

ВСЕРОССИЙСКАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ОЛИМПИАДА  
ШКОЛЬНИКОВ

Заключительный этап

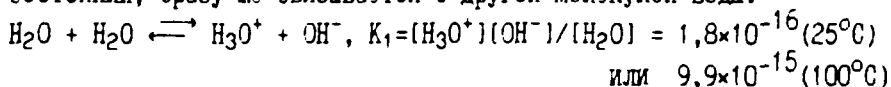
УСЛОВИЯ ЗАДАЧ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ТУРА

Задачи по выбору

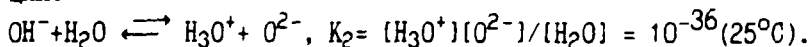
Нижний Новгород, 20 - 25 апреля 1995 г.

## ДЕВЯТЫЙ КЛАСС

9-2-1. Как Вам известно, вода способна диссоциировать, "отщепляя" один протон. Кавычки обусловлены тем, что отщепляемый протон, не существуя в реальных химических системах в свободном состоянии, сразу же связывается с другой молекулой воды:



Менее известно, что гидроксид-ион способен к дальнейшей диссоциации:



- 1) Рассчитайте концентрацию всех частиц в чистой воде при  $25^\circ\text{C}$ .
- 2) В каком объеме воды содержится один оксид-ион ?
- 3) Чему равна степень диссоциации чистой воды, и как она изменится при растворении в 1 л воды 0,56 г едкого кали ?
- 4) Определите величину pH чистой воды при  $25^\circ$  и  $100^\circ$ . Какой реакцией среды, в соответствии с Вашим расчетом, будет обладать кипяток - нейтральной, щелочной или кислой ?
- 5) Как Вы думаете, - какая из вод - легкая  $^1\text{H}_2\text{O}$  или тяжелая  $\text{D}_2\text{O}$  - будет обладать большей константой диссоциации и почему ?

9-2-2. Вещество А, массой 4,832 г растворили в 1 л воды. Аликвота  $V=10$  мл полученного раствора была оттитрована щелочью, на титрование пошло 23,8 мл 0,0281 М раствора NaOH.

Через некоторое время из раствора снова была отобрана аликвота  $V=10$  мл, на титрование пошло 47,4 мл 0,0281 М раствора NaOH. Полученный после второго титрования раствор разделили на две равные части. К одной добавили раствор  $\text{MgSO}_4$ , выпал осадок Б  $m=5,2 \times 10^{-3}$  г. Ко второй части добавили раствор  $\text{BaCl}_2$ , масса выпавшего осадка  $5,35 \times 10^{-2}$  г.

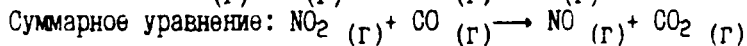
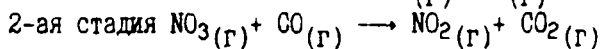
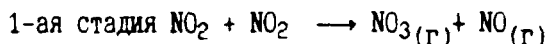
- 1) Определите А, Б. Подтвердите результаты расчетами.

- 2) Напишите уравнения реакций, описанных в задаче.
- 3) Предложите метод синтеза А, укажите условия проведения.
- 4) Нарисуйте эскизы рН-метрического титрования 1-ой и 2-ой аликвоты в координатах  $\text{pH} - \nu_{\text{A}} : \nu_{\text{NaOH}}$ .

9-2-3. При сжигании различных видов топлива в атмосферу поступает значительное количество токсичных газов, среди которых оксиды азота ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ) и углерода ( $\text{CO}$ ). С целью выработки экологически чистых способов сжигания топлива была исследована кинетика и механизм взаимодействия оксида азота(IV) с оксидом углерода(II) при стандартных условиях. При этом были получены следующие данные:

№ р-ции	$[\text{NO}_2]$ , моль/л	$[\text{CO}]$ , моль/л	начальная скорость $v$ , моль/л·с
1	0,050	0,050	$1,0 \times 10^{-5}$
2	0,100	0,100	$4,0 \times 10^{-5}$
3	0,100	0,200	$4,0 \times 10^{-5}$
4	0,200	0,100	$16,0 \times 10^{-5}$

Было установлено, что данная реакция протекает в несколько стадий. Предположительно она протекает в две бимолекулярные стадии:



На основании этих данных определите:

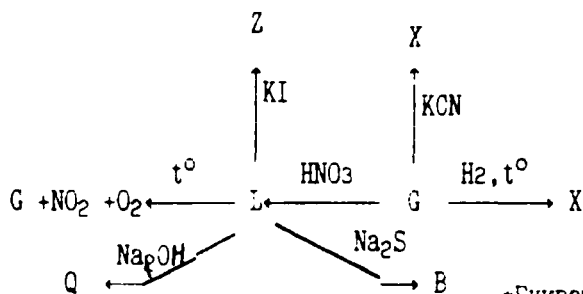
- 1) Кинетическое уравнение скорости реакции.
- 2) Лимитирующую стадию процесса.
- 3) Значение константы скорости реакции.
- 4) Скорость реакции при  $[\text{NO}_2]=0,150$  моль/л,  $[\text{CO}]=0,03$  моль/л.

9-2-4. Смесь метана с кислородом объемом 1,00 л подожжена электрическим разрядом. В результате реакции сгорания выделилось 8,22

кДж теплоты. Продукты взаимодействия пропущены через раствор щелочи, при этом 0,40 л газа осталось непоглощенным (объемы газов измерены при нормальных условиях). Вычислите объемные доли метана и кислорода в исходной смеси, если известно, что теплоты образования метана, паров воды, оксида углерода (IV) и оксида углерода (II) равны соответственно 75 кДж/моль, 242 кДж/моль, 394 кДж/моль и 110 кДж/моль. Какие дополнительные ограничения следовало бы ввести в условия для более строгого решения задачи? Ответ мотивируйте.

9-2-5. Равные по массе навески веществ А и В поместили в сосуд, заполненный аргоном, и хорошо перемешали. Сосуд закрыли ( $P=760$  мм рт.ст.,  $t=18^\circ\text{C}$ ) и нагрели. После прекращения реакции давление в сосуде стало равно 2000 мм рт.ст. ( $t=27^\circ\text{C}$ ), а единственным твердым продуктом реакции оказалось простое вещество X. Нагревание оксида А на воздухе приводит к потере массы, относительно первоначальной массы А, следующим образом:

температура, $^\circ\text{C}$	293	351	374	605
убыль массы, %	2,787	3,902	4,456	6,689
образующееся в-во	C	D	F	G



\*Буквами обозначены в-ва, содержащие X.

- 1) Попробуйте определить все перечисленные вещества.
- 2) Напишите уравнения описанных реакций.
- 3) Найдите навеску А, если объем сосуда равен 1,000 л.
- 4) Кратко опишите химические свойства Х.
- 5) Если можете, назовите природный минерал, основу которого составляет В.

9-2-6. В состав нижеприведенных соединений (1-6) входит не более трех элементов; причем один из них, Х, есть во всех.

соединение	1	2	3	4	5	6
$\omega_X, \%$	16,53	20,69	27,81	42,20	87,43	20,89
$\omega_Y, \%$	83,47	78,52	70,19	53,25	0	79,11
$\rho, \text{г/см}^3$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	1,448 (20)	1,145 (-113)	1,42 (-122)	$2,97 \cdot 10^{-3}$ (0)	0,68 (-186)	-
$t_{\text{кип.}}, ^{\circ}\text{C}$	57	30,4	8,3	?	-111,8	145
$t_{\text{пл.}}, ^{\circ}\text{C}$	-70,4	-118	-122	-130	-185	3
ДИПОЛЬНЫЙ МОМЕНТ, D	?	1,311	1,173	0,850	?	?

- 1) Найдите состав соединений 1-6.
- 2) Оцените соответствующие значения и подставьте их в таблицу вместо знаков вопроса.
- 3) Заполните таблицу продуктов взаимодействия вещества 4 с соответствующими реагентами.

реагент	H <sub>2</sub> O	Na/Hg	NH <sub>3</sub>	AgCN	NaMn(CO) <sub>5</sub>
продукт, содерж. X					

- 4) Нарисуйте пространственное строение продукта (содержащего

X), получающегося в реакции  $\text{NH}_3 + 3\text{A} \rightarrow$

Объясните его строение.

5) Предложите способы получения 4 и 1 (в форме химических реакций).

## ДЕСЯТЫЙ КЛАСС

10-2-1. Попытки синтеза частицы С предпринимались на протяжении почти полутора столетий. Эту частицу впервые получили в 1968 г. в результате многостадийного синтеза с использованием ядерно-химических методов. В качестве исходного было использовано простое вещество химического элемента, названного в 1817 г. И.Берцелиусом в связи с тем, что он является "спутником" элемента, который, в свою очередь, был назван в честь нашей планеты.

Природный изотопный состав элемента, используемого для получения С, следующий:

$A_r$ изотопа:	74	76	77	78	80	82
Мольная доля изотопа (%):	0,87	9,02	7,58	23,52	49,82	9,19

Препарат, обогащенный изотопом с  $A_r=82$ , облучили нейтронами и растворили в разбавленной азотной кислоте. К полученному раствору добавили избыток гидроксида рубидия, после чего через раствор пропустили озонированный кислород. После этого образовалась частица С (в результате бета-распада полученного изотопа). Дополнительно известно, что суммарный заряд всех ядер, входящих состав частицы С равен  $1,07 \cdot 10^{-17}$  Кл, а суммарный заряд электронов -  $1,09 \cdot 10^{-17}$  Кл.

1. Изотоп какого химического элемента использовался для получения частицы С?

2. Какая связь между составом ядер и распространенностью того или иного изотопа элемента в природе?

3. Какой состав и заряд частицы С?

4. Запишите уравнения реакций, проведенных при получении С (включая и ядерную).

5. Какие вещества образуются при взаимодействии частиц С в кислой среде с ионами  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ?

10-2-2. При нагревании в запаянном сосуде соединения А с газом В и простым веществом В образуется бесцветная жидкость Г и твердое вещество Х. При комнатной температуре Г медленно превращается в оранжевое кристаллическое вещество Д, а при температуре 50°C эта реакция протекает практически мгновенно. Д устойчивее к воздействию света, чем Г. При нагревании до 150°C Д разлагается с выделением единственного твердого продукта - простого вещества Е.

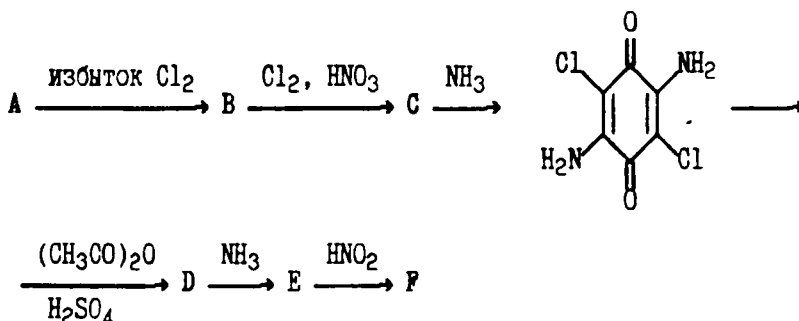
Дополнительно известно: А содержит в своем составе 79,02% галогена; массовая доля кислорода в соединении Г - 33,18%, а в соединении Д - 30,03%; В - обычно получают в лаборатории при дегидратации муравьиной кислоты.

1. Запишите формулы веществ, зашифрованных буквами, а также уравнения описанных реакций.

2. Поясните роль вещества В в реакции образования Г.

3. Предложите объяснение различия окраски соединений Г и Д.

10-2-3. Одно из важных биологически активных веществ F получают в результате следующих превращений:



(Соединения А - С не содержат азот)

1. Запишите уравнения реакций соответствующих приведенной схеме.

2. Предскажите, сколько пиков, отвечающих сигналам от молекулярного иона, будет наблюдаться в масс-спектре соединений В и С.

3. Объясните различия интенсивности этих пиков.



10-2-4. Были изучены свойства двух изомерных соединений А и Б. Изомер А дает только один сигнал в спектре ПМР. При взаимодействии А с раствором иодида натрия в ацетоне выпадает осадок, причем скорость выпадения этого осадка практически не зависит от концентрации иодида. Изомер Б тоже реагирует с упомянутым раствором иодида натрия, однако скорость этой реакции зависит от концентрации соли (линейно).

1. Предложите состав и строение изомеров А и Б и продуктов их реакции с раствором иодида натрия.

2. Объясните, почему в одном случае имеется зависимость скорости реакции от концентрации иодида натрия, а в другом - такой зависимости нет?

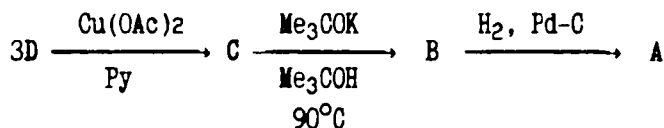
3. Покажите схематично, как будет выглядеть спектр ПМР для изомера Б (без учета спин-спинового взаимодействия).

10-2-5. Углеводород А по данным элементного анализа содержит 92,3% углерода. В спектре протонного магнитного резонанса (ПМР) вещества при  $-60^{\circ}\text{C}$  имеются два сигнала протонов при  $\delta$  -1,8 м.д. и 8,9 м.д. с соотношением интенсивности 1:2; при нагревании образца до  $40^{\circ}\text{C}$  сигналы протонов исчезают, а при  $110^{\circ}\text{C}$  появляется один сигнал при  $\delta$  5,45 м.д. Вещество А взаимодействует с нитратом меди в уксусной кислоте с образованием продукта монозамещения.

1) Предложите структурную формулу вещества А и назовите это вещество.

2) Объясните спектр ПМР вещества А и его температурные изменения.

3) Расшифруйте схему образования вещества А:



## Задания 11 класса. Задачи по выбору.

11-2-1. В соответствии с правилом Вант-Гоффа, скорость химических реакций увеличивается в 2-4 раза при повышении температуры на 10°С. В то же время из уравнения Аррениуса зависимости скорости реакции от температуры:  $v = v_0 e^{-E/RT} = v_0 10^{-E/2,3RT}$  ( $E$  - энергия активации, Дж/моль;  $R$  - газовая постоянная, 8,31 Дж/моль · К;  $v_0$  - константа) следует, что ускорение реакции в действительности зависит как от энергии активации, так и от температуры. Так, реакция диоксида углерода со щелочным раствором, идущая с образованием гидрокарбонат-иона ( $\text{CO}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HCO}_3^-$ ), имеет энергию активации 38,2 кДж/моль, поэтому при повышении температуры, например, от 50 до 60°С эта реакция ускорится всего в 1,5 раза. В то же время реакция распада этилбромиды на этилен и бромоводород ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HBr}$ ) с энергией активации 218 кДж/моль ускорится при повышении температуры от 100 до 110°С в 6,3 раза. Значит, существуют только определенные соотношения между энергией активации реакции и температурой ее проведения, при которых правило Вант-Гоффа выполняется.

Задание: на графике с координатами  $T$  (горизонтальная ось, изменение от 20 до 500°С),  $E$  (вертикальная ось, изменение от 20 до 200 кДж/моль) обозначьте область, в которой будет выполняться правило Вант-Гоффа.

11-2-2. Углеводород А взаимодействует при комнатной температуре в толуольном растворе с эквимолярным количеством соединения В ( $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$ ) с образованием единственного соединения С. Углеводород А может реагировать с металлическим натрием с выделением водорода и образованием соединения, которое широко используется в металлоорганической химии. Соединение А может присоединять две молекулы брома. Соединения В и С могут присоединять по одной молекуле брома, а при растворении в воде дают кислую реакцию. При действии на соединение С окислителя (озон или оксид хрома (III) в уксусной кислоте) и последующим гидролизом образуется циклопентан-1,2,3,4-тетракарбоновая кислота. Опишите все

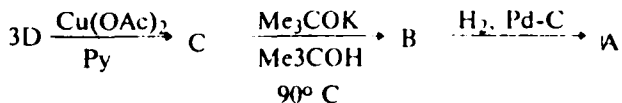
химические превращения соединений А, В и С. В чем причина высокой кислотности углеводорода А? Сколько геометрических изомеров может иметь соединение С?

**11-2-3.** При взаимодействии бензола в присутствии хлорида алюминия с галогенуглеводородом Х, имеющим в спектре протонного магнитного резонанса (ПМР), записанного на приборе с высоким разрешением, 3 сигнала (неароматическая область), получают соединение, которое имеет в своем спектре ПМР кроме мультиплета в области 7 - 8 м.д.п. (ароматические протоны) еще только один сигнал.

1. Приведите структуру исходного галогенуглеводорода Х и продукта его реакции с бензолом.
2. Объясните полученные результаты.
3. Как друг относительно друга расположены сигналы галогенуглеводорода Х в спектре ПМР? Из скольких линий и с каким соотношением интегральных интенсивностей состоит каждый из трех сигналов его спектра ПМР?

**11-2-4.** Углеводород А по данным элементного анализа содержит 92,3% углерода. В спектре протонного магнитного резонанса (ПМР) вещества при  $-60^{\circ}\text{C}$  имеются два сигнала протонов при  $\delta$  -1,8 м.д. и 8,9 м.д. с соотношением интенсивности 1:2; при нагревании образца до  $40^{\circ}\text{C}$  сигналы протонов исчезают, а при  $110^{\circ}\text{C}$  появляется один сигнал при  $\delta$  5,45 м.д. Вещество А взаимодействует с нитратом меди в уксусной кислоте с образованием продукта монозамещения.

- 1) Предложите структурную формулу вещества А и назовите это вещество.
- 2) Объясните спектр ПМР вещества А и его температурные изменения.
- 3) Расшифруйте схему образования вещества А:



11-2-5. Безуспешные попытки синтеза рассматриваемой частицы предпринимались на протяжении почти полутора столетий. Эту частицу (обозначим ее буквой С) впервые получили в 1968 г. в результате многостадийного синтеза с использованием ядерно-химических методов. В качестве исходного применили простое вещество, состоящее из атомов элемента, названного в честь Луны. Изотопный состав этого элемента (природной смеси изотопов) следующий:

Изотоп	Молярная доля изотопа (%)	Изотоп	Молярная доля изотопа (%)
$^{74}\text{X}$	0,87	$^{78}\text{X}$	23,52
$^{76}\text{X}$	9,02	$^{80}\text{X}$	49,82
$^{77}\text{X}$	7,58	$^{82}\text{X}$	?

Препарат, обогащенный изотопом  $^{82}\text{X}$ , облучили нейтронами и растворили в разбавленной азотной кислоте. При этом образовалась двухосновная кислота А, степень окисления элемента X в которой равна +4. К полученному раствору кислоты добавили избыток гидроксида рубидия и пропустили через раствор озонированный кислород, при этом образовалась соль двухосновной кислоты В, степень окисления элемента X в которой равна +6. При бета-минус распаде нуклида  $^{83}\text{X}$ , входящего в состав анионов полученной соли, образовались частицы С.

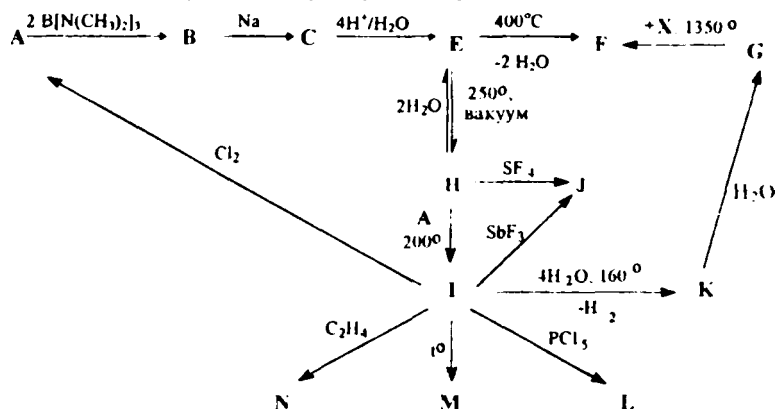
В основу идентификации частицы С был положен метод изоморфной сокристаллизации ее с веществом, в состав которого входят ионы рубидия и частицы D.

Суммарный заряд всех ядер, входящих в состав частицы С, равен  $1,072 \cdot 10^{-17}$  Кл, а заряд всех электронов -  $1,088 \cdot 10^{-17}$  Кл. Пространственное строение этой частицы и ее зарядовое состояние идентично строению хорошо известной Вам частицы D, в состав которой входят атомы хлора и кислорода (массовая доля кислорода 36,7%).

Выполните следующие задания:

1. Определите элемент X и найдите связь между составом ядер его изотопов и их распространенностью в природе.
2. Определите состав кислот A и B, состав и заряд частицы D.
3. Установите состав и заряд частицы C.
4. Напишите уравнения ядерных и химических процессов, упомянутых в задаче, для окислительно-восстановительных реакций подберите стехиометрические коэффициенты.
5. Предложите природу продуктов взаимодействия частиц C в кислой среде с иодид-, бромид-,  $\text{Cr}^{3+}$ -ионами.

11-2-6. Расшифруйте следующую схему:



Соединение A - галогенил X, содержащий 9,21% X. Буквами обозначены вещества, в состав которых входит элемент X

1. Какой галоген входит в A?
2. Установите формулу вещества X.
3. Определите все остальные соединения, обозначенные на схеме буквами.

11-2-7. В небольшом количестве воды растворили 1,176 г индивидуальной соли A; к полученному раствору добавили избыток раствора нитрата кальция, в результате выпал осадок массой 0,362 г с содержанием кальция 51,33 %. Затем к фильтрату прилили небольшой избыток концентрированного раствора ацетата натрия и получили белый осадок B (осаждение принять количественным, в таблицах растворимости это вещество указано как малорастворимое)

Вещество *B* используется в следующем синтезе.

К раствору *B* в пиридине добавляют избыток обезвоживающего реагента -  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ . В результате реакции выпадает вещество, являющееся аддуктом вещества *C* с пиридином, который можно осторожно отогнать. *C* разлагается в атмосфере аргона со взрывом при  $150^\circ\text{C}$ . При этом образуется 1,028 г твердого остатка и 56,7 мл (при  $18^\circ\text{C}$  и 742 мм рт. ст.) газообразного соединения *D*. При прокаливании твердого остатка на воздухе его масса уменьшается на 0,028 г и образуется газ *E*. Газ *D* сгорает на воздухе также до газа *E*, объем которого втрое больше исходного объема газа *D* (при одинаковых условиях).

Определите все вещества А-Е и напишите уравнения протекающих реакций.



