мора отбирают 10,00 мл раствора в колбу для титрования, из бюретки добавляют 10,00 мл раствора сульфата меди, мерным цилиндром 3 мл подщелоченного раствора тартрата калия и перемешивают. Образовавшийся темно-синий раствор (*реакция 1*) нагревают на плитке или горелке и кипятят 2–3 мин. При этом выделяется желтый осадок, переходящий в красный (*реакция 2*). Раствор хорошо охлаждают под струей воды, добавляют мерным цилиндром 20 мл раствора иодида калия и 10 мл серной кислоты (*реакция 3*). Немедленно титруют желтоватую суспензию раствором тиосульфата натрия до бледно-желтой окраски (*реакция 4*). Вводят 3–5 капель раствора крахмала и продолжают титровать при перемешивании до

исчезновения синей окраски). Титрование повторяют до достижения трех результатов, отличающихся не более чем на 0,1 мл.

Аналогично проводят контрольный опыт. Для этого из бюретки в колбу для титрования добавляют 10,00 мл раствора сульфата меди, мерным цилиндром приливают 3 мл раствора тартрата калия, 20 мл раствора KI и 10 мл  $H_2SO_4$ ; полученный раствор титруют раствором тиосульфата до бледно-желтой окраски, затем вводят 3–5 капель раствора крахмала и дотитровывают до исчезновения синей окраски). Титрование повторяют до достижения трех результатов, отличающихся не более чем на 0,1 мл.

#### *Расчет содержания глюкозы*

Массу глюкозы в выданном растворе ( $g$ ) вычисляют по формуле:

$$m = \frac{(V_2 - V_1)cMV_k}{2V_a \cdot 1000}$$

где  $V_a$  – объем аликвоты (объем пипетки), 10 мл;  $V_1$  – объем тиосульфата, пошедшего на титрование пробы с глюкозой, мл;  $V_2$  – объем тиосульфата в контрольном опыте, мл;  $c$  – молярная концентрация тиосульфата, М;  $M$  – молярная масса глюкозы, 180,0 г/моль;  $V_k$  – объем мерной колбы, из которой отбирали аликвоту, 100 мл.