

Республиканская олимпиада по химии 2021

РЕШЕНИЕ

**Областной этап
I-тур**

10 класс

Областной этап республиканской олимпиады по химии 2021
Комплект заданий I-тура для 10 класса

1																	18
1 H 1.008	2											13	14	15	16	17	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

Областной этап республиканской олимпиады по химии 2021
Комплект заданий I-тура для 10 класса

РАСТВОРИМОСТЬ НЕКОТОРЫХ ВЕЩЕСТВ В ВОДЕ (при t=25°C) И ИХ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ИЛИ ФОРМУЛЬНЫЕ МАССЫ																												
РАСТВОРИМОСТЬ		КАТИОНЫ																										
АНИОНЫ		H ⁺	NH ₄ ⁺	Li ⁺	Rb ⁺	K ⁺	Ba ²⁺	Sr ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Be ²⁺	Al ³⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Cr ²⁺	Cr ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Cd ²⁺	Co ²⁺	Co ³⁺	Ni ²⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺
ОН ⁻	ГИДРОКСИД-	18	35	24	102	56	171	122	74	40	58	43	78	89	99	86	103	90	107	146	93	110	93	153	241	98	125	235
F ⁻	ФТОРИД-	20	37	26	104	58	175	126	78	42	62	47	84	93	103	90	109	94	113	150	97	116	97	157	245	102	127	238
Cl ⁻	ХЛОРИД-	36,5	53,5	42,5	121	74,5	208	159	111	58,5	95	80	133	126	136	123	158	127	162	183	130	165	130	190	278	134	143	272
Br ⁻	БРОМИД-	81	98	87	165	119	297	247	200	103	184	169	267	215	225	212	292	216	296	272	219	299	219	279	367	223	188	360
I ⁻	ИОДИД-	128	145	134	212	166	391	341	294	150	278	263	408	309	319	306	433	310	?	366	313	440	313	373	461	317	235	454
S ²⁻	СУЛЬФИД-	34	68	46	203	110	169	120	72	78	56	41	150	87	97	84	200	88	208	144	91	214	91	151	239	96	248	233
SO ₄ ²⁻	СУЛЬФАТ-	98	132	110	267	174	233	184	136	142	120	105	342	151	161	148	392	152	400	208	155	406	155	215	303	160	312	297
HSO ₄ ⁻	ГИДРОСУЛЬФАТ-	98	115	104	182	136	?	282	?	120	?	?	?	249	259	?	?	?	?	?	?	?	?	?	401	?	205	?
SO ₃ ²⁻	СУЛЬФИТ-	82	116	94	251	158	217	168	120	126	104	89	294	135	145	?	344	136	?	192	139	?	139	199	287	144	296	281
ClO ₄ ⁻	ПЕРХЛОРАТ-	100	117	106	185	138	336	287	239	122	223	208	325	254	264	251	350	255	354	311	258	357	258	?	406	262	207	400
ClO ₃ ⁻	ХЛОРАТ-	84	101	90	169	122	304	255	207	106	191	176	277	222	232	?	302	?	?	279	226	?	226	?	374	230	191	368
NO ₃ ⁻	НИТРАТ-	63	80	69	147	101	261	212	164	85	148	133	213	179	189	?	238	180	242	236	183	245	183	243	331	188	170	325
NO ₂ ⁻	НИТРИТ-	47	64	53	131	85	229	180	132	69	116	101	?	147	157	?	?	?	?	?	151	?	151	?	299	156	154	293
PO ₄ ³⁻	(ОРТО)ФОСФАТ-	98	149	116	351	212	602	453	310	164	263	217	122	355	386	346	147	357	151	527	367	?	366	546	812	381	419	792
HPO ₄ ²⁻	ГИДРОФОСФАТ-	98	132	?	267	174	233	184	136	142	120	105	342	151	161	?	392	152	?	?	155	?	?	215	303	160	312	297
H ₂ PO ₄ ⁻	ДИГИДРОФОСФАТ-	98	115	104	182	136	331	282	234	120	218	203	318	249	259	?	?	250	?	306	?	?	?	313	401	?	205	395
CH ₃ COO ⁻	АЦЕТАТ-	60	77	66	144	98	255	206	158	82	142	127	204	173	183	170	229	174	233	230	177	236	177	237	325	182	167	319
Cr ₂ O ₇ ²⁻	ДИХРОМАТ-	218	252	230	387	294	353	304	256	262	240	225	?	?	335	?	?	272	760	?	?	?	?	335	423	280	432	417
CrO ₄ ²⁻	ХРОМАТ-	118	152	130	287	194	253	204	156	162	140	125	?	171	181	?	?	?	460	228	175	?	175	235	323	180	332	317
MnO ₄ ⁻	ПЕРМАНГАНАТ-	120	137	126	204	158	375	326	278	142	262	247	384	?	303	?	?	?	?	350	?	?	297	?	?	?	227	?
CO ₃ ²⁻	КАРБОНАТ-	62	96	74	231	138	197	148	100	106	84	69	?	115	125	112	284	116	292	172	119	298	119	179	267	124	276	261
HCO ₃ ⁻	ГИДРОКАРБОНАТ-	62	79	68	146	100	259	210	162	84	146	?	?	?	187	174	235	178	?	234	?	?	181	?	329	?	169	?
SiO ₃ ²⁻	(МЕТА)СИЛИКАТ-	78	?	90	247	154	213	164	116	122	100	85	282	131	141	?	332	132	340	189	?	?	?	195	283	140	292	277

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАССЫ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ										РАСТВОРЯЕТСЯ (>1 г на 100 г воды)		НЕ РАСТВОРЯЕТСЯ (< 0,1 г на 100 г воды)		249		НЕТ ДАННЫХ О РАСТВОРИМОСТИ		
РАДИКАЛЫ		ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ								МАЛО РАСТВОРЯЕТСЯ (от 0,1 г до 1 г на 100 г воды)		РАЗЛАГАЕТСЯ В ВОДЕ		?		НЕТ ДАННЫХ О СУЩЕСТВОВАНИИ ВЕЩЕСТВА		
		-H	-Cl	-Br	-OH	-NO ₂	-NH ₂	-CHO	-COOH	-C ₆ H ₅								
CH ₃ -	МЕТИЛ-	16	50	95	32	61	31	44	60	92								
C ₂ H ₅ -	ЭТИЛ-	30	65	109	46	75	45	58	74	106								
C ₃ H ₇ -	ПРОПИЛ-	44	79	123	60	89	59	72	88	120								
C ₄ H ₉ -	БУТИЛ-	58	93	137	74	103	73	86	102	134								
CH ₂ =CH-	ВИНИЛ-	28	63	107	-	73	43	56	72	104								
C ₆ H ₅ -	ФЕНИЛ-	78	113	157	94	123	93	106	122	154								
CH ₃ CO-	АЦЕТИЛ-	44	78	123	60	89	59	72	88	120								

РЯД ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ ЭЛЕМЕНТОВ																																	
Эл.-ты	Cs	K	Ba	Sr	Na	Ca	Li	Mg	Cd	Ag	Zn	Cu	Be	Hg	Al	Pb	Sn	Au	Si	B	As	P	H	Cr	S	Mn	C	I	Br	N	Cl	O	F
χ	0,63	0,69	0,72	0,80	0,82	0,86	0,86	1,08	1,22	1,28	1,29	1,29	1,31	1,35	1,43	1,57	1,63	1,66	1,82	1,86	1,92	1,98	2,07	2,27	2,41	2,45	2,50	2,58	2,60	2,82	2,86	3,91	4,29
E _c	46	48	0	0	53	0	60	0	0	126	0	119	0	0	43	35	107	223	134	27	78	72	73	64	200	0	122	295	325	0	349	141	328

χ – ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ по А.С.ПОВАРЕННЫХ (ДЛЯ УГЛЕРОДА χ=2,5)
E_c – СРОДСТВО К ЭЛЕКТРОНУ, в кДж/МОЛЬ

Составитель – Г.П. Лапаев; 129041, Москва, Проспект мира, д.68
© Составление, дизайн – ООО "Каллиграф", 2002
Г.П. Лапаев, 1997
Подл. в печать 02.09.2002. Печать офс. Зак. 542
Компьютерный набор – Р.Р. Файзулин
Тип. "Р-Мастер".
Изд. 2", испр. и доп.

Задача 1 (5 баллов)

Смешали 250 мл 21.82 %-ного раствора гидроксида натрия ($\rho = 1,10$ г/мл) и 200 мл 40.2 %-ного раствора хлорной кислоты ($\rho = 1,11$ г/мл). К полученному раствору добавили 250 г воды.

1. Вычислите количество вещества гидроксида натрия в исходном растворе. (1 балл)

$$m(\text{NaOH})_{\text{раствора}} = 250 * 1.1 = 275 \text{ г (0.25 балла)}$$

$$m(\text{NaOH}) = 275 * 0.2182 = 60 \text{ г (0.25 балла)}$$

$$n(\text{NaOH}) = 60 / 40 = 1.5 \text{ моль (0.5 балла)}$$

2. Определите количество вещества хлорной кислоты в исходном растворе. (1 балл)

$$m(\text{HClO}_4)_{\text{раствора}} = 200 * 1.11 = 222 \text{ г (0.25 балла)}$$

$$m(\text{HClO}_4) = 222 * 0.402 = 89.244 \text{ г (0.25 балла)}$$

$$n(\text{HClO}_4) = 89.244 / 100.5 = 0.888 \text{ моль (0.5 балла)}$$

3. Рассчитайте массовую долю перхлората натрия в конечном растворе. (3 балла)



NaOH в избытке, поэтому продукт реакции считаем по кислоте.

