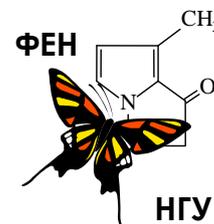




**51-я Всесибирская открытая олимпиада школьников**  
**Второй отборочный этап 2012-2013 уч. года**  
**Задания по химии**  
**11 класс**



*Дорогие ребята!*

*Вашему вниманию предлагается комплект заданий заочного тура Всесибирской олимпиады школьников по химии 2012-2013 года. В Вашем распоряжении почти полтора месяца времени и все доступные методические ресурсы: библиотеки, книги, задачники, Интернет и т.д. Единственное, о чем мы бы хотели Вас очень сильно попросить: постарайтесь выполнять задания максимально самостоятельно, не переписывая решения друг у друга.*

*Помните, что для того, чтобы попасть в число призеров, вовсе не обязательно правильно решить все задачи. Даже если Вам удастся найти частичное решение лишь к одному заданию, присылайте нам и его – для Вас это станет первым серьезным шагом на нелегком пути к познанию увлекательной и волшебной науки – химии. Мы, в свою очередь, будем знать о том, что где-то, может быть очень далеко от столицы Сибири, появился еще один любознательный школьник, интересы которого не ограничиваются дискотеками, развлекательными телепередачами, компьютерными играми и социальными сетями.*

*Для сокращения времени, затрачиваемого на проверку Ваших работ и процедуру подведения итогов, настоятельно просим Вас загружать Ваши решения на сайт и только в исключительных случаях посылать их нам по почте (но в этом случае Вы должны быть уверены, что мы получим их до 25.01.2013 г). Если у Вас нет возможности сканировать листы с решениями, попробуйте их сфотографировать, но обязательно затем проверьте, как они читаются на экране компьютера.*

*Успехов Вам во всех Ваших делах и начинаниях и с наступающим Новым годом!*

*С искренним уважением к Вам и Вашим педагогам и наставникам,*

*Методическая комиссия и жюри Всесибирской открытой олимпиады школьников.*

## Задание 1. «Новогодняя химия».

Согласно Китайскому календарю, наступающий 2013 год будет годом черной водяной Змеи. Существует мнение, что образ змеи помог Августу Кекуле объяснить строение молекулы простейшего ароматического углеводорода – бензола.

1. Кратко (в 2-3 предложения) поясните, как змея могла помочь Кекуле объяснить строение молекулы бензола.

Структурную формулу бензола в литературе отображают двумя способами:



2. Какая из этих структурных формул наиболее точно отображает истинное строение молекулы бензола? Дайте краткий, но обоснованный ответ.

Юный химик Вальдемар решил рассчитать теплоту сгорания бензола (газ), воспользовавшись приведенными ниже справочными данными об энергиях связей.

Связь	C–C	C–H	C=C	C=O	O–H	O=O
Энергия связи, кДж/моль	325	457	606	801	499	498

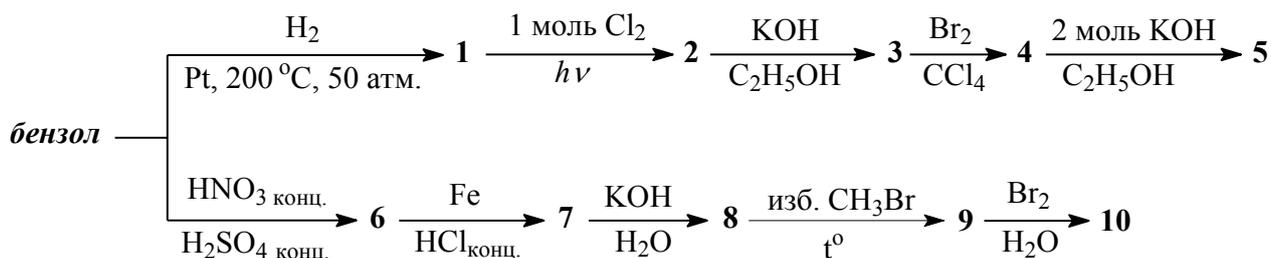
Получив значение теплоты сгорания  $Q = 3336$  кДж/моль, Вальдемар поспешил сравнить полученный результат со справочником, где он обнаружил величину  $Q_{\text{сгр.}} = 3170$  кДж/моль. Удивленный, он поспешил к своей старшей сестре Маше, которая тоже интересовалась химией. Она посмотрела на все его расчеты и сказала, что ход его рассуждений верный, а неправильный ответ он получил, поскольку в справочнике взял данные об энергиях не тех углерод-углеродных связей.

