

## Задачи регионального тура олимпиады по химии 2019/2020 уч.г.

### 10 класс

#### Задача 1. Ракетное топливо (12 б)

В следующем списке приведены некоторые окислители и восстановители, используемые в ракетном топливе:  $\text{ClF}_5$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{C}_4\text{H}_6$ ,  $\text{OF}_2$ ,  $\text{H}_2$ .

**a)** Определи степени окисления всех элементов в данных веществах. (3)

*NB! Если у атомов элемента в веществе имеется несколько степеней окисления, выпиши только среднюю степень окисления элемента.*

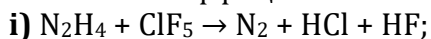
**b)** Какие вещества из списка используются в ракетном топливе в качестве восстановителей? (1,5)

При реакции данных окислителей и восстановителей получают следующие продукты:  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ .

**c)** Выбери из списка продуктов реакций **i)** вещество(-а) между молекулами которого(-ых) присутствуют водородные связи; **ii)** вещество с самой полярной химической связью; **iii)** неполярное(-ые) вещество(-а); **iv)** два вещества с самой маленькой растворимостью в воде; **v)** вещество (кроме воды), которое смешивается с водой в любой пропорции. (4,5)

**d)** Рассчитай молярную концентрацию чистой воды ( $\rho = 0,998 \text{ г/см}^3$ ). (1)

**e)** Расставь коэффициенты в следующих уравнениях окисления ракетного топлива:



#### Задача 2. От производства до использования хлора (11 б)

Хлор является неметаллическим элементом с одним из наибольших объемов производства (как в виде простого вещества, так и в соединениях). Промышленно хлор получают в основном при помощи электролиза водного раствора  $\text{NaCl}$ . В 2018-ом году в мире было потреблено в общей сложности примерно 26672 ТВт·ч энергии. В том же году было произведено  $6,5 \cdot 10^7$  тонн  $\text{Cl}_2$ .

**a)** Напиши уравнение полуреакций для процессов, происходящих на катоде и аноде при водном электролизе  $\text{NaCl}$  и суммарное уравнение данного процесса. (2)

**b)** Используя формулу Фарадея ( $It = nZF$ ) и уравнение состояния идеального газа ( $pV = nRT$ ) рассчитай, сколько часов потребуется для производства  $1,0 \text{ м}^3 \text{ Cl}_2$  при силе тока 40 А (25 °С, 1 атм,  $R = 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} = 0,08206 \text{ дм}^3 \cdot \text{атм} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ ,  $F = 96486 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$ , 1 Кл = 1 А·с). (3)

**c)** Рассчитай, сколько процентов от мирового годового энергопотребления составляет производство хлора. Для производства хлора используют среднее напряжение  $U = 3,5 \text{ В}$  и известны следующие зависимости: энергия  $E = UIt$ , 1 ТВт·ч =  $3600 \cdot 10^{12} \text{ Дж}$ , 1 В = 1 Дж·Кл<sup>-1</sup>. (3)

Хлор часто используют для дезинфекции воды и уничтожения бактерий в водоемах, поскольку хлор, как сильный окислитель, способен окислять многие органические соединения. По рекомендации Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) для очистки 1 дм<sup>3</sup> воды можно использовать в среднем 2,5 мг хлора.

**d)** Напиши уравнение реакции хлора с водой. (1)

**e)** Рассчитай, сколько кубометров воды можно очистить при помощи  $1,0 \text{ м}^3 \text{ Cl}_2$  (25 °С; 1 атм)? (2)

### Задача 3. Незаменимый магний (10 б)

В 1618-ом году, во время летней засухи, в английском городе Эпсон один фермер нашел колодец полный воды, из которого попробовал напоить свой скот. Однако животные отказались пить эту воду, ведь у нее был горький вкус. Впоследствии выяснилось, что у этой воды есть еще и оздоравливающие свойства. Особенной воду делает растворенная в ней соль, которую называют в честь города солью Эпсона, или же горькой солью. Данная соль состоит из трёх элементов и часто встречается в виде гидрата, в котором содержание магния равно 9,859%, серы 13,01 и кислорода 71,41%.

**a)** Найди при помощи вычислений брутто-формулу горькой соли. (3)

Магний – важный биоэлемент в организме человека, поскольку он участвует в передаче нервного импульса, сокращении мышц, биосинтезе белков, образовании скелета и работе сердца. Взрослая женщина ежедневно нуждается в 320 мг магния, которые можно получить из пищи. Мелисса съела на обед 110 г вареного коричневого риса, 134 г запеченного лосося, 50 г вареной брокколи и на десерт один средний банан. В этих продуктах питания среднее содержания магния соответственно: 0,44 мг/г, 0,31 мг/г, 0,34 мг/г, а в съеденном банане было 32 мг магния. Человек может усваивать в среднем треть содержащегося в пище количества магния.