$$n(\text{NaClO}_4) = n(\text{HClO}_4) = 0.888 \text{ моль (0.25 балла)}$$

$$m(\text{NaClO}_4) = 0.888 * 122.5 = 108.78 \text{ г (0.5 балла)}$$

$$\text{масса конечного раствора} = m(\text{NaOH})_{\text{р-ра}} + m(\text{HClO}_4) + m(\text{H}_2\text{O})$$

$$m(\text{кон. р-ра}) = 275 + 222 + 250 = 747 \text{ г (0.5 балла)}$$

$$\omega(\text{NaClO}_4) = m(\text{NaClO}_4) / m(\text{кон. р-ра}) * 100\%;$$

$$\omega(\text{NaClO}_4) = 108.78 / 747 * 100 = 14.56 \% \text{ (1 балл)}$$

Задача 2

А) В процессе электролиза на электродах происходят так называемые полуреакции. Обычно на катоде происходит полуреакция с участием катиона более пассивного металла, а на аноде происходит полуреакция с участием аниона, содержащего меньшее число атомов кислорода. В этой части мы рассмотрим обычный электролиз раствора сульфата меди.

250г 12,8%-ного раствора сульфата меди подвергали электролизу до тех пор, пока на катоде не начал выделяться газ.

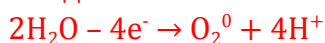
а.1) Рассчитайте количество выделившихся на электродах веществ. (1.5 балла)

Электролиз завершился, когда только начал выделяться газ, то есть когда вся медь выделилась из раствора. Полуреакции электролиза будут выглядеть следующим образом:

Катод:



Анод:



Общая реакция электролиза в данном случае будет выглядеть следующим образом:



$$n(\text{Cu}) = n(\text{CuSO}_4) = (250 \cdot 0.128) / 160 = 0.2 \text{ моль} \quad (0.5 \text{ балла})$$

$$n(\text{O}_2) = n(\text{Cu}) / 2 = 0.1 \text{ моль} \quad (0.5 \text{ балла})$$

а.2) Найдите конечную массу раствора. (1 балл)

$$\text{Масса раствора: } m = 250 - 0.2 \cdot 64 - 0.1 \cdot 32 = 234\text{г} \quad (1 \text{ балл})$$

а.3) Рассчитайте массовые доли веществ в растворе после электролиза. (1 балл)

$$\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{0.2 \cdot 98}{234} = 0.0838 \quad (8.38\%) \quad (1 \text{ балл})$$

Б) В основном галогениды серебра являются нерастворимыми солями. Но есть один галогенид серебра, который все-таки растворим в воде. Это, конечно же, фторид серебра. Оказалось, что фторид серебра отличается от других галогенидов серебра не только своей растворимостью, но и поведением в растворе при пропускании через раствор электрического тока. В этой части задачи вам предлагается решить, что же все-таки происходит при электролизе раствора фторида серебра.

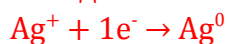
Областной этап республиканской олимпиады по химии 2021
Комплект заданий I-тура для 10 класса

Через 200г 6,35%-ного раствора фторида серебра проводили ток до тех пор, пока на аноде не выделилось 4,48л газа (н.у.).

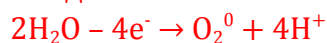
в.1) Какой газ выделяется на аноде? Рассчитайте его количество. (1 балл)

Фторид-ион не будет участвовать в процессе электролиза, соответственно, полуреакции будут выглядеть следующим образом:

Катод:



Анод:



А общая реакция электролиза в данном случае будет выглядеть следующим образом:



Выходит, что на аноде будет выделяться газ кислород:

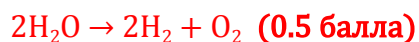
$$n(\text{O}_2) = 4.48/22.4 = 0.2 \text{ моль. } (0.5 \text{ балла})$$

в.2) Найдите массу раствора после электролиза. (1.5 балла)

Посчитаем, хватит ли фторида серебра на данную реакцию:

$$n(\text{AgF}) = (200 \cdot 0.0635)/127 = 0.1 \text{ моль}$$

Очевидно, что соли нам не хватит и она закончится, после чего электролиз продолжается по следующей реакции:



0,025 моль кислорода выделится по первой реакции, то есть по второй у нас получится 0,175 моль кислорода или 0,35 моль водорода.

Поэтому масса конечного раствора должна равняться

$$200 - 0,2 \cdot 32 \text{ (кислород)} - 0,1 \cdot 108 \text{ (серебро)} - 0,35 \cdot 2 \text{ (водород)} = 182,1\text{г}$$

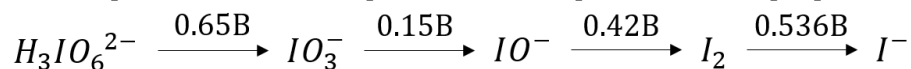
(1 балл)

в.3) Рассчитайте массовые доли веществ в растворе после электролиза. (1 балл)

$$\omega(\text{HF}) = \frac{0.1 \cdot 20}{182.1} = 0.011 \text{ (1.1\%)} \quad (1 \text{ балл})$$

Задача 3

Ниже представлена диаграмма Латимера для иода при pH=14:



1. Напишите уравнение полуреакции перехода IO^- в I^- и рассчитайте ее стандартный потенциал. (2 балла)

Общая формула, применимая к диаграммам Латимера:

$$E_x = \frac{E_1 \cdot n_1 + E_2 \cdot n_2 + E_3 \cdot n_3 + \dots}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots},$$

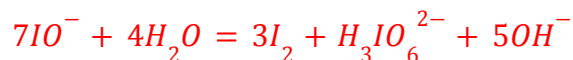
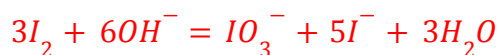
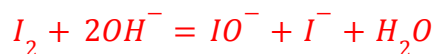
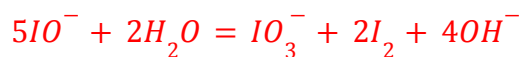
где E_1, E_2, E_3 – потенциалы переходов одной формы в другую, а n_1, n_2, n_3 – количество электронов, задействованных в этих переходах. Так как среда щелочная, то уравнение полуреакции будет выглядеть следующим образом:



$$E(IO^- / I^-) = \frac{E(IO^- / I_2) \cdot 1 + E(I_2 / I^-) \cdot 1}{2} = 0.478 \text{ В} \quad (1 \text{ балл})$$

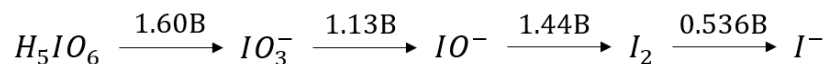
2. Напишите уравнения двух реакций диспропорционирования, возможных при этих условиях. (3 балла)

Чтобы реакция диспропорционирования была термодинамически разрешена, необходимо, чтобы потенциал суммарной реакции был положительным. Грубо говоря, разница потенциала справа (восстановление) и слева (окисление) от какой-либо формы должна быть больше 0. Для данной диаграммы Латимера возможны следующие реакции диспропорционирования:



2 уравнения реакций – 1.5*2 = 3 балла

Дана диаграмма Латимера для иода при pH=0:

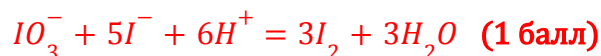


3. Рассчитайте потенциал перехода IO_3^- в I_2 (1 балл)

Аналогично с пунктом 1:

$$E^0(IO_3^-/I_2) = \frac{1.13 \cdot 4 + 1.44 \cdot 1}{5} = 1.192V \text{ (1 балл)}$$

4. Допишите и уравняйте реакцию $IO_3^- + I^- + H^+ = \dots$. Для этой реакции вычислите E^0 , ΔG^0 и константу равновесия (4 балла)



$$E^0 = E^0(IO_3^-/I_2) - E^0(I_2/I^-) = 1.192 - 0.536 = 0.656V \text{ (1 балл)}$$

$$\Delta G^0 = -nFE^0 = -5 \cdot 96485 \cdot 0.656 = -316.47 \text{ кДж/моль (1 балл)}$$

$$\ln K = -\frac{\Delta G^0}{RT} = 127.73$$

$$K = e^{127.73} = 2.98 \cdot 10^{55} \text{ (1 балл)}$$

Задача 4 (10 баллов)

Принято считать, что соли, образованные элементами одной группы периодической системы, хорошо растворимы в воде, но в каждом правиле есть исключения. Одним из таких исключений является соль **A** (содержит 26.75% металла **X** по массе), которую можно получить тремя способами:

- Взаимодействием 2.81 г соли **B** с кислотой **C** (реакция 1), при этом выделяется газ, при пропускании которого через избыток раствора гидроксида кальция выделяется 3.8 г белого осадка.
- Реакцией обмена между соединениями **D** ($\omega(X) = 16.35\%$) и **E** (реакция 2). В ходе данной реакции из 1.426 г **E** получается 1.000 г **A**.
- Реакцией нейтрализации между кислотой **C** и основанием **F** (реакция 3)

1. Установите элемент **X**. Как называется группа элементов, к которой он относится? Ответ подтвердите расчетом. Для расчетов берите точные атомные массы элементов. (1.5 балла)

В первом способе получения **A** выделившимся газом, дающим белый осадок с гидроксидом кальция, скорее всего является углекислый газ, тогда **B** может быть

Областной этап республиканской олимпиады по химии 2021
Комплект заданий I-тура для 10 класса

карбонатом неизвестного металла X. Рассмотрим случай, когда X – одновалентный металл, тогда формула A – X_2CO_3 .

$$n(X_2CO_3) = n(C) = n(CaCO_3) = \frac{3.8 \text{ г}}{100 \text{ г/моль}} = 0.038 \text{ моль (0.25 балла)}$$

$$M(X_2CO_3) = \frac{m}{n} = \frac{2.81 \text{ г}}{0.038 \text{ моль}} = 73.94 \text{ г/моль (0.25 балла)}$$

Рассчитанная молярная масса соответствует карбонату лития, значит X – Li. (0.5 балла)

Литий принадлежит к группе щелочных металлов. (0.5 балла)

2. Расшифруйте соединения **A-F**, подтвердив ответ расчетами. Напишите уравнения реакций 1-3. (4.5 балла)



Рассмотрим простейший случай, когда A является бинарным соединением с формулой LiЭ, где Э – второй неизвестный элемент.

$$M(Э) = \frac{6.94}{0.2675} - 6.94 = 19 \text{ г/моль}$$

Данная молярная масса соответствует фтору, значит A – LiF. Тогда C – HF, F – LiOH.

Повторив аналогичный расчет через массовую долю, можно установить, что D – LiCl. Осталось установить только формулу неизвестного фторида E:

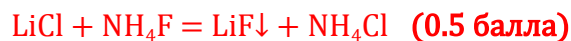
$$n(\text{фтора}) = n(A) = \frac{1.000}{25.94} = 0.03855 \text{ моль}$$

Вновь рассмотрим простейший случай одновалентного фторида, тогда молярная масса катиона равна:

$$M = \frac{1.426 \text{ г}}{0.03855 \text{ моль}} - 19 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 18 \text{ г/моль}$$

Такая молярная масса соответствует катиону аммония, тогда E – NH_4F .

(A-F по 0.5 балла за каждое вещество, общий 3 балла)



3. Рассчитайте растворимость соли **X** в воде в г/л, если ее произведение растворимости равно $1.84 \cdot 10^{-3}$. (1.5 балла)

$$K_{sp} = [Li^+][F^-] = s^2 = 1.84 \cdot 10^{-3}$$

$$s = 0.0429 \text{ моль/л} = 1.113 \text{ г/л}$$

(Расчет растворимости в моль/л – 0.75 балла)

Перевод в г/л – 0.75 балла)

Слаборастворимая соль **I**, образованная элементом **Z**, расположенном в той же группе, что и **X**, может быть получена смешиванием при охлаждении растворов соли **J** и натриевой соли **K** (реакция 4). Если 7.77 г **I** прокалить при 450 °С, то получится 5.08 г **J** и газ с плотностью по гелию, равной 8 (реакция 5).

4. Установите формулы веществ **I-K**, если известно, что **J** дает белый осадок при реакции с нитратом серебра. Напишите уравнения реакций 4-5. (2.5 балла)

(плотность по гелию 8)

$$\text{Молярная масса} = 8 \cdot 4 = 32 \text{ г/моль}$$

соответствует нескольким газам, наиболее вероятный из которых – это кислород. Белый осадок с нитратом серебра дают хлориды, значит **J** – хлорид металла **Z**, а **I** – соль металла **Z** и оксокислоты хлора с общей формулой $ZClO_n$.



$$\frac{m(ZClO_n)}{m(ZCl)} = \frac{M(Z)+35.5+16n}{M(Z)+35.5} = \frac{7.77}{5.08} = 1.53$$

Такое равенство соответствует только одному щелочному металлу – рубидию, $n = 4$. Значит **I** – $RbClO_4$, **J** – $RbCl$, **K** – $NaClO_4$

(I-K по 0.5 балла за каждое вещество, общий 1.5 балла)



Задача 5 (10 баллов)

Скорость большинства химических реакций зависит от температуры. Одно из самых старых и известных эмпирических правил, описывающих зависимость скорости реакции от температуры – Правило Вант-Гоффа:

$$\frac{v(T_2)}{v(T_1)} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

Где γ – температурный коэффициент реакции.

Областной этап республиканской олимпиады по химии 2021
Комплект заданий I-тура для 10 класса

1. При повышении температуры на 20°C, время протекания некоторой реакции сократилось с 160 минут до 40 минут. Найдите температурный коэффициент. (1 балл)

Заметим, что время протекания реакции обратно пропорционально скорости реакции. Таким образом, можно переписать правило Вант-Гоффа в следующей форме:

$$\frac{t(T_1)}{t(T_2)} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

Таким образом,

$$4 = \gamma^2$$

Или $\gamma = 2$. (2 балла за ответ с вычислением. 0 баллов за ответ без расчета)

Однако, правило Вант-Гоффа эмпирическое и не имеет под собой никакого теоретического обоснования. В сравнении можно привести уравнение Аррениуса, которое тоже имеет полу-эмпирический характер, но в последствии было подтверждено теорией активных столкновений. Уравнение Аррениуса имеет форму:

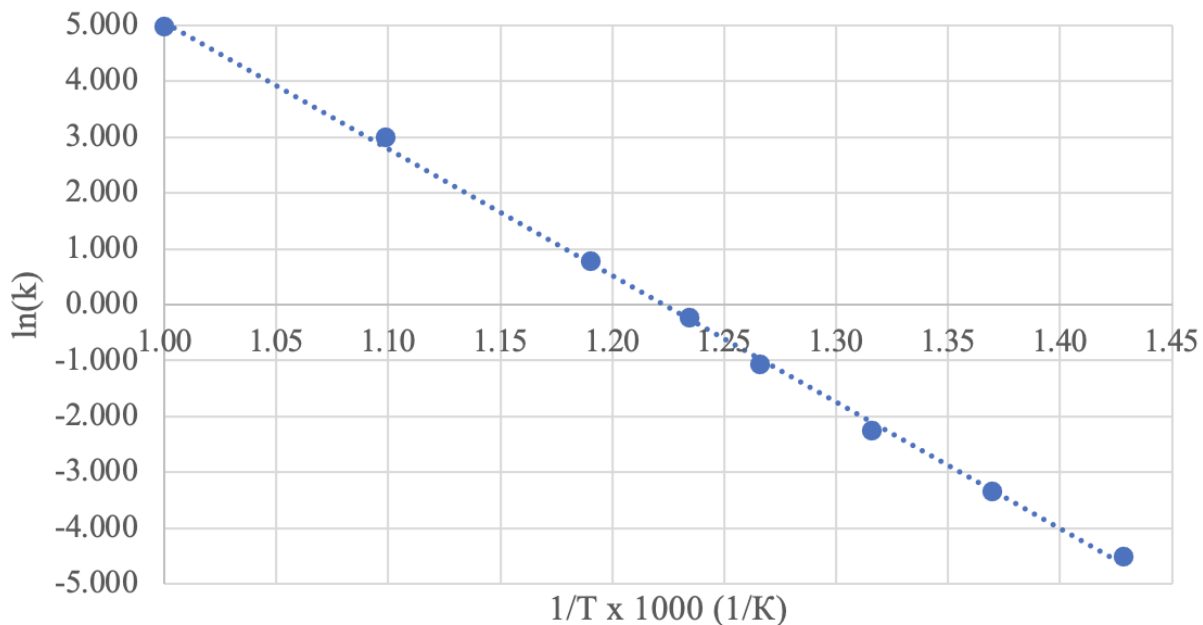
$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Где A – предэкспоненциальный или частотный фактор, а T – температура в Кельвинах. Примечание: $T(K) = T(^{\circ}C) + 273$.

2. Скорость реакции разложения ацетальдегида была измерена в диапазоне от 427 до 727°C и представлена в виде линейной зависимости $\ln \ln(k)$ от $1/T$. Определите энергию активации и предэкспоненциальный фактор (4 балла).

Температура (°C)	427	457	487	517	537	567	637	727
Константа скорости (моль ⁻¹ л с ⁻¹)	0.011	0.035	0.105	0.343	0.789	2.17	20.0	145

ln(k) vs 1/T



По графику определяем точку пересечения и наклон, из которых можем найти предэкспоненциальный фактор и энергию активации соответственно.

$$-\frac{E_a}{R \cdot 1000} = \text{наклон}$$

$$E_a = -\text{наклон} \cdot 1000R = 22.651 \cdot 1000 \cdot 8.314 = 188.3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\ln(A) = \text{точка пересечения}$$

$$A = e^{\text{точка пересечения}} = e^{27.7} = 1.1 \cdot 10^{12}$$

1 балл за построение графика, 0.5 балла за подпись осей с указанием единиц измерения, 0.5 балла за построение прямой. По 1 баллу за определение энергии активации и предэкспоненциального фактора. Всего 4 балла.

Однако, скорость некоторых реакций не зависит от температуры. Эти реакции называются фотохимическими. Их скорость пропорциональна количеству поглощенного света, которое можно описать законом Ламберта-Бера:

$$I = I_0 \cdot (1 - e^{-kcl})$$

Где I_0 – интенсивность (энергия в единицу времени) падающего света, I – интенсивность поглощенного света, k – коэффициент поглощения, l – толщина поглощающего слоя, c – молярная концентрация вещества.

3. Раствор с концентрацией красителя $c = 4 \cdot 10^{-6} \text{ М}$ имеет коэффициент поглощения $k = 1.5 \cdot 10^5 \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Какая доля света поглотится раствором при оптической длине пути 5 см? (2 балла)

$$\frac{I}{I_0} = 1 - e^{-kcl} = 1 - e^{-1.5 \cdot 10^5 \cdot 4 \cdot 10^{-6} \cdot 5} = 0.95 \text{ или } 95\%$$

2 балла за ответ с расчетом

Скорость фотохимической реакции пропорциональна интенсивности поглощенного света. Однако, не весь поглощенный свет приводит к протеканию реакции. Доля поглощенных фотонов, приводящих к химической реакции, от общего количества фотонов называется квантовым выходом и обозначается буквой ϕ . Таким образом, скорость фотохимической реакции равна:

$$r = \phi \cdot I = \phi \cdot I_0 (1 - e^{-kcl})$$

4. Реакция разложения фоточувствительного красителя протекает в сосуде, имеющем параллелепипедную форму через который пропускается пучок света вдоль его наиболее длинной стороны. Определите длину параллелепипеда если скорость реакции равна $2.8 \cdot 10^{-7} \text{ М с}^{-1}$, концентрация красителя равна $c = 4 \cdot 10^{-6} \text{ М}$, коэффициент поглощения равен $1.5 \cdot 10^5 \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-1}$ а из 10 поглощенных фотонов лишь 3 приводят к протеканию химической реакции. Интенсивность падающего света равна 1 мкДж с^{-1} . (3 балла)

В данном случае нам необходимо найти длину оптического пути. Попробуем сначала выразить необходимую величину, а затем подставим числовые данные:

$$\begin{aligned} \frac{r}{\phi I_0} &= 1 - e^{-kcl} \\ e^{-kcl} &= 1 - \frac{r}{\phi I_0} \end{aligned}$$

Возьмем логарифмы с обеих сторон

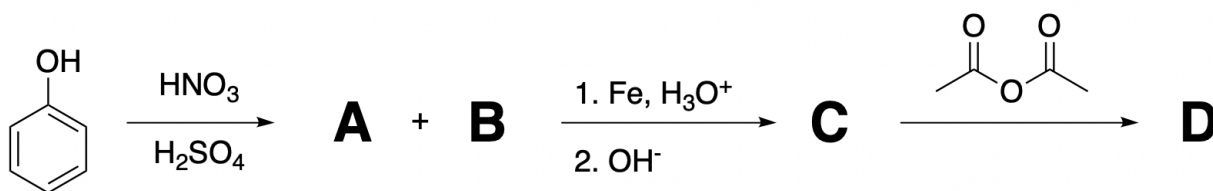
$$\begin{aligned} -kcl &= \ln\left(1 - \frac{r}{\phi I_0}\right) \\ l &= \frac{1}{-kc} \ln\left(1 - \frac{r}{\phi I_0}\right) \\ l &= \frac{1}{-1.5 \cdot 10^5 \cdot 4 \cdot 10^{-6}} \ln\left(1 - \frac{2.8 \cdot 10^{-7}}{0.3 \cdot 10^{-6}}\right) = 4.5 \text{ см} \end{aligned}$$

3 балла за ответ с вычислением.

Задача 6 (8 баллов)

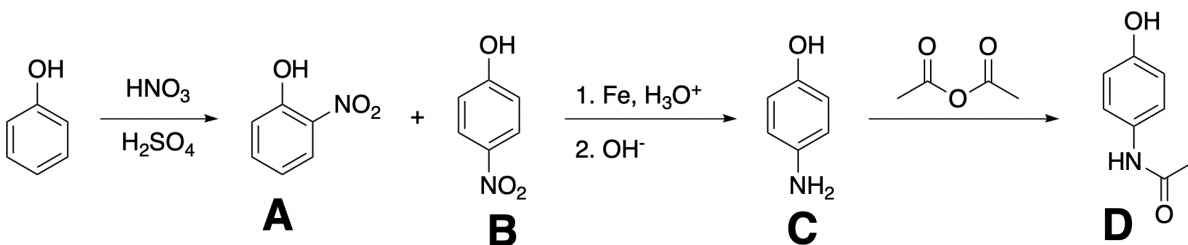
В ушедшем 2020 году необычайно большое внимание общества было уделено химии. В частности, в первой половине года наблюдался чудовищный недостаток жаропонижающих средств. Одним из таких средств является парацетамол (**D**). Примечательно, что название парацетамол является сокращением от чуть ли не номенклатурного названия молекулы: пара-*N*-ацетил-аминофенол.

Мы не знаем какие планы у простейших (и особенно у тех, у кого нет даже нормальной клеточной мембраны), но на всякий случай научим вас синтезировать парацетамол.



1. Расшифруйте схему синтеза парацетамола и нарисуйте структуры веществ **A** – **D** (4 балла), если известно, что:

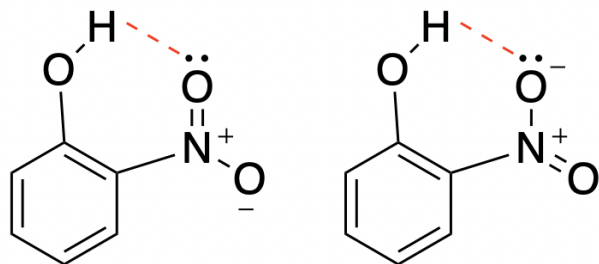
- **A** и **B** – изомеры;
- В дальнейшие реакция используется только изомер **B**;



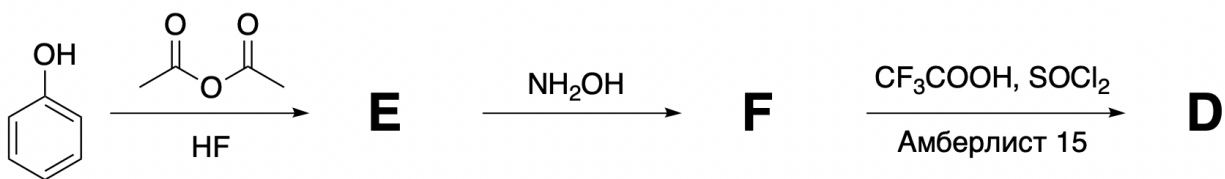
За каждую структуру по 1 баллу. Структура парацетамола угадывается из химического названия в условии.