3. Напишите уравнение реакции сгорания бензола в избытке кислорода.

4. Предложите еще один пример углеводорода, для которого Вальдемар, руководствуясь приведенными справочными значениями, посчитал бы теплоту сгорания неверно. Кратко объясните свой ответ.

5. Руководствуясь приведенными в условии задачи справочными значениями энергий связи и теплоты сгорания бензола, рассчитайте энергию углерод-углеродных связей в молекуле бензола.

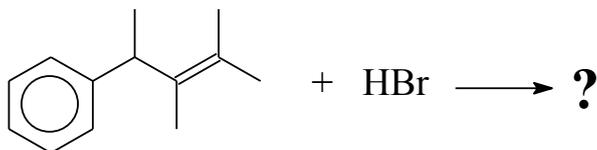
Для того, чтобы хоть как-то реабилитироваться в глазах Маши, Вальдемар попросил ее дать еще какое-нибудь задание. Маша открыла соответствующий раздел своего учебника по органической химии, и предложила ему расшифровать цепочку превращений:



6. Приведите структурные формулы соединений 1–10.



Вальдемар справился с этим заданием довольно быстро и попросил Машу дать задание посложнее. Она предложила ему изобразить структурную формулу продукта реакции присоединения бромоводорода к некоему алкену и объяснить, почему получился именно этот продукт, написав последовательность стадий (раскрыв механизм реакции):



7. Помогите Вальдемару написать структурную формулу образующегося продукта и предложите механизм этой реакции.

### Задание 2. «Двумерный мир».

В 2010 г. А. К. Гейму и К. С. Новосёлову была присуждена Нобелевская премия по физике за “новаторские эксперименты по исследованию двумерного материала – *графена*”. Графен представляет из себя слой атомов углерода, находящихся в  $sp^2$ -гибридизации и соединенных посредством  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей в гексагональную двумерную кристаллическую решетку (рис.1). Правда, электроны в графене все еще движутся в трех измерениях. Но наука не стоит на месте, и ничто не мешает нам мысленно представить себе пока еще фантастический материал, в котором у электрона будет всего 2 степени свободы. Тогда, согласно основным законам физики и химии, состояние электрона в атоме будет описываться всего тремя квантовыми числами:

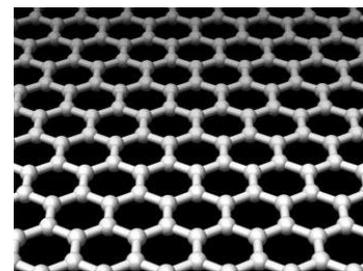


Рис. 1. Двумерная решетка графена

- главным  $n = 1, 2, 3, \dots$ ;
- магнитным  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm (n-1)$ ;
- спиновым  $s = \pm 1/2$ ,

то есть будет отсутствовать орбитальное число  $l$ , а форма орбитали будет определяться значением магнитного квантового числа  $m$ . В таком двумерном мире Периодическая система элементов выглядела бы примерно так, как показано на рис. 2.

А <sup>1</sup>							Б <sup>2</sup>		
В <sup>3</sup>	Г <sup>4</sup>					Д <sup>5</sup>	Е <sup>6</sup>	Ж <sup>7</sup>	З <sup>8</sup>
И <sup>9</sup>	К <sup>10</sup>					Л <sup>11</sup>	М <sup>12</sup>	Н <sup>13</sup>	О <sup>14</sup>
П <sup>15</sup>	Р <sup>16</sup>	С <sup>17</sup>	Т <sup>18</sup>	У <sup>19</sup>	Ф <sup>20</sup>	Х <sup>21</sup>	Ц <sup>22</sup>	Ч <sup>23</sup>	Ш <sup>24</sup>
.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....

Рис. 2. Двумерная Периодическая система элементов

1. Напишите полные электронные конфигурации элементов Д, Е, Ж и З. С помощью квантовых ячеек изобразите распределение электронов на внешнем (валентном) уровне. Укажите возможные валентности для этих элементов.

2. Какой элемент двумерной ПС образует наиболее устойчивую двухатомную молекулу? А какой элемент мог бы послужить основой для двумерной органической химии? Какой из элементов, приведенных на рис. 2, имеет максимальный потенциал ионизации, а какой – максимальное сродство к электрону?

3. Пользуясь аналогией с трехмерным миром, попробуйте закончить следующие уравнения химических реакций:

а)  $A_2 + Ж_2 =$ ; б)  $K + E_2 =$ ; в)  $П + O =$ ; г)  $Л + АН =$ ; д)  $H_2 + PC_2 =$ ; е)  $A_2 + E_2 =$ ;  
ж)  $C + АН =$ ; з)  $Ф + АН =$ .

4. Сформулируйте «правило октета» и «правило 18 электронов» для привычного трехмерного мира и аналогичные правила для двумерного мира.

5. Напишите формулы всех бинарных соединений, которые могут образовывать с элементом Ж элементы Ц и Ч, а также изобразите их геометрическое строение с указанием примерных значений валентных углов.

6. Напишите полные электронные конфигурации катионов  $C^{3+}$  и  $Ф^{2+}$ . Какие координационные числа будут наиболее характерны для этих центральных атомов в образуемых ими комплексных соединениях?

### Задание 3. «Горящее море».

*«А лисички  
Взяли спички,  
К морю синему пошли,  
Море синее зажгли...  
Долго, долго крокодил  
Море синее тушил  
Пирогами, и блинами,  
И сушёными грибами».*

К. Чуковский. Путаница.



В 2012 г исполнилось 210 лет со дня рождения известного русского ученого Германа Ивановича Гесса, который является основоположником современной термохимии. Согласно следствию из его закона, тепловой эффект химической реакции равен сумме теплот образования продуктов за вычетом суммы теплот образования реагентов (с учетом стехиометрических коэффициентов). Теплоты образования простых веществ в их устойчивых состояниях (например, для кислорода это  $O_{2(газ)}$ ) равны нулю.

По Википедии, «горение – сложный физико-химический процесс превращения компонентов горючей смеси в продукты сгорания с выделением теплового излучения, света и лучистой энергии. Описать природу горения можно как бурно идущее окисление». Опытным путем установлено, что смесь может гореть, если в ходе взаимодействия выделяется более 1,5 кДж тепла на 1 г исходных веществ.

Эти знания помогут нам установить, можно ли все-таки поджечь море (для простоты будем считать, что оно состоит из чистой воды), если окружить его не воздушной атмосферой, а чистым кислородом или какими-то другими газами, обладающими сильными окислительными свойствами.

1. Для начала уравняйте предполагаемые реакции окисления воды в атмосфере различных газов:

а)  $H_2O + O_2 = H_2O_2$ ; б)  $H_2O + O_3 = H_2O_2 + O_2$ ; в)  $H_2O + F_2 = HF + O_2$ ;  
г)  $H_2O + OF_2 = HF + O_2$ ; д)  $H_2O + NF_3 = HF + O_2 + N_2$ ; е)  $H_2O + N_2F_4 = HF + O_2 + N_2$ ;  
ж)  $H_2O + IF_7 = HF + O_2 + I_{2(газ)}$ ; з)  $H_2O + BrF = HF + O_2 + Br_{2(газ)}$ .

2. Вычислите тепловые эффекты реакций, приведенных в п. 1.

Необходимые Вам для расчета стандартные теплоты образования реагентов и продуктов приведены в таблице:

Вещество	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	HF	OF <sub>2</sub>	NF <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	IF <sub>7</sub>	I <sub>2(газ)</sub>	BrF	Br <sub>2(газ)</sub>
Q <sub>образ</sub> , кДж/моль	286	136,1	-142,5	273,3	25,2	131,7	22	229,8	-57,5	42,4	-29,6

3. Рассчитайте теплоту сгорания 1 г стехиометрической (смешанной в необходимом по уравнению реакции соотношении) смеси для реакций, которые протекают с выделением тепла, и установите, в атмосфере каких газов море все-таки можно поджечь. В какой атмосфере море будет гореть самым жарким пламенем?

4. Ну а теперь, когда Вы, наконец, узнали, как поджечь море, порекомендуйте крокодилу два вещества, которые можно было бы использовать вместо пирогов и блинов, чтобы потушить так неосмотрительно зажженное Вами море.

5. Фториды N<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, IF<sub>7</sub> и BrF бурно реагируют и с холодной водой. Напишите уравнения реакций, сопровождающих растворение этих соединений в большом избытке воды.

#### Задание 4. «Самый русский элемент».

Неизвестный металл **X** – белый с серым оттенком, очень твёрдый, тугоплавкий, высококипящий, редкий. При 0.47 К переходит в сверхпроводящее состояние. Был открыт и выделен в чистом виде профессором Казанского университета Карлом Карловичем Клаусом в 1944 году. Первооткрыватель назвал его в честь России. У этого металла немало ценных и интересных свойств. По своим механическим, электрическим и химическим характеристикам он может соперничать со многими металлами и даже с платиной и золотом. **X** является катализатором многих химических реакций, его добавки увеличивают коррозионную устойчивость и износостойкость ряда металлов, сам **X** и его сплавы находят применение в качестве жаропрочных конструкционных материалов в аэрокосмической технике.

В компактном виде металл **X** не растворяется в щелочах, кислотах и даже в кипящей царской водке. Однако, несмотря на повышенную устойчивость в металлическом состоянии, **X** является самым «многовалентным» элементом: для него известны соединения в десяти различных степенях окисления, от -2 до +8. Легкость перехода из одного валентного состояния в другое и обилие этих состояний приводят к чрезвычайной сложности и своеобразию химии этого элемента, которая до сих пор изобилует множеством белых пятен.

1. Определите неизвестный металл **X**, если известно, что в соединении XF<sub>n</sub>, которое представляет собой тёмно-зелёные кристаллы, массовая доля F составляет 48,469 %.

Ниже приведена схема взаимопревращений различных соединений металла **X** (те же превращения показаны на рис. 1):

- 1)  $A + H_2 \xrightarrow{300^\circ C} X + H_2O$ ;
- 2)  $X + O_2 \xrightarrow{>700^\circ C} A + B \uparrow$ ;
- 3)  $X + CO \xrightarrow{180^\circ C, p} E$ ;
- 4)  $X + Cl_2 \xrightarrow{850^\circ C} F$ ;
- 5)  $F + KCl + H_2O \rightarrow G$ ;
- 6)  $B + HCl_{(конц.)} + NH_4Cl_{(конц.)} \rightarrow D \downarrow + Cl_2 \uparrow + H_2O$ ;
- 7)  $F + KOH_{(разб.)} + KBrO_3 \rightarrow C + KBr + KCl + H_2O$ ;
- 8)  $B + KOH \rightarrow C + O_2 \uparrow + H_2O$ .

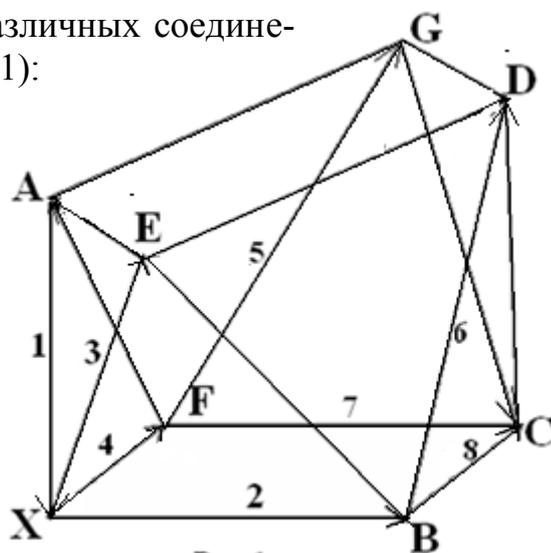


Рис.1

Дополнительно известно, что:

**A** – соединение сине-чёрного цвета, содержащее 75,94% **X** по массе.

**B** – соединение жёлто-оранжевого цвета, содержащее 61,21 % **X** по массе.

**C** – соединение элемента **X**, представляющее собой тёмно-зелёные кристаллы. Устойчиво в щелочном растворе, дающем осадок с раствором нитрата бария.

**D** – кристаллы чёрного цвета, содержащие 28,86 % **X** по массе.

**E** – летучая жидкость, в состав молекулы которой входит один атом **X**.

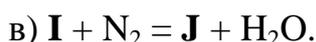
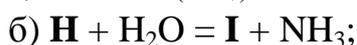
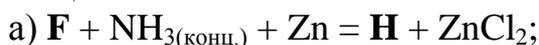
**F** – чёрно-коричневое вещество, разлагающееся при сильном нагревании. Массовая доля **X** равна 48,7%.

