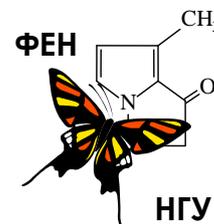




53-я Всесибирская открытая олимпиада школьников
Второй отборочный этап 2014-2015 уч. года
Задания по химии
11 класс



Дорогие ребята!

Вашему вниманию предлагается комплект заданий заочного тура Всесибирской олимпиады школьников по химии 2014-2015 года. В Вашем распоряжении почти полтора месяца времени и все доступные методические ресурсы: библиотеки, книги, задачники, Интернет, школьная лаборатория 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 25.01.2015 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. «Хемосудоку».

Заполните пустые клетки в каждой из трех таблиц символами химических элементов так, чтобы в любой строке (по горизонтали), в любом столбце (по вертикали) и в каждом из девяти блоков, выделенных жирными линиями, не было одинаковых символов. Заполняя каждую из таблиц, имейте в виду, что Вы можете использовать только те 9 символов, которые в этой таблице уже имеются.

1. Перерисуйте заполненные таблицы в тетрадь или скопируйте в файл с Вашим решением.

2. Приведите примеры (формулы и названия) 8 реально существующих бинарных (двухэлементных) соединений, образованных 16 элементами, содержащимися в любой паре из трех приведенных таблиц. Третью таблицу использовать нельзя, все 16 элементов должны быть разными!

			H					
Be	K							Na
Ca			Na		He	Be		Li
	Na	Ca		He	K		Rb	
	Rb		Be		Mg		Na	
	Be		Rb	H		Ca	K	
Na		Mg	K		Li			Ca
Rb							Be	K
					Ca			

F				B	C			N
	Si			F				P
Ne		N						
							C	Si
		Ne				P	F	
Si		C	O	P		N	Ne	
O	B	Si						
Al	Ne	F	N			Si		
			Si			O		Ne

		V	Sc	Cr			Ni	
				Co				
	Cr	Fe						Sc
	Ti			V	Cr			Cu
				Sc	Co	Ni		
Ni		Sc	Fe		Mn		Co	Cr
				Fe		V		
Sc			Co					
		Cu				Cr		Fe

Задание 2. «Желтый металл».

Люди добывают металл **М** с незапамятных времён. Уже в V тысячелетии до н. э. в эпоху неолита человечество столкнулось с этим металлом благодаря его распространению в самородном состоянии.

По предположению археологов, начало системной добычи было положено на Ближнем Востоке, откуда украшения, изготовленные из металла **М**, поставлялись, в частности, в Египет. Именно в Египте в гробнице королевы Зер и одной из королев Пу-аби Ур в Шумерской цивилизации были найдены первые украшения из этого металла, датируемые III тыс. до н. э.



И Вам всего хорошего!

Содержание **М** в земной коре очень низкое – приблизительно $2 \cdot 10^{-7}$ масс. %, но месторождения и участки, резко обогащенные металлом, весьма многочисленны. Кроме того, **М** содержится в воде: каждый литр и морской, и речной воды несёт примерно $4 \cdot 10^{-6}$ г металла **М**. За всю историю человечеством добыто около 170 000 тонн этого металла. Если сплавить весь этот металл воедино и придать ему кубическую форму, размеры такого «кубика» были бы весьма внушительны, несмотря на очень высокую плотность ($19,32 \text{ г/см}^3$).

В отличие от большинства металлов, легко разрушающихся под действием окружающей среды, **М** – металл очень инертный. В обычных условиях он не взаимодействует с большинством кислот (даже с концентрированной азотной) и не образует оксидов, благодаря чему он был сразу отнесен к избранным, благородным металлам. Этот металл обеспечивает активы мировой финансовой системы, и стоимость его довольно высока: учетная цена в Центробанке РФ за один грамм металла 12 декабря 2014 г составляла 2148 руб. 32 коп.

1. Установите металл **М**, запишите электронную конфигурацию его атома в основном состоянии (в кратком виде). Посчитайте его среднее содержание в воде в моль/л.
2. Масса земной коры составляет порядка $2,8 \cdot 10^{19}$ тонн, объем мирового океана около 1,3 млрд км^3 . Оцените общие запасы металла **М** на нашей планете в тоннах. Проведите оценку длины стороны «кубика» (с точностью до десятых долей метра), который можно выплавить из добытого человеческого металла.
3. Оцените, сколько атомов металла **М** Вы могли бы приобрести за 1 копейку, если бы цена металла не зависела от суммы сделки? Сколько штук нейтронов и сколько штук электронов содержалось бы в Вашей покупке? Какой объем в мл занял бы весь приобретенный Вами металл?

С годами уверенность в «непогрешимости» **М** существенно поколебалась. В средние века алхимики обнаружили, что смесь концентрированных соляной и азотной кислот растворяет его даже при комнатной температуре. Правда, при длительном хранении эта смесь теряет значительную часть своей разъедающей способности. Соотношение компонентов смеси алхимики подбирали опытным путем, лишь несколько позднее было установлено, что наиболее едкими свойствами обладает такая смесь, в которой на одну молекулу азотной кислоты приходится три молекулы соляной.

4. Как называется упомянутая смесь кислот и почему она получила такое название? Какой объем 36 %-й соляной кислоты ($\rho = 1,18 \text{ г/мл}$) и 65 %-й азотной кислоты ($\rho = 1,40 \text{ г/мл}$) Вы возьмете, чтобы приготовить 100 мл этой смеси?
5. Попробуйте написать уравнение того самого химического взаимодействия компонентов смеси, которое приводит к потере ее окислительных свойств при длительном хранении (стехиометрия реакции соответствует соотношению кислот в наиболее едкой смеси). Напишите и уравнение реакции растворения **М** в этой смеси.

Теперь химики знают, что **М** сравнительно легко реагирует с кислородом и другими окислителями при участии комплексообразователей. Так, в водных растворах цианидов при доступе кислорода **М** растворяется с образованием комплексных солей [реакция 1], которые легко могут быть восстановлены до чистого металла **М**, например, цинковой пылью [2]. Реагирует **М** и с крепкой соляной кислотой, насыщенной хлором [3] (т.н. «гидрохлорирование»), и со смесью соляной и азидоводородной кислот [4], а в горячей концентрированной селеновой кислоте он растворяется без участия дополнительных окислителей [5].

6. Напишите уравнения реакций [1-5], которые упоминаются в тексте. Дайте названия соединениям металла **М**, которые получаются в ходе этих реакций.

Задание 3. «Производство серы и серной кислоты».

Вещества, содержащие серу, находят широкое применение в различных отраслях народного хозяйства. Значительная часть производимой серы и ее соединений используется для борьбы с вредителями сельскохозяйственных культур (главным образом винограда и хлопчатника), производства сульфитов, а также для вулканизации каучука при производстве резины. Сера применяется при производстве красителей и пигментов, взрывчатых веществ, спичек, искусственных волокон, люминофоров. Сера и содержащие ее вещества до сих пор используются для лечения кожных заболеваний. Но все же основная часть (более половины) добываемой серы расходуется на производство серной кислоты.

Сера является достаточно распространенным в природе элементом, но для промышленной добычи и последующей переработки обычно используют ограниченный набор источников: 1) сульфидные минералы (~20%); 2) самородная (элементарная) сера, т.е. простое вещество (~30%); 2) сероводород и серосодержащие соединения в природном газе в нефти (~50%).

1. Приведите минералогические названия и химические формулы двух сульфидных и двух не сульфидных, но содержащих серу минералов.

2. Напишите уравнения реакций обжига на воздухе Ваших сульфидных минералов, а также разложения минералов «не сульфидных» при их сильном нагревании.

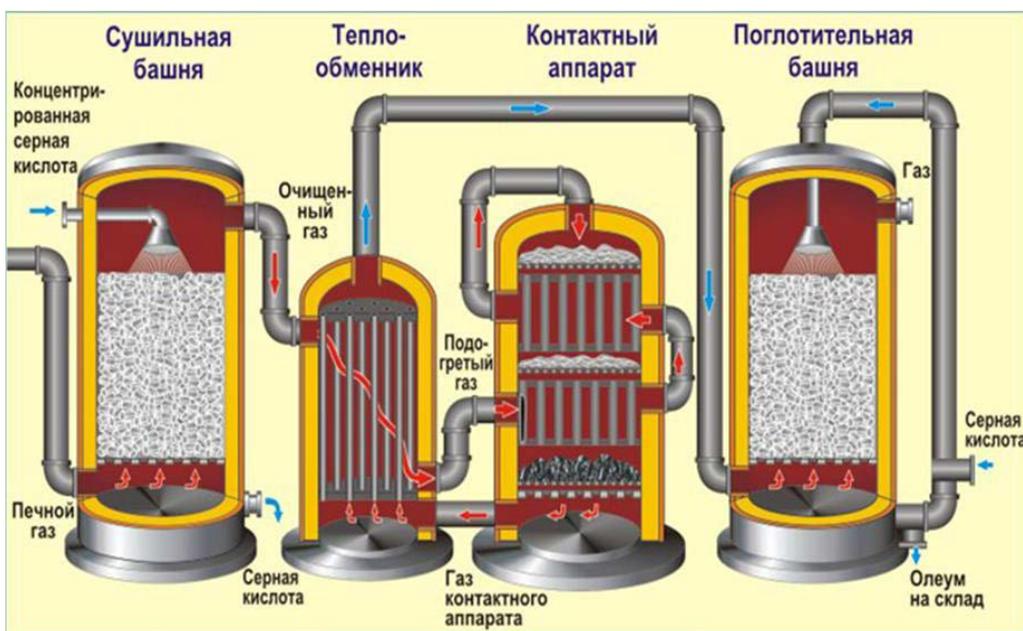
Получение серы из сероводорода осуществляют по технологии Л. Клауса, ключевые стадии которой включают сжигание части сероводорода до сернистого газа [реакция 1], которые затем реагируют с оставшимся H_2S в присутствии воды (поэтому этот процесс иногда называют «мокрый Клаус»), образуя серу [реакция 2].

3. Напишите уравнения реакций [1] и [2], а также суммарное уравнение реакции получения серы из сероводорода по технологии Клауса. Какую часть сероводорода из имеющегося объема V необходимо сжигать до сернистого газа в расчете на его полное последующее превращение в серу?

4. Запишите термохимические уравнения сгорания $H_2S_{(г.)}$ и $S_{(тв.)}$ до сернистого газа, если теплоты сгорания равны 562,1 кДж/моль и 296,9 кДж/моль соответственно. Рассчитайте тепловой эффект суммарной реакции образования 1 моль серы из сероводорода по технологии Клауса.

При производстве серной кислоты серу сначала сжигают, а образующийся SO_2 далее окисляют воздухом в серный ангидрид SO_3 [реакция 3] в контактном аппарате (см. рис.). Это газофазная экзотермическая обратимая реакция.

5. Напишите уравнение реакции [3]. Рассчитайте тепловой эффект этой реакции, если известно, что теплота образования $SO_{3(г.)}$ равна 396 кДж/моль. Перечислите три фактора, которые будут увеличивать выход SO_3 .



При проведении процесса в оптимальных условиях (соотношение $O_2 : SO_2 = 1 : 1$) с использованием оксидного катализатора на основе V_2O_5 (активен при температурах от $400^\circ C$ до $620^\circ C$) на среднем заводе удаётся получать ежедневно 500 т кислоты.

6. Напишите уравнение реакции гидратации (взаимодействия с водой) SO_3 [реакция 4]. Оцените, какое количество энергии ежедневно выделяется на заводе в ходе этого процесса, если известно, что тепловой эффект реакции гидратации SO_3 составляет 130 кДж/моль.

Эффективная утилизация этой энергии – важный фактор уменьшения цены серной кислоты. Обычно около 75% энергии используют для нагревания водяного пара и используют для производства электроэнергии в паровых турбинах с КПД около 30%, а оставшиеся 25% энергии обычно расходуют на теплоснабжение в окрестностях предприятия.

7. Оцените, какое количество электрической энергии (в МВт·ч) производит завод в сутки. Сколько небольших частных домиков площадью около 100 м^2 может отопить зимой такой завод, если на каждый дом в среднем требуется около 150 кВт·ч тепловой энергии в день?

Газообразный SO_3 нельзя поглощать водой, поскольку при контакте с ней он образует устойчивый «туман», состоящий из мельчайших капелек H_2SO_4 .

8. Оцените температуру, которую могла бы иметь 100% H_2SO_4 , если бы SO_3 поглощали водой с начальной температурой 25°C , а полученная кислота оставалась жидкой. Теплоёмкость нагревающейся водно-кислотной смеси для этой оценки возьмем среднюю между теплоемкостью воды и 100% кислоты: $2,5 \text{ кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$.

Чтобы избежать образования тумана, газообразный SO_3 вначале поглощают 90-98% серной кислотой, с которой он неограниченно смешивается, в конечном счете образуя олеум (раствор SO_3 в 100% серной кислоте). Полученный олеум затем разбавляют водой.

9. Сколько тонн 90% серной кислоты потребуется, чтобы полностью поглотить ежедневно производимое нашим средним заводом количество ангидрида с образованием 20% олеума. 20% - это массовая доля избыточного SO_3 в его растворе в 100% серной кислоте как растворителе.

10. Оцените, до какой температуры может нагреться 90% кислота в поглотительной башне в момент образования 100% кислоты. А какую температуру будет иметь 100% кислота, полученная взаимодействием 20% олеума с водой? Начальная температура в обоих случаях 25°C , теплоемкость смесей принять равной $1,5 \text{ кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$, что немного выше теплоемкости чистой 100% кислоты.

Задание 4. «Два реагента».

В результате взаимодействия **двух** реагентов получились **только** следующие вещества (приведены **все** продукты реакций без стехиометрических коэффициