

ТЕКСТЫ ОЛИМПИАДНЫХ ЗАДАНИЙ РЕГИОНАЛЬНОГО ЭТАПА  
ВСЕРОССИЙСКОЙ ОЛИМПИАДЫ ШКОЛЬНИКОВ ПО ХИМИИ

(для участников)

1 тур

2020–2021

## Десятый класс

### Задача 10-1

Пятачок и Винни-Пух решили порадовать ослика Иа-Иа, у которого болел живот, и приготовить ему в подарок белую магнезию. Вооружившись практикумом по неорганической химии, они узнали, что для получения белой магнезии необходимо смешать растворы хлорида магния и карбоната натрия.

Пятачок подошёл к вопросу ответственно, взвесил декагидрат карбоната натрия (53.451 г) растворил его в воде, довел объём раствора в мерной колбе до 100мл, затем взвесил гексагидрат хлорида магния (39.873 г) и приготовил 100 мл его раствора в мерной колбе. Затем он смешал полученные растворы (*р-ция 1*), отфильтровал, промыл и высушил выпавший осадок вещества X.

Винни-Пух хотел всё сделать аккуратно и даже взвесил 38.157 г гексагидрата хлорида магния, но возня с мерными колбами ему не нравилась. Он взял две банки из-под мёда (Пятачок настоял, и Винни пришлось их помыть) в одну из них насыпал навеску хлорида магния, а в другую ложкой насыпал карбонат натрия, залил водой, размешал чайной ложкой и перелил раствор карбоната натрия к раствору хлорида магния (*р-ция 1*). Пятачок удивился, но у Винни-Пуха выпал осадок, который тоже оказался веществом X.

После фильтрования и промывания осадка Винни заскучал и отправился к Кролику инспектировать его запасы мёда, а Пятачок остался в лаборатории, взвесил осадки и обнаружил, что у Винни-Пуха получилось больше вещества. Сначала Пятачок проанализировал осадки. При прокаливании 0.468 г высушенного вещества X (*р-ция 2*) образуется 97.4 мл углекислого газа ( $p = 10^5$  Па,  $T = 20$  °C) и 0.090 г воды.

Затем он нагрел свой фильтрат, из прозрачного раствора выпал осадок вещества Y, и выделился газ (*р-ция 3*). При нагревании фильтрата Винни-Пуха газ выделялся, но осадок не выпадал (*р-ция 4*). Это озадачило Пятачка, он отделил осадок и высушил его. Затем прокалил 0.365 г полученного Y (*р-ция 5*), в результате чего образовалось – 64.3 мл ( $p = 10^5$  Па,  $T = 20$  °C) газа и 0.143 г воды.

### ***Вопросы:***

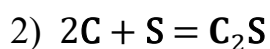
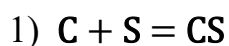
1. Определите молярные концентрации карбоната натрия и хлорида магния в растворах, приготовленных Пятачком.
2. Определите вещества X и Y, состав подтвердите расчётом
3. Запишите реакции 1 – 5. Реакции 1 и 3 запишите в полной молекулярной и сокращённой ионной форме.
4. Определите массовые доли веществ в растворах, которые готовил Пятачок:
  - а. над осадком X;
  - б. в фильтрате после нагревания и выпадения осадка Y.

Считайте, что все реакции протекают количественно, упариванием раствора можно пренебречь, а плотности исходных растворов карбоната натрия и хлорида магния равны 1.187 г/мл и 1.141 г/мл, соответственно.

5. Объясните с чем связаны различия в опытах, проведенных Пятачком и Винни-Пухом.

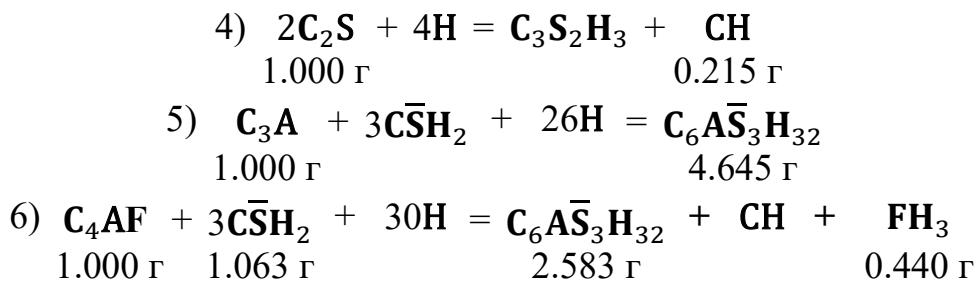
### **Задача 10-2**

В работах, посвященных одной из областей химии, встречаются формулы и уравнения реакций, которые могут показаться невероятными, например:



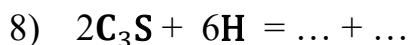
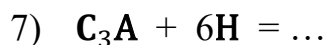
На самом деле каждая из букв здесь обозначает не элемент, а определенное вещество, причем все эти вещества содержат в своем составе один и тот же элемент. Вещества, обозначаемые двумя или более буквами, являются продуктами соединения веществ, обозначенных одной буквой.

В одной из работ вместе с уравнениями реакций приведены массовые соотношения реагентов и продуктов реакций:



**Вопросы:**

1. Определите, какое соединение обозначается каждой из букв **C**, **H**, **A**, **F**, **S** и  $\bar{\mathbf{S}}$ . Приведите используемые для определения расчёты.
2. Запишите уравнения реакций **1 – 3** в привычной форме.
3. Закончите уравнения реакций с использованием буквенных обозначений:



4. Одна из реакций, упоминающихся в школьных учебниках химии, могла бы с помощью этих обозначений быть записана как

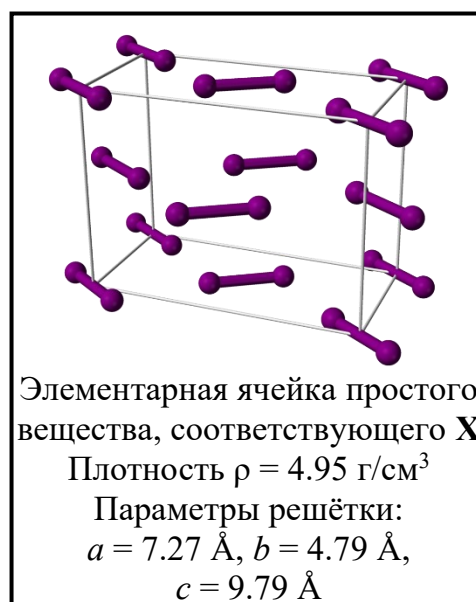


Запишите это уравнение в привычном нам виде. Какое обиходное название носит её продукт?

5. О какой области химии идет речь? (Достаточно закончить одним словом - химия ...)

**Задача 10-3**

Простое вещество, соответствующее элементу **X** (его элементарная ячейка представляет собой параллелепипед), было впервые получено при нагревании золы морских водорослей в концентрированной серной кислоте (*p-ция 1*). Эта реакция сопровождается выделением интенсивно окрашенных паров. Получающееся при этом



простое вещество растворяется в растворе КОН с образованием солей **A** и **B** (*p-ция 2*). Пропускание избытка хлора через щелочной раствор соли **B** приводит к образованию осадка малорастворимой соли **C** (*p-ция 3*). При нагревании **C** до 580°C потеря массы составляет 6.96%.

Кислоты **A<sub>H</sub>** и **B<sub>H</sub>**, соответствующие упомянутым солям, – достаточно сильные одноосновные кислоты. Из раствора натриевой соли кислоты **B<sub>H</sub>** и NaOH при пропускании хлора выпадет осадок малорастворимой соли **D** (*p-ция 4*).

При взаимодействии 0.125 г **D** с избытком подкисленного серной кислотой раствора **A** образуется тёмно-окрашенный раствор (*p-ция 5*). Для его полного обесцвечивания необходимо добавить 34.0 мл раствора Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с концентрацией 0.100 моль/л (*p-ция 6*).

Из солей **D** и **E** можно получить весьма необычное вещество **F**. К раствору солей **D** и **E**, подкисленному серной кислотой, добавляют пероксодисульфат натрия и нагревают (*p-ция 7*). В ходе реакции цвет раствора меняется с зелёного на тёмно-фиолетовый, и начинает выпадать тёмный осадок кристаллогидрата **F**.

Для анализа полученного чёрного вещества **F**, его высушили на воздухе, навеску массой 0.284 г растворили в 2М растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и пропустили ток сернистого газа до прекращения реакций. Раствор разделили на две равные части. К первой части добавили избыток нитрата серебра, выпал осадок, масса которого составила 0.103 г. Ко второй части раствора добавили аммиак до нейтральной среды и затем спиртовой раствор диметилглиоксима. Масса выпавшего осадка составила 0.127 г. Известно, что анализируемый элемент реагирует с диметилглиоксимом в соотношении 1:2.

Водный раствор зеленого цвета, содержащий 1.200 г соли **E**, цвета при реакции с избытком раствора нитрата бария даёт 0.997 г белого осадка, нерастворимого в кислотах и щелочах (*p-ция 8*).



1. Определите элемент **X**. Ответ подтвердите расчётом.
2. Напишите формулы веществ **A – F**. Состав солей **C – F** подтвердите расчётом.  
В солях **C** и **D** анионы различные, изобразите структурную формулу аниона соли **D**.
3. Напишите уравнения реакций **1 – 8**. Считайте, что в реакции **1** вместо морских водорослей реагирует твёрдое вещество **A**.
4. Сравните поведение соли **A** в реакции **1** с поведением аналогичных твёрдых бинарных солей, содержащих элементы, находящиеся в одной группе с **X**, молярные массы которых отличаются от **X** менее чем в 4 раза. Напишите уравнения этих реакций (**9** и **10**).

#### Задача 10-4

Российский химик А. Е. Фаворский, проводя опыты с веществом **A**, обнаружил некоторые необычные и неожиданные превращения. Известно, что **A** не имеет оптических изомеров, а при сжигании его навески массой 12.7 г в избытке кислорода образуется 8.96 л углекислого газа, 4.48 л хлороводорода и 5.4 мл воды (объёмы измерены при н.у.).

1. Рассчитайте молекулярную формулу вещества **A** и изобразите все возможные для него структурные формулы, удовлетворяющие приведённым выше данным.

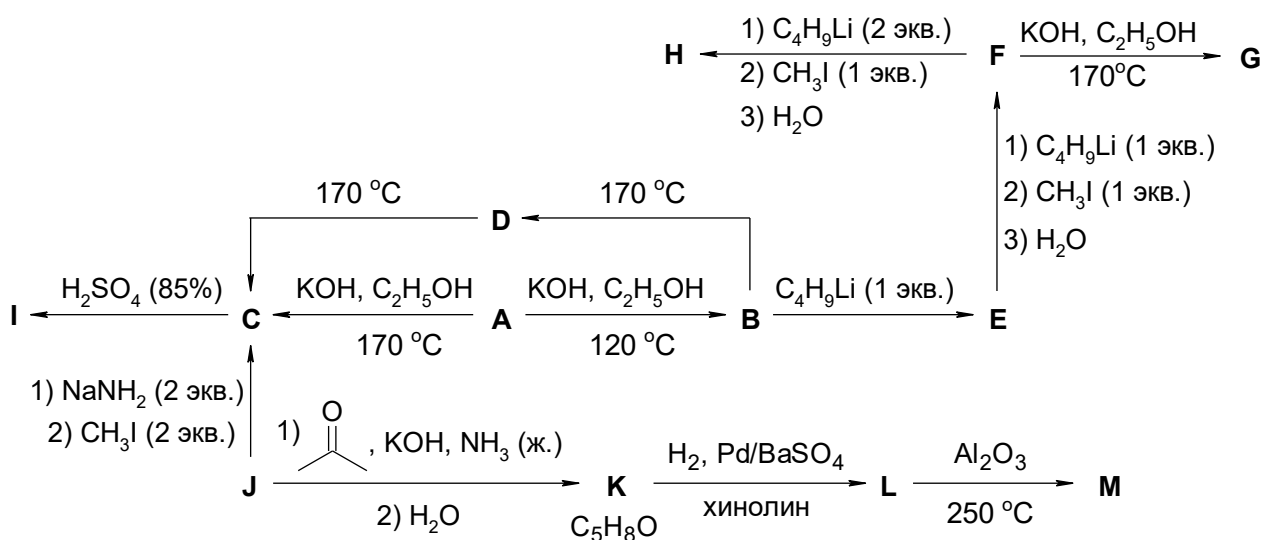
2. Из структур, приведённых в п. 1, выберите верную, с учётом того, что молекулы **A** содержат три типа атомов водорода в соотношении 3 : 3 : 2.

Нагреванием **A** со спиртовым раствором едкого кали в запаянной ампуле до 120 °С Фаворский получил вещество **B**, дающее серый осадок с аммиачным раствором гидроксида серебра. При нагревании **A** со спиртовым раствором щёлочи до 170 °С вместо **B** неожиданно для экспериментатора основным продуктом оказалось изомерное вещество **C**, не дающее осадка с аммиачным раствором гидроксида серебра. Оказалось, что длительное кипячение спиртового раствора щёлочи с веществом **B** также приводит к его превращению в **C**.