**G** – тёмно-красные кристаллы, растворимые в воде и неорганических кислотах. Измерения электропроводности водного раствора этих кристаллов показывают, что вещество диссоциирует на три иона.

2. Напишите формулы веществ **A-G** и приведите их названия.

3. Напишите уравнения реакций 1) - 8).

Уникальной особенностью некоторых комплексных соединений **X** является способность к каталитическому связыванию азота воздуха. Этот процесс может быть описан реакциями:



4. Определите формулы веществ **H – J**, напишите их названия и уравнения реакций

а) – в) если известно, что в веществе **H** содержание **X** 36,87 масс. %, содержание азота 30,65 масс. %:

5. На рисунке 1 изображена антипризма. Приведите примеры ионов или молекул, имеющих такое же строение по теории Гиллеспи.

### Задание 5. «Будьте здоровы!».

*"Чеснок да лук – от семи недуг"*

*"Чеснок да редька, так и на животе крепко"*

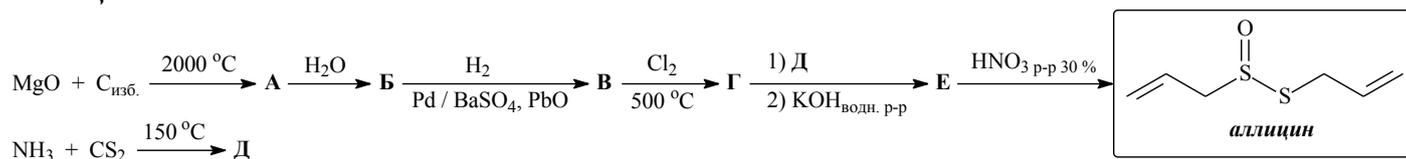
Русские поговорки



Чеснок – уникальная овощная культура, известная с древних времен не только как великолепная приправа к любому блюду, но и как замечательное лекарственное средство. Еще в Древнем Египте считали, что чеснок обладает укрепляющими свойствами. В Древней Греции и Риме были уверены, что он придает воинам храбрости, а в Китае чесноком лечили заболевания органов дыхания, пищеварения, использовали при эпидемиях чумы и холеры. Русские лекари придерживались мнения, что чеснок является лекарством от ядов, укусов змей, инфекционных заболеваний, чумы.

Механизм действия этого прекрасного профилактического средства от многих, в первую очередь, простудных заболеваний долгое время был неясен. Сегодня известно, что веществом, обуславливающим бактерицидное действие чеснока, является *аллицин*.

На приведенной ниже схеме представлен один из возможных способов синтеза **аллицина**.



Дополнительно также известно:

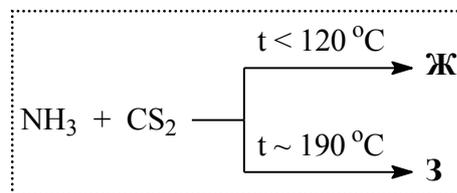
- соединение **А** является бинарным и содержит 42,57 % (по массе) углерода;
- в молекуле **Б** нет двойных связей;
- соединение **Д** является аналогом широко используемого в сельском хозяйстве удобрения и содержит (в % по массе):

15,78 – углерода, 36,80 – азота, 42,12 – серы, остальное – водород.

1. Установите молекулярные формулы соединений **А** и **Д** (приведите необходимые расчеты и рассуждения).

2. Изобразите структурные формулы соединений **Б–Е** и приведите их названия.

При взаимодействии аммиака с сероуглеродом, в зависимости от условий проведения реакции, помимо соединения **Д**, могут образоваться другие продукты. Так, при нагревании смеси до температуры 120 °С образуется соединение **Ж**, повышение температуры до 190 °С приводит к образованию **З**. Оба соединения (**Ж** и **З**) являются ионными.



3. Приведите структурную формулу соединения **Ж**, если оно имеет тот же качественный и количественный состав (ту же молекулярную формулу), что и соединение **Д**. Назовите это соединение. Напишите уравнение реакции получения этого соединения (приведенной на схеме), а также уравнение реакции его водного раствора с раствором хлорида железа(III).

4. Установите молекулярную формулу **З**, если известно, что оно содержит (% по массе) 20,33 % углерода, 47,42 % азота, 27,13 % серы и водород.

5. Изобразите структурную формулу соединения **З**. Как называется эта соль? Попробуйте объяснить устойчивость катиона, входящего в состав этой соли, используя резонансные структуры.