2. Один из изомеров **A** и **B** может образовывать внутримолекулярные водородные связи. Какой? Покажите эту водородную связь. (0.5 балла)

Речь идет об орто-изомере. Ученик может показать любую из резонансных структур (1 балл за правильную структуру)

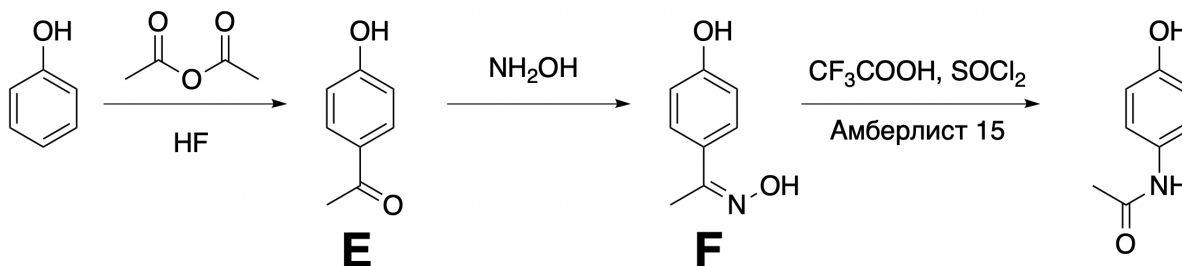


Работать с азотной кислотой, а уж тем более в купе с концентрированной серной, довольно опасно. Поэтому предлагаем посмотреть на альтернативный способ синтеза парацетамола:



3. Расшифруйте схему и нарисуйте структуры **E** и **F** (2 балла) если известно, что:

- В ^1H ЯМР спектре соединения **E** в ароматическом регионе наблюдается два пика с одинаковой интенсивностью
- Формула соединения **E** – $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$



За каждую структуру по 1 баллу. Можно подумать, что **E** будет ацетилированным фенолом, но такое соединение будет иметь три сигнала в ароматическом регионе с интенсивностью 2:2:1. Два сигнала с одинаковой интенсивностью намекают на образование пара-замещенного продукта.

В любом случае, синтез парацетамола требует усилий и у вас может быть искушение пойти по короткому пути: купить анаферон. Но из чего он состоит? Посмотрим на этикетку:

«действующее вещество представляет собой водно-спиртовой раствор (масса раствора 0.003 г.) антител к гамма-интерферону (аффинно очищенных) в концентрации не более 10^{-15} нанограммов на грамм раствора»

4. Если молекулярная масса иммуноглобулина класса G (тех самых антител) составляет около 150 кДа (1 Да – 1 г/моль) найдите количество молекул антител в одной таблетке анаферона. (1 балл)

Найдем массу антител в одной таблетке анаферона:

$$m_{\text{антитело}} = 0.003 \cdot 10^{-15} \cdot 10^{-9} = 3 \cdot 10^{-27}$$

Чтобы найти количество молекул, необходимо сначала перевести массу в моли, а затем умножить на число Авогадро (1 балл)

$$N = \frac{3 \cdot 10^{-27}}{150 \cdot 10^3} \cdot 6.02 \cdot 10^{23} = 1.20 \cdot 10^{-8}$$

Примечание: не удивляйтесь если у вас получится значение меньше единицы. Вы можете интерпретировать эту цифру как вероятность того, что в одной таблетке будет хотя бы одна молекула антител.

5. Казахстанские мобильные номера имеют формат +77YX XXX XX XX. Вместо Y может быть 0, 4 и 7. Вместо X может быть любая цифра от 0 до 9. Сравните вероятность найти 1 молекулу антитела в 1 таблетке анаферона с вероятностью случайным образом набрать мобильный номер и дозвониться Президенту Республики Казахстан (0.5 балла)

Общее количество номеров можно посчитать с помощью элементарной комбинаторики. Нужно выбрать любую цифру от 0 до 9 восемь раз и еще один раз выбрать одну цифру из 3. Всего имеем:

$$3 \cdot 10^8 = 3 \cdot 10^8$$

Номеров. Таким образом, вероятность с первого раза угадать нужный номер:

$$\frac{1}{3 \cdot 10^8} = 3.33 \cdot 10^{-9}$$

Областной этап республиканской олимпиады по химии 2021
Комплект заданий I-тура для 10 класса

Таким образом, вероятность найти хотя бы одну молекулу антитела в таблетке анаферона всего в

$$\frac{1.2 \cdot 10^{-8}}{3.3 \cdot 10^{-9}} = 3.6$$

3.6 раза выше вероятности случайным образом угадать номер Президента Республики Казахстан.