Чтобы объяснить наблюдаемые превращения, было предположено, что в условиях реакции образуется изомерное промежуточное соединение **D**. Для проверки этого предположения были проведены эксперименты с веществами **F** и **H**, относящимися к тому же классу соединений, что и **B** и **C**. Фаворским было установлено, что нагревание **F** со спиртовым раствором щёлочи приводит к образованию изомерного продукта **G** гомологичного **D**, а **H** не вступает в аналогичную реакцию вовсе.

При встряхивании раствора **C** в 85%-й серной кислоте образуется высокосимметричное вещество **I**, не поддающееся каталитическому гидрированию при комнатной температуре. Массовые доли углерода в веществах **C** и **I** равны.

Позднее Фаворским была также открыта реакция веществ того же класса, что **B** и **C**, с кетонами и альдегидами, например, вещества **J**. Эта реакция использовалась в одной из первых предложенных схем синтеза углеводорода **M**, из которого получают полезный полимерный продукт.



3. Изобразите структурные формулы веществ **B** – **M**. Изобразите структурную формулу элементарного звена полимера, получаемого из вещества **M**. Предложите метод получения вещества **A** исходя из **B** (не более двух стадий).

### Задача 10-5

#### Изомеризация алканов

При оценке термодимических свойств органических соединений энергии связи зачастую полагают не зависящими от структуры, что вносит большую ошибку в получаемые значения. Решением этой проблемы является учёт зависимости энергии связи от её окружения в молекуле. Например, энергии связи С–Н в алканах приписывают значения 417 кДж/моль для  $\text{RCH}_2\text{--H}$ , 410 кДж/моль для  $\text{RR}'\text{CH--H}$  и 400 кДж/моль для  $\text{RR}'\text{R}''\text{C--H}$ . Энергия С–С связи также зависит от природы радикалов  $\text{R}_1$  и  $\text{R}_2$ , образующихся при её разрыве (в таблице приведены значения в кДж/моль):

$\text{R}_2 \backslash \text{R}_1$	$\text{CH}_3$	$\text{RCH}_2$	$\text{RR}'\text{CH}$	$\text{RR}'\text{R}''\text{C}$
$\text{CH}_3$	324.0	X	Y	341.5
$\text{RCH}_2$		354.0	357.0	352.5

1) Рассчитайте энергии связи, обозначенные в таблице как X и Y, если известно, что энтальпия газофазной изомеризации н-пентана в изопентан (2-метилбутан) составляет  $-7$  кДж/моль, а энтальпия газофазной изомеризации изопентана в неопентан (2,2-диметилпропан) равна  $-15$  кДж/моль.

#### Замечания:

- 1) Допустимо использование не всех данных таблицы.
- 2) Если Вам не удалось выполнить этот пункт, в дальнейших расчётах полагайте  $X = 340.5$  кДж/моль,  $Y = 344$  кДж/моль.

2) Запишите уравнение реакции изомеризации н-октана в изооктан (2,2,4-триметилпентан) и рассчитайте её энтальпию в газовой фазе.

В присутствии катализатора между изомерными алканами устанавливается равновесие. При температуре  $245^\circ\text{C}$  равновесное содержание изомеров бутана в смеси одинаково, а при более высокой температуре  $T$  в состоянии равновесия на каждую молекулу изомера II приходится две молекулы изомера I.



3) Изобразите структуры изомеров I и II.

4) Рассчитайте  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  для реакции изомеризации I в II.

5) Рассчитайте температуру  $T$ .

Учитывать различия в энергии связи важно при экспериментальном исследовании и теоретическом описании реакций алканов. Например, при хлорировании алканов вероятность  $P$  отрыва атома водорода от конкретной группы описывается выражением:

$$P = k \cdot n \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

где  $k$  – коэффициент пропорциональности, одинаковый для всех связей,  $n$  – число атомов водорода данного типа в молекуле,  $E$  – энергия разрыва данной связи C–H.

6) Изобразите структуры и рассчитайте соотношение количеств изомерных монохлоралканов, образующихся при взаимодействии 2-метилбутана с хлором при температуре 300 °С.

**Необходимые формулы:**

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$$