**b)** Рассчитай, сколько процентов от рекомендуемого количества магния Мелисса усвоила с обедом. (1)

Мелисса решила, что увеличит потребление магния, выпив минеральной воды. Поскольку на бутылке воды содержание всех ионов было дано в виде интервалов, она попросила своего друга-лаборанта измерить точный состав воды.

Друг провел анализ, в ходе которого он измерил содержание каждого иона (приведено в таблице справа) и общее содержание соли в минеральной воде (925 мг/л). К сожалению, из-за технических проблем он не смог измерить содержание  $Mg^{2+}$  и  $HCO_3^-$ -ионов.

Ион	Содержание (мг/л)
$SO_4^{2-}$	402
$Cl^-$	49,4
$HCO_3^-$	?
$Mg^{2+}$	?
$Na^+$	31,2
$Ca^{2+}$	164

К счастью, лаборант прекрасно знал, что в растворе соблюдается баланс зарядов: суммы положительных и отрицательных зарядов должны быть равны.

**c)** Вырази при помощи баланса зарядов количество ионов  $HCO_3^-$   $n(HCO_3^-)$  в литре минеральной воды через количество ионов  $Mg^{2+}$   $n(Mg^{2+})$  (2,5)

**d)** Рассчитай содержание ионов  $Mg^{2+}$  и  $HCO_3^-$  в данной минеральной воде. (3,5)

### Задача 4. Мошенничество в интернете (11б)

С 1866-го года в США изготавливают пятицентовые монеты “никель” из сплава меди и никеля  $Cu_{75}Ni_{25}$  (числа обозначают массовый процент). Однако в последние десятилетия цена на никель выросла, и поэтому монетный двор США принял решение попробовать для изготовления монет сплавы с меньшим содержанием никеля.

Заинтересованный в нумизматике химик Ник купил через интернет пробную монету, якобы произведенную монетным двором США в 2014-ом году. Монета выглядела как обычная пятицентовая монета, однако должна была быть сделана из сплава  $Cu_{77}Ni_{23}$ . Для проверки состава монеты Ник решил измерить содержание металлов при помощи комплексонометрического титрования. Для этого он отрезал от монеты небольшой

кусочек (0,2020 г), который “растворил” в разбавленной азотной кислоте. По окончании реакции, в ходе которой выделился NO, он количественно перенес образовавшийся раствор в мерную колбу объемом 100,00 см<sup>3</sup> и заполнил водой до отметки. Далее для количественного анализа он отмерил в коническую колбу 10,00 см<sup>3</sup> полученного раствора и добавил к нему воды и буферного раствора, чтобы во время титрования значение pH оставалось неизменным. В качестве титранта Ник использовал водный раствор этилендиаминтетраацетата (ЭДТА), для изготовления которого он взвесил 1,1998 г вещества Na<sub>2</sub>EDTA·H<sub>2</sub>O ( $M = 372,24$  г/моль) и растворил его в воде так, чтобы итоговый объем раствора равнялся 100,00 см<sup>3</sup>. При титровании ЭДТА реагирует с катионами металлов в отношении 1:1. На титрование у Ника ушло в среднем 10,06 см<sup>3</sup> титранта.

- a) Напиши уравнение реакции обоих металлов сплава с разбавленной азотной кислотой в общем виде, обозначая реагирующий металл как “M” (1,5)
- b) Напиши уравнение реакции между медью и концентрированной азотной кислоты, зная, что образуется оксид азота, в котором степень окисления азота на два выше, чем в NO. (1)
- c) Покажи при помощи вычислений, что Ник стал жертвой мошенничества в интернете купив обычную монету, сделанную из сплава Cu<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>. Предположи, что в сплаве нет примесей и все процессы происходили без потерь. (2)
- Ник решил, что самостоятельно сделает уникальную монету, состав которой соответствовал бы Cu<sub>77</sub>Ni<sub>23</sub>, осадив на оригинальную монету (Cu<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub>) медь ( $\rho = 8,96$  г/см<sup>3</sup>). Чтобы изготовленную монету было невозможно отличить от произведённую монетным двором США пятицентовой монеты по массе, сначала Ник равномерно отшлифовал монету (диаметр монеты в процессе шлифовки не изменился) и только после этого начал осаждать на нее медь. Стандартный вес пятицентовой монеты США равен 5,000 г, диаметр 21,21 мм и толщина 1,95 мм.
- d) Рассчитай диаметр и толщину изготовленной Ником монеты, при условии, что медь осаждалась равномерно. (6,5)

