

Республиканская олимпиада по химии 2021

РЕШЕНИЕ

**Областной этап
I-тур**

11 класс

Областной этап республиканской олимпиады по химии 2021
Комплект заданий I-тура для 11 класса

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | 18 |
| 1 H 1.008 | 2 | | | | | | | | | | | | | | | | | 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 11 класса

| РАСТВОРИМОСТЬ НЕКОТОРЫХ ВЕЩЕСТВ В ВОДЕ (при t=25°C) И ИХ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ИЛИ ФОРМУЛЬНЫЕ МАССЫ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|----------------|----------------|------------------------------|-----------------|-----------------|----------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|
| АНИОНЫ \ КАТИОНЫ | | 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⁺ |
| OH ⁻ | 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 | | | |
| | | | | | | | | | | 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 | | | | | | | | | |
| CH ₃ - МЕТИЛ- 16 50 95 32 61 31 44 60 92 | | | | | | | | | | χ - ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ | | | | | | | | | |
| C ₂ H ₅ - ЭТИЛ- 30 65 109 46 75 45 58 74 106 | | | | | | | | | | по А.С.Поваренных (для углерода χ=2,5) | | | | | | | | | |
| C ₃ H ₇ - ПРОПИЛ- 44 79 123 60 89 59 72 88 120 | | | | | | | | | | E _c - СРОДСТВО К ЭЛЕКТРОНУ, в кДж/МОЛЬ | | | | | | | | | |
| C ₄ H ₉ - БУТИЛ- 58 93 137 74 103 73 86 102 134 | | | | | | | | | | Составитель - Г.П. Лагав; 129041, Москва, Проспект мира, д.68 | | | | | | | | | |
| CH ₂ =СН-ВИНИЛ- 28 63 107 - 73 43 56 72 104 | | | | | | | | | | © Составление, дизайн - ООО "Каллиграф", 2002 | | | | | | | | | |
| C ₆ H ₅ - ФЕНИЛ- 78 113 157 94 123 93 106 122 154 | | | | | | | | | | Г.П. Лагав, 1997 Подл. в печать 02.09.2002. Печать офс. Зак. 542 | | | | | | | | | |
| CH ₃ CO- АЦЕТИЛ- 44 78 123 60 89 59 72 88 120 | | | | | | | | | | Компьютерный набор - Р.Р. Файзулин Тип. "Р-Мастер". Изд. 2", испр. и доп. | | | | | | | | | |

Задача 1 (4 балла)

Для нейтрализации 10.5 г смеси муравьиной и уксусной кислот необходимо 50 мл 18.67 %-ного раствора гидроксида калия (плотность 1,20 г/мл).

1. Вычислите количество вещества гидроксида калия. (1 балл)

$$m(\text{KOH}) \text{ раствора} = 50 * 1.2 = 60 \text{ г (0.25 балла)}$$

$$m(\text{KOH}) = 60 * 0.1867 = 11.2 \text{ г (0.25 балла)}$$

$$n(\text{KOH}) = 11.2 / 56 = 0.2 \text{ моль (0.5 балла)}$$

2. Напишите уравнения реакций. (1 балл)



3. Рассчитайте массу уксусной кислоты и её массовую долю в исходной смеси кислот. (2 балла)

$$n(\text{НСООН}) = x \text{ моль}$$

$$m(\text{НСООН}) = 46x \text{ г}$$

$$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = y \text{ моль}$$

$$m(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60y \text{ г}$$

$$n(\text{KOH}) = x + y = 0.2$$

Составляем систему уравнения:

$$46x + 60y = 10.5$$

$$x + y = 0.2$$

отсюда: $x = 0.107$ моль, $y = 0.093$ моль (решение 1 балл)

$$m(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60 * 0.093 = 5.58 \text{ г (0.5 балла)}$$

$$\omega(\text{CH}_3\text{COOH}) = m(\text{CH}_3\text{COOH}) / m(\text{смеси}) * 100\% = 5.58 / 10.5 * 100 = 53.14\%$$

(0.5 балла)

Задача 2 (6 баллов)

(Постоянную Фарадея, F , примите равной 96500 Кл/моль)

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.

Через 250г 12,8%-ного раствора сульфата меди провели ток с общим зарядом 38600 Кл.

а.1) Найдите количество электронов, задействованных в процессе. (0.5 балла)

Найти количество электронов можно по следующему уравнению:

$$n_e = \frac{Q}{F} = \frac{38600}{96500} = 0.4 \text{ моль (0.5 балл)}$$

а.2) Рассчитайте количество выделившихся на электродах веществ. (1,5 балла)

Это значение соответствует 0.2 моль меди. Посчитаем, хватит ли у нас соли для такого количества.

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

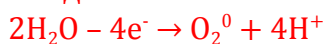
Как мы видим, соли хватит и на катоде выделится 0.2 моль меди. (0,5 балла)

Получается, что электролиз завершился, когда вся медь выделилась из раствора. Полуреакции электролиза будут выглядеть следующим образом:

Катод:



Анод:



Общая реакция электролиза в данном случае будет выглядеть следующим образом:



$$n(\text{O}_2) = n(\text{Cu}) / 2 = 0.1 \text{ моль (0,5 балла)}$$

а.3) Рассчитайте массовые доли веществ в растворе после электролиза. (0.5 балла)

$$\text{Масса раствора: } m = 250 - 0.2 \cdot 64 - 0.1 \cdot 32 = 234\text{г (0.25 балла)}$$

$$\omega(H_2SO_4) = \frac{0.2 \times 98}{234} = 0.0838 \text{ (8.38\%)} \text{ (0.25 балла)}$$

б) При электролизе раствора соли металла средней активности могут происходить дополнительные процессы в зависимости от концентрации соли. При этом решение задачи на такой электролиз будет не столь прямолинейным, как в случае с солями активных или пассивных металлов. В этой части задачи вам предлагается попробовать выяснить, что же в итоге происходит при электролизе раствора соли свинца. Примечание: свинец является металлом средней активности.

Через 300г 33,1%-ного раствора нитрата свинца проводили ток силой 4,825А в течение 3ч 20мин. Электролиз остановили, когда массовая доля нитрата свинца в растворе стала равной 24,15%.

б.1) Найдите количество электронов, задействованных в процессе. (1 балл)

Очевидно, что здесь происходит одновременное выделение свинца и водорода на катоде. Полуреакции электролиза будут выглядеть следующим образом:

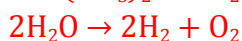
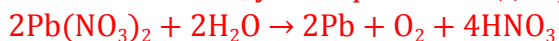
Катод:



Анод:



Соответственно, у нас протекают две реакции электролиза:



Найти количество электронов можно по следующему уравнению:

$$n_{e^-} = \frac{I \times t}{F} = \frac{4.825 \times (3 \times 3600 + 20 \times 60)}{96500} = 0.6 \text{ моль (1 балл)}$$

б.2) Найдите массу раствора после электролиза. (2 балла)

Посчитаем количество выделившегося на аноде газа (кислорода): $n(O_2) = 0,6/4 = 0.15$ моль.

Пусть в первой реакции получилось x моль кислорода, а во второй – y моль кислорода. Тогда количество выделившегося свинца будет равно $2x$ моль, а количество выделившегося водорода – $2y$ моль. В таком случае можно будет составить два уравнения исходя из приведенных условий задачи.

$$x + y = 0,15$$

$$0,2415 = \frac{300 \times 0,331 - 662x}{300 - 32 \times 0,15 - 414x - 4y}$$

Решив данную систему мы найдем, что $x = 0,05$ моль, а $y = 0,1$ моль.

Значит количества выделившихся на катоде веществ:

$$n(\text{Pb}) = 2x = 0,1 \text{ моль}$$

$$n(\text{H}_2) = 2y = 0,2 \text{ моль}$$

Масса раствора после электролиза: $300 - 4,8\text{г}$ (кислород) $- 20,7\text{г}$ (свинец) $- 0,4\text{г}$ (водород) $= 274,1\text{г}$ (2 балла)

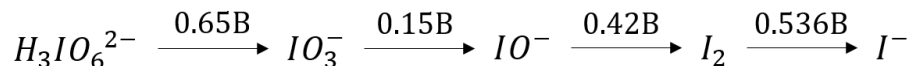
б.3) Какое вещество останется в растворе помимо воды и нитрата свинца? Найдите его массовую долю. (0.5 балла)

Помимо нитрата свинца и воды в растворе остается азотная кислота и ее массовая доля равна:

$$\omega(\text{HNO}_3) = \frac{0,2 \times 63}{274,1} = 0,046 \text{ (4,6\%)} \text{ (0.5 балла)}$$

Задача 3 (9 баллов)

Удобным графическим представлением электрохимических потенциалов являются диаграммы Латимера. Ниже представлена диаграмма Латимера для иода при $\text{pH}=14$:

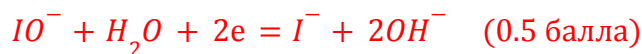


1. Напишите уравнение полуреакции перехода IO^- в I^- и рассчитайте ее стандартный потенциал. (1.5 балла)

Общая формула, применимая к диаграммам Латимера:

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

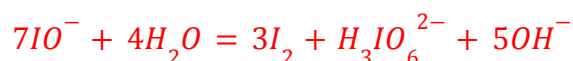
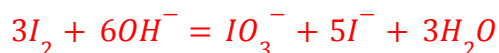
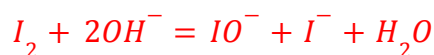
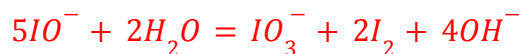
где E_1, E_2, E_3 – потенциалы переходов одной формы в другую, а n_1, n_2, n_3 – количество электронов, задействованных в этих переходах. Так как среда щелочная, то уравнение полуреакции будет выглядеть следующим образом:



$$E(\text{IO}^- / \text{I}^-) = \frac{E(\text{IO}^- / \text{I}_2) \cdot 1 + E(\text{I}_2 / \text{I}^-) \cdot 1}{2} = 0,478 \text{ В (1 балл)}$$

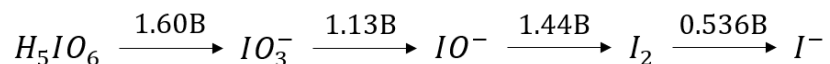
2. Напишите уравнения двух реакций диспропорционирования, возможных при этих условиях. (1.5 балла)

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 форы должна быть больше 0. Для данной диаграммы Латимера возможны следующие реакции диспропорционирования:



2 уравнения реакций – 0.75*2 = 1.5 балла

Дана диаграмма Латимера для иода при pH=0:

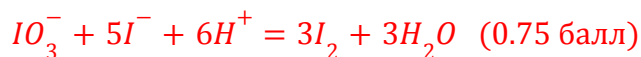


3. Рассчитайте потенциал перехода IO_3^- в I_2 при pH=0.(1 балл)

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. (3 балла)



$$E^0 = E^0(IO_3^-/I_2) - E^0(I_2/I^-) = 1.192 - 0.536 = 0.656V \text{ (0.75 балл)}$$

$$\Delta G^0 = -nFE^0 = -5 \cdot 96485 \cdot 0.656 = -316.47 \text{ кДж/моль (0.75 балл)}$$

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

$$K = e^{127.73} = 2.98 \cdot 10^{55} \text{ (0.75 балл)}$$

Если в растворе присутствует достаточное количество иодид-ионов, то молекулярный иод способен связываться с ними в комплекс I_3^- . Стандартный потенциал пары $E^0(I_3^-/I^-) = 0.545\text{В}$

5. Рассчитайте константу устойчивости данного комплекса. (2 балла)

$$(1) I_2 + 2e = 2I^- \quad \Delta G_1^0 = -nFE^0 = -2 \cdot 96485 \cdot 0.536 = -103.43 \text{ кДж/моль} \quad (0.5 \text{ балла})$$

$$(2) I_3^- + 2e = 3I^- \quad \Delta G_2^0 = -nFE^0 = -2 \cdot 96485 \cdot 0.545 = -105.17 \text{ кДж/моль} \quad (0.5 \text{ балла})$$

$$(3) I_2 + I^- = I_3^- \quad \Delta G_3^0 = -RT \ln K_{\text{уст}}$$

Поскольку (3) = (1) - (2), то $\Delta G_3^0 = \Delta G_1^0 - \Delta G_2^0$:

$$-RT \ln K_{\text{уст}} = -103.43 + 105.17 = 1.74 \text{ кДж/моль} = 1740 \text{ Дж/моль} \quad (0.5 \text{ балла})$$

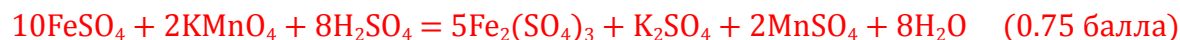
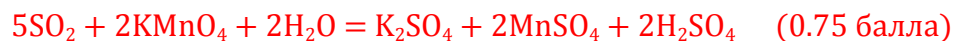
$$K_{\text{уст}} = 0.495 \quad (0.5 \text{ балла})$$

Задача 4 (10 баллов)

Минерал **A** крайне мягок, обладает жирным металлическим блеском, а по внешнему виду настолько схож с графитом, что порой их трудно отличить друг от друга без специального оборудования. В промышленности **A** является одним из основных источников получения металла **X**. При сжигании 0.544 г **A** получается 0.4896 г вещества **B** (оксид **X**) и газ **C** (реакция 1). Если полученный газ **C** пропустить через 25 мл 0.1186 М водного раствора перманганата калия (реакция 2), то на восстановление оставшегося перманганата в кислой среде понадобится 12.25 мл 0.1 М раствора сульфата железа (II) (реакция 3).

1. Установите газ **C** и напишите уравнения реакций 2-3. Чему равно количество полученного в ходе сжигания **C**? (3 балла)

Газов, получающихся при обжиге минералов, не так много (SO_2 , CO_2), но из них только SO_2 обесцвечивает раствор перманганата калия: (Установление газа **C** - 0.5 балла)



$$n_0(\text{KMnO}_4) = 25 \cdot 0.1186 = 2.965 \text{ ммоль} \quad (0.25 \text{ балла})$$

Областной этап республиканской олимпиады по химии 2021
Комплект заданий I-тура для 11 класса

$$n_{\text{ост}}(\text{KMnO}_4) = \frac{1}{5}n(\text{FeSO}_4) = \frac{1}{5} \cdot 12,25 \cdot 0,1 = 0,245 \text{ ммоль. (0,25 балла)}$$
$$n(\text{KMnO}_4, \text{ прореагировавшего с } \text{SO}_2) = 2,965 - 0,245 = 2,720 \text{ ммоль (0,25 балла)}$$

$$n(\text{SO}_2) = \frac{5}{2}n(\text{KMnO}_4) = 2,72 \cdot 2,5 = 6,8 \text{ ммоль (0,25 балла)}$$

2. Установите формулы веществ **X**, **A** и **B**, а также напишите уравнение *реакции 1*.
Ответ подтвердите расчетом. (3 балла)

Скорее всего, A – сульфид металла X с общей формулой XS_n . Рассчитаем молярную массу такого сульфида через количество вещества оксида серы (IV).

$$M(\text{XS}_n) = \frac{m(\text{XS}_n)}{n(\text{XS}_n)} = \frac{m(\text{XS}_n)}{\frac{n(\text{SO}_2)}{n}} = \frac{0,544}{\frac{6,8 \cdot 10^{-3}}{n}} = 80n$$

$$M(\text{X}) = 80n - 32n = 48n$$

$M = 48$ г/моль при $n=1$, что близко, но не точно равно молярной массе титана.

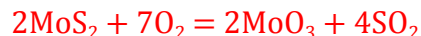
$M = 96$ г/моль при $n=2$, что приблизительно равно молярной массе молибдена, который расположен в пятом периоде ПСХЭ.

Таким образом, A – MoS_2 . Теперь установим формулу оксида молибдена:

$$m(\text{Mo}) = m(\text{MoS}_2) - m(\text{S}) = 0,544 - 6,8 \cdot 10^{-3} \cdot 32 = 0,3264 \text{ г}$$

$$\omega(\text{Mo}) = \frac{0,3264}{0,4896} = 0,667$$

Такая массовая доля соответствует только оксиду MoO_3 (B).



*Установление формул A и B – 1,25*2 = 2,5 балла*

Уравнение реакции – 0,5 балла

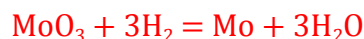
В промышленности металл **X** получают восстановлением оксида **B** водородом. Если полученный металл обработать хлором, то получится вещество **D**, содержащее 64,9% хлора по массе.

3. Установите формулы вещества **D** и напишите уравнения реакций. (2 балла)

D – хлорид молибдена MoCl_n , тогда:

$$\omega(\text{Mo}) = \frac{96}{96+35,5n} = 0,351$$

Откуда получается, что $n=5$. Следовательно, D – MoCl_5 .



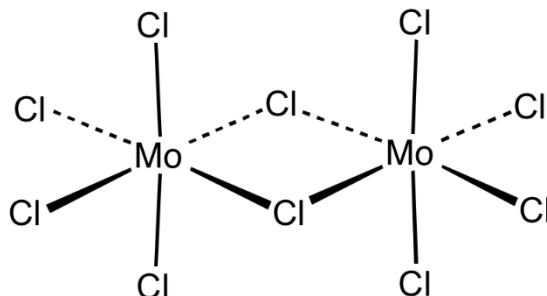


Формула хлорида – 1 балл

Уравнения реакций – $0.5 \cdot 2 = 1$ балл

На самом деле, структура **D** представляет собой димер, состоящий из двух октаэдров, соединенных двумя хлоридными мостиками.

4. Изобразите строение **D**. (1 балл)



Некоторое время назад вещество **A** рассматривалось в качестве перспективного компонента литий-ионных аккумуляторов. Слоистая структура **A** позволяет атомам лития интеркалироваться в нее для дальнейшего участия в процессе зарядки и разрядки аккумулятора. Соединение интеркалированного в **A** лития можно описать с помощью общей формулы Li_xA , где x находится в интервале от 0 до 1.

5. Установите формулу интеркалята лития, если его 1 моль содержит $4.527 \cdot 10^{25}$ электронов. (1 балл)

Общая формула интеркалята лития – Li_xMoS_2 , одна молекула которого содержит $3x + 42 + 32 = 3x + 74$ электрона. С другой стороны, в ней содержится $\frac{4.527 \cdot 10^{25}}{6.02 \cdot 10^{23}} = 75.2$ электрона

$$3x + 74 = 75.2$$

$$x = 0.4$$

Формула – $\text{Li}_{0.4}\text{MoS}_2$

Расчет индекса x – 1 балл

Задача 5 (10 баллов)

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

Областной этап республиканской олимпиады по химии 2021
Комплект заданий I-тура для 11 класса

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

Где γ – температурный коэффициент реакции.

1. При повышении температуры на 20°C, время протекания некоторой реакции сократилось с 450 минут до 50 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,

$$9 = \gamma^2$$

Или $\gamma = 3$. (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. Данные о константах скорости предложены в таблице ниже. Постройте график линейной зависимости константы скорости от температуры и определите энергию активации и предэкспоненциальный фактор (3 балла)

| | | | | | | | | |
|------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Температура (°C) | 427 | 457 | 487 | 517 | 537 | 567 | 637 | 727 |
|------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|

Областной этап республиканской олимпиады по химии 2021
Комплект заданий I-тура для 11 класса

| | | | | | | | | |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|-----|
| Константа скорости (моль ⁻¹ л с ⁻¹) | 0.011 | 0.035 | 0.105 | 0.343 | 0.789 | 2.17 | 20.0 | 145 |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|-----|

В первую очередь необходимо привести уравнение Аррениуса в линейную форму. Для этого возьмем логарифмы обеих сторон уравнения:

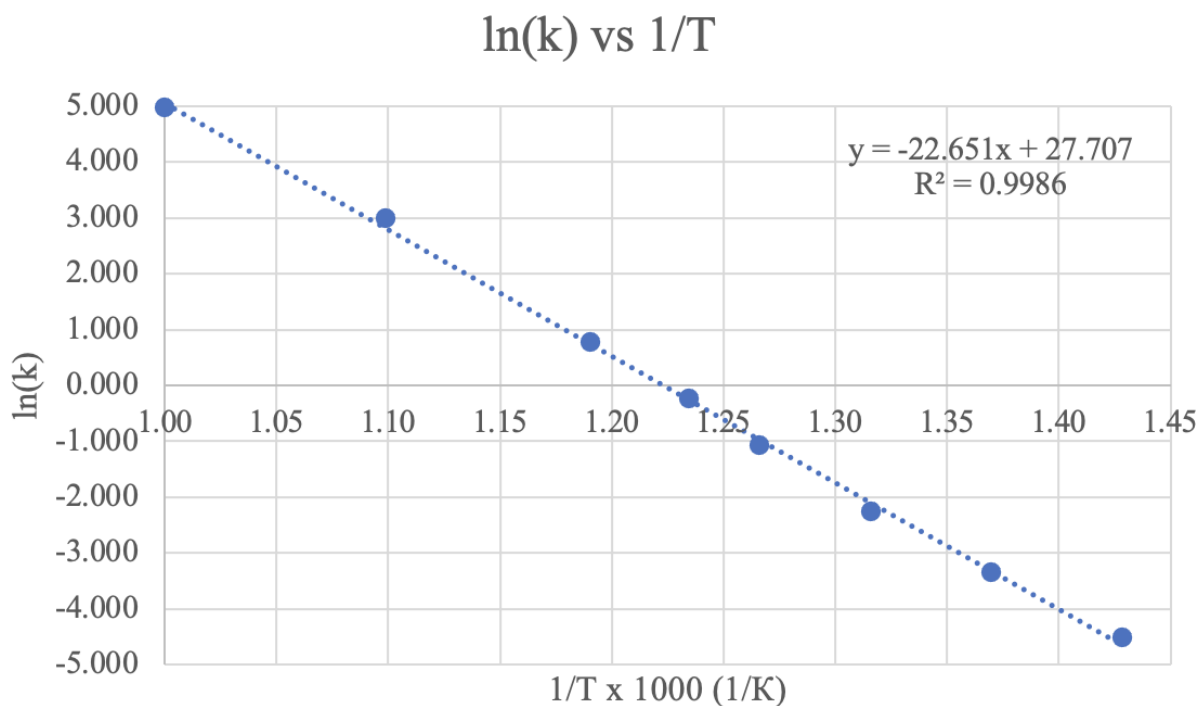
$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT}$$

Таким образом, уравнение имеет линейную форму зависимости $\ln(k)$ от $\frac{1}{T}$.

Необходимо перевести данные из таблицы в эту форму, предварительно переведя температуру из Цельсия в Кельвины.

| | | | | | | | | |
|--------------------------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $\frac{1}{T} \cdot 10^3$ | 1.00 | 1.10 | 1.19 | 1.23 | 1.27 | 1.32 | 1.37 | 1.43 |
| $\ln(k)$ | 4.977 | 2.996 | 0.775 | -0.237 | -1.070 | -2.254 | -3.352 | -4.510 |

Построим график:



Областной этап республиканской олимпиады по химии 2021
Комплект заданий I-тура для 11 класса

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

$$-\frac{E_a}{R \cdot 1000} = \text{наклон}$$
$$E_a = -\text{наклон} \cdot 1000R = 22.651 \cdot 1000 \cdot 8.314 = 188.3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$
$$\ln(A) = \text{точка пересечения}$$
$$A = e^{\text{точка пересечения}} = e^{27.7} = 1.1 \cdot 10^{12}$$

0.5 балла за построение графика, 0.5 балла за подпись осей с указанием единиц измерения, 0.5 балла за построение прямой. По 0.75 балла за определение энергии активации и предэкспоненциального фактора. Всего 3 балла.

У большинства химических реакций температурный коэффициент находится в диапазоне от 2 до 4.

3. Пользуясь уравнением Аррениуса, определите при каких энергиях активации при определенной температуре справедливо правило Вант-Гоффа. *Подсказка №1:* правило Вант-Гоффа можно представить как степенную зависимость константы скорости $k(T) = \text{const} \cdot \gamma^{\frac{T}{10}}$. *Подсказка №2.* Сравните производные $\frac{d \ln(k)}{dT}$ правила Вант-Гоффа и уравнения Аррениуса (2.5 балла).

В первую очередь, возьмем натуральный логарифм степенной формы правила Вант-Гоффа:

$$\ln(k) = \ln(\text{const}) + \frac{T}{10} \ln(\gamma)$$

Теперь возьмем производную по температуре:

$$\frac{d \ln(k)}{dT} = \frac{\ln(\gamma)}{10}$$

Повторим те же самые действия с уравнением Аррениуса:

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT}$$
$$\frac{d \ln(k)}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

Сравним два выражения:

$$\frac{E_a}{RT^2} = \frac{\ln(\gamma)}{10}$$

Таким образом:

$$E_a = \frac{RT^2 \ln(\gamma)}{10}$$

Учитывая то, что температурный коэффициент принимает значения от 2 до 4, энергия активации находится в диапазоне:

$$E_a(\gamma = 2) = 0.58T^2$$

$$E_a(\gamma = 4) = 1.15T^2$$

Или

$$0.58T^2 < E_a < 1.15T^2$$

1.25 балла за нижний порог и 1.25 балла за верхний порог энергии активации.

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:

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

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.

4. Реакция разложения fotocувствительного 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} . (1.5 балла)

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

$$\frac{r}{\phi I_0} = 1 - e^{-kcl}$$
$$e^{-kcl} = 1 - \frac{r}{\phi I_0}$$

Возьмем логарифмы с обеих сторон

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

1.5 балла за ответ с вычислением.

5. Какой порядок по реагенту имеет уравнение скорости фотохимической реакции при малой толщине поглощающего слоя? (предел $kcl \ll 1$) А при высокой толщине поглощающего света? (предел $kcl \gg 1$). *Примечание:* при низких значениях x справедливо следующее приближение $e^x \approx 1 + x$. (2 балла)

Если толщина поглощающего слоя мала $kcl \ll 1$, то $e^{-kcl} \approx 1 - kcl$. Тогда

$$r = \phi I_0 (1 - (1 - kcl)) = \phi I_0 kcl = (\phi I_0 kl) \cdot c = \text{const} \cdot c$$

Таким образом, уравнение принимает форму первого порядка по концентрации реагента. (1 балл)

Если толщина поглощающего слоя высока, $e^{-kcl} \rightarrow 0$, тогда

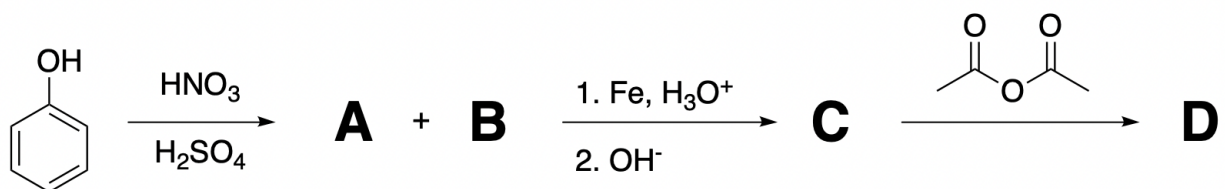
$$r = \phi I_0$$

И реакция имеет нулевой порядок по реагенту (1 балл)

Задача 6 (11 баллов)

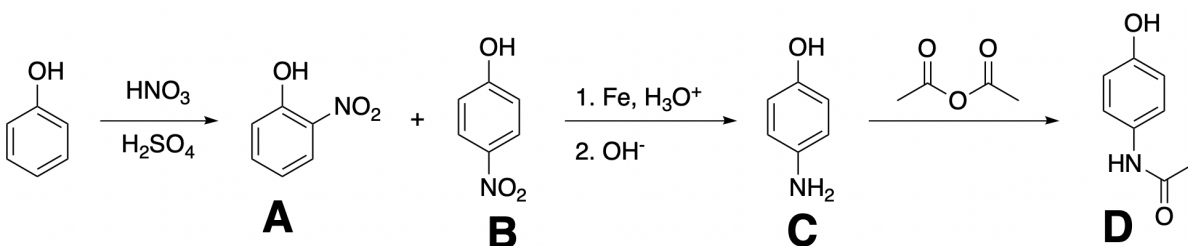
В ушедшем 2020 году необычайно большое внимание общества было уделено химии. В частности, в первой половине года наблюдался чудовищный недостаток жаропонижающих средств. Одним из таких средств является парацетамол (**D**). Примечательно, что название парацетамол является сокращением от чуть ли не номенклатурного 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** (3 балла), если известно, что:

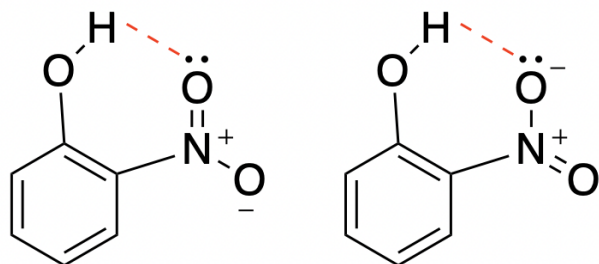
- **A** и **B** – изомеры;
- В дальнейшие реакции используется только изомер **B**;



За каждую структуру по 0.75 балла. Структура парацетамола угадывается из химического названия в условии.

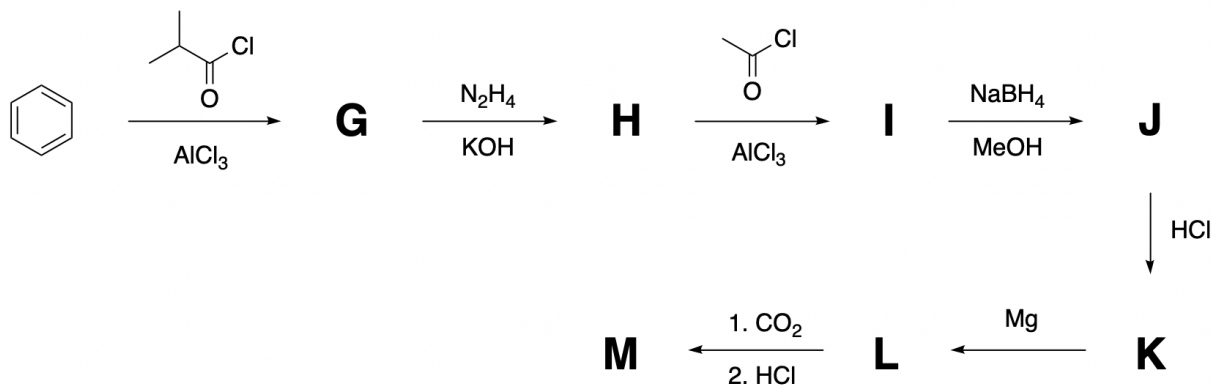
2. Один из изомеров **A** и **B** может образовывать внутримолекулярные водородные связи. Какой? Покажите эту водородную связь. (1 балл)

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



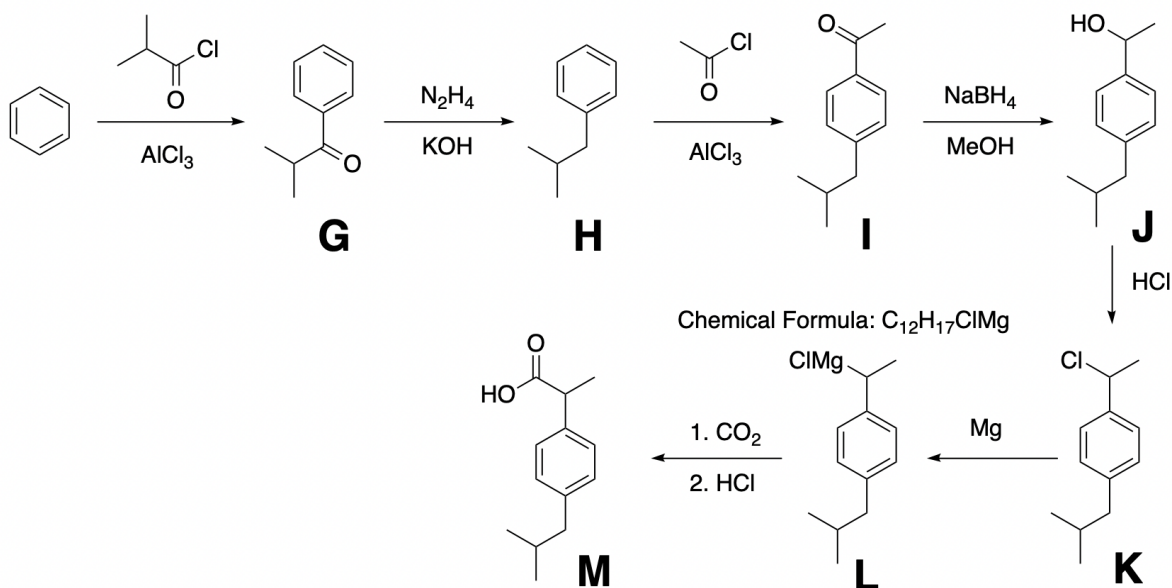
Другое менее известное, но не менее эффективное, жаропонижающее – ибупрофен. Его синтез немного проще – хотябы потому, что не нужно использовать смесь концентрированных азотных и серных кислот.

Областной этап республиканской олимпиады по химии 2021
Комплект заданий I-тура для 11 класса



3. Расшифруйте синтез ибупрофена (**M**) и нарисуйте структуры **G – L** (5.5 балла) если известно, что:

- Формула соединения **L** – $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{MgCl}$
- Формула ибупрофена – $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$
- В ^1H ЯМР спектре соединения **I** в ароматическом регионе наблюдается два пика с одинаковой интенсивностью



За структуры **G-L** по 0.75 балла, за структуру **M** 1 балл.

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:

Областной этап республиканской олимпиады по химии 2021
Комплект заданий I-тура для 11 класса

«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:

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

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

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

Областной этап республиканской олимпиады по химии 2021
Комплект заданий I-тура для 11 класса

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