### Задача 5. Зашифрованный протокол синтеза (8 б)

На дворе 2059-ый год и Пяrtleль работает в министерстве правды, где его заданием является подвергать цензуре научные эксперименты. По мнению Пяrtleля научные эксперименты вообще нужно запретить из-за их опасности, однако раз некоторые люди считают, что немного науки все еще необходимо, Пяrtleль занимается лишь цензурированием экспериментов. Далее представлен протокол синтеза одного вещества, который прошел через рабочий стол Пяrtleля.

В водный раствор добавили черно-серое простое вещество X<sub>2</sub>, которому свойственна сублимация, и темно-красное простое вещество Y, которое используется в изготовлении намазки спичечного коробка. X<sub>2</sub> и Y прореагировали между собой и образовали разные по составу вещества A и B (реакции 1, 2). Степени окисления элементов не изменились в ходе гидролиза соединений A и B, в результате которого образовались кислоты HX, H<sub>3</sub>YO<sub>3</sub> и H<sub>3</sub>YO<sub>4</sub> (реакции 3, 4). В ходе реакции нуклеофильного замещения, в которой гидроксильная группа заменилась на -X, из исходного вещества получился промежуточный продукт (реакция 5). Полученный промежуточный продукт восстановили



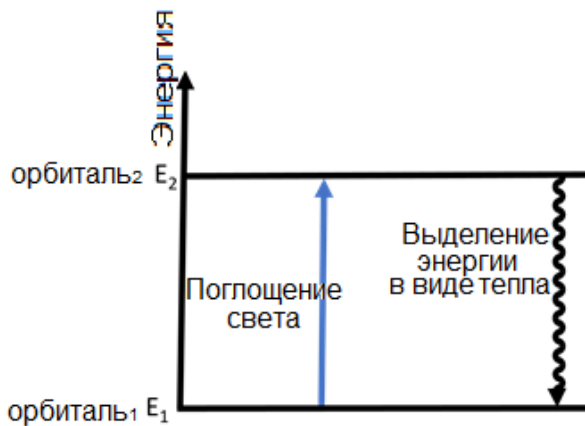


Рисунок 1. Поглощение энергии света веществом и выделение энергии в виде тепла

Как и прочие виды электромагнитического излучения (например, ультрафиолетовое или инфракрасное), видимый свет можно описать и как поток частиц, и как волну с определённой длиной (расстоянием между “гребнями”). Энергию поглощаемого веществом света ( $E_{\text{свет}}$ ), длину волны света ( $\lambda$ ) и разницу между соответствующими энергетическими уровнями ( $E_2 - E_1$ ) связывает уравнение  $E_{\text{свет}} = \frac{hc}{\lambda} = E_2 - E_1$ , в котором  $h$  – это постоянная Планка ( $6,63 \cdot 10^{-34}$  Дж·с), а  $c$  – это скорость света в вакууме ( $3 \cdot 10^8$  м/с).

Спектры поглощений на рисунке 2а показывают, свет с каким значением волнового числа поглощают некоторые комплексы. Волновое число, приведённое на оси  $x$ , обратно пропорционально длине волны.

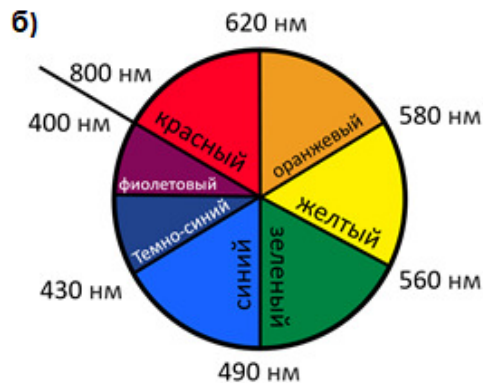
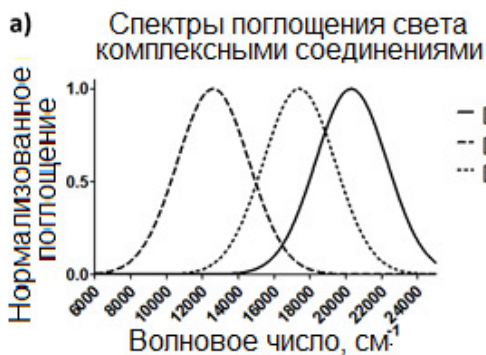


Рисунок 2. Поглощение света некоторыми комплексами (слева) и связь между цветом поглощаемого света и цветом вещества (справа)

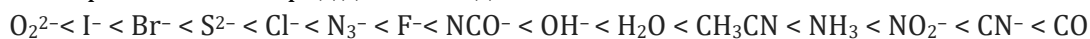
- а) **i)** Когда волновое число света растёт, длина волны поглощённого света растёт, уменьшается или остаётся неизменной? (0,5)
- ii)** Когда волновое число света растёт, энергия поглощённого света растёт, уменьшается или остаётся неизменной? (0,5)
- iii)** Сколько длин волны поместится в ровно 1 метр, если известно, что волновое число волны равно  $50\,000\text{ см}^{-1}$ ? (0,5)
- iv)** Является ли рассмотренное в подпункте а) **iii)** излучение видимым светом, ультрафиолетовым или инфракрасным излучением? (0,5)
- б) Определи при помощи вычислений, каким цветом обладают растворы приведённых на рисунке 2а комплексов, если взглянуть на них против света. Для нахождения цвета раствора используй приведённый на рисунке 2б цветовой круг. Подсказка: каротиноиды, которые придают цвет

моркови, отлично поглощают синий свет.

(1,5)

Относительные цвета комплексов можно определить на основе спектрохимического ряда, в котором частицы расставлены **в порядке возрастания** разницы между энергетическими уровнями ( $E_2 - E_1$ ), связанной с поглощением света комплексами. Спектрохимический ряд имеется как для ионов металлов, так и для лигандов.

Спектрохимический ряд для лигандов:



Спектрохимический ряд для ионов металлов:



Однажды с десяти банок в лаборатории пропали этикетки. К счастью, лаборант помнит, что в пяти банках на верхней полке стояли натриевые соли различных лигандов (NaCl, NaCN, NaBr, NaF) и гидрат аммиака ( $NH_3 \cdot H_2O$ ), а в пяти банках на нижней полке – хлориды металлов (хлориды  $Mn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $V^{3+}$  и  $Co^{2+}$ ). Гидрат аммония можно опознать по запаху, а для определения прочих веществ пришлось приготовить их растворы, попарно их смешать и измерить спектр поглощения каждого полученного комплекса. Чтобы зря не тратить вещества, лаборант смешал только некоторые из возможных пар растворов. Результаты даны в приведенной ниже таблице. Предположи, что ион металла полностью прореагировал с добавленным раствором лиганда, образовав комплекс.

Лиганд \ Ион металла	Максимум поглощения света комплексом, нм				
	Натриевая соль 1	$NH_3 \cdot H_2O$	Натриевая соль 3	Натриевая соль 4	Натриевая соль 5
Ион металла А	769	465			662
Ион металла В	1333	1243		1736	
Ион металла С			376		621
Ион металла D		980			
Ион металла E		437	296		

с) Определи как лиганды, так и ионы металлов.

(3,5)

В комплексных соединениях различают внутреннюю и внешнюю сферы. Внутренняя сфера состоит из лигандов, непосредственно соединенных с центральным ионом металла; в формуле комплекса внутреннюю сферу записывают внутри квадратных скобок. Внешнюю сферу образуют один или несколько ионов (либо молекул растворителя), которых записывают снаружи квадратных скобок. Для изображения пространственной структуры в структурных формулах комплексных соединений используются т.н. стерео-связи. Химические связи, которые направлены вдаль от наблюдателя (внутри плоскости бумажного листа), отмечают клинообразной штриховой линией, а связи, направленные в сторону наблюдателя, клинообразной толстой линией.

Внутренняя сфера

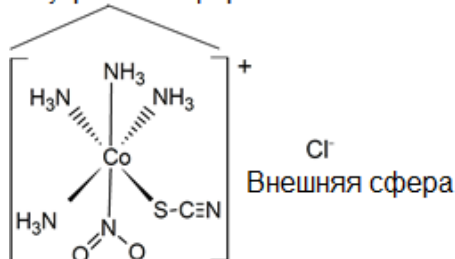


Рисунок 3. Пример структуры комплексного соединения  $[Co(NH_3)_4NO_2SCN]Cl$

Комплексные вещества могут обладать изомерией (изомеры имеют одинаковую суммарную формулу, но различную структуру). В случае изомерии координационной сферы, один либо несколько лигандов из внешней сферы поменяны местами с лигандом(-ами) из внутренней сферы.

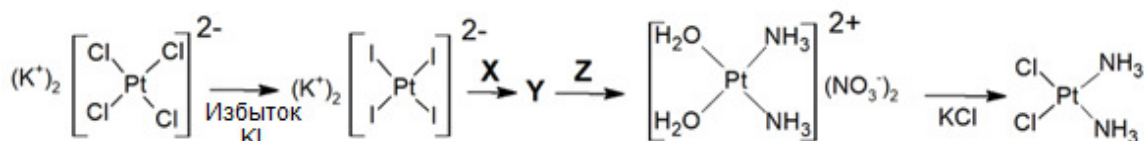
В случае изомерии связи, какой-либо из лигандов связан с центральным ионом металла через атом, различный от такового в другом связевом изомере. В случае геометрической изомерии, в изомерах различается положение лигандов (относительно друг друга) вокруг центрального иона металла. В случае оптической изомерии, внутренние сферы изомеров являются зеркальными отражениями друг друга.

**d)** Относительно показанного на *Рисунке 3* примера структуры комплексного соединения  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{NO}_2\text{SCN}]\text{Cl}$ , приведи по одному примеру структурной формулы для каждого типа изомерии.

- i)** изомер координационной сферы (0,5)
- ii)** изомер связи (0,5)
- iii)** геометрический изомер (0,5)
- iv)** оптический изомер (0,5)

Некоторые комплексные соединения используются как лекарства. Один из наиболее известных примеров – *цисплатин*, используемый для лечения раковых больных. Его *транс*-изомер, *трансплатин*, не обладает лечебными свойствами – поэтому получение правильного изомера в ходе синтеза особо важно. Молекула *цисплатина* – плоская, причем лиганды находятся в углах воображаемого квадрата, а атом Pt – в центре этого квадрата. В *транс*-изомере ионы  $\text{Cl}^-$  находятся в противоположных углах квадрата, а в *цис*-изомере они находятся в близлежащих углах квадрата. На приведенной ниже схеме показаны реакции синтеза *цисплатина*. Вещество **Z** – это соль, которая кроме кислорода и азота содержит 63,50% неизвестного металла.

**e)** Определи показанные на схеме вещества **X**, **Y** и **Z**. (1,5)



Чистоту полученного *цисплатина* можно быстро оценить с помощью теста Курнакова. В горячем водном растворе  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  дает при реакции с возможной добавкой *транс*-изомера белый, плохо растворимый осадок **S** (18,58% азота), а при реакции с самим *цисплатином* – желтое, хорошо растворимое комплексное соединение **L** (19,65% азота).

**f)** Определи при помощи вычислений, каковы суммарные формулы (они же брутто-формулы) комплексных соединений **S** и **L**. (2)

Комплексные соединения переходного металла **A** являются важными химикатами для промышленности. При реакции **A** с хлороводородной кислотой образуется **B** (реакция 1). При смешивании водных растворов веществ **B**, **C** и **D** (гашеная известь) (реакция 2) образуется комплексное вещество **E**. **C** – это трехатомная ядовитая летучая жидкость, пары которой имеют плотность, которая составляет 93% от плотности сухого воздуха. В ходе реакции 2 степень окисления ни одного элемента не меняется; во внутренней сфере соединения **E** каждый ион **A** окружен шестью однозарядными лигандами, образованными из вещества **C**. **E** – это кристаллогидрат, который содержит 11 молекул воды. Если к раствору **E** добавить двухэлементную соль **F** (соль **B** содержит по массе в 1,176 раза больше составляющего элемента  $\text{Cl}$ , чем соль **F**), образуется **G** (реакция 3). **G** – это комплексная соль, во внешней сфере которой находится два различных катиона в мольном соотношении 2:1, причем соответствующие катионам элементы расположены в периодической таблице друг за другом. В свою очередь, при добавлении к веществу **G** вещества **H**, образуются комплексное соединение **I** и карбонатный осадок (реакция 4). Внешняя сфера комплексного соединения **I** содержит ионы только одного элемента. Внутренние сферы комплексных соединений **E**, **G** и **I** идентичны. Если через раствор **I** пропустить

хлор, то образуется **J**, в котором степень окисления **A** на единицу больше, чем в соединении **I** (реакция **5**). **I** и **J** состоят из одних и тех же четырех элементов.

- g) i)** Напиши формулы веществ **A–J**; (5)  
**ii)** Напиши уравнения реакций **1–5**. (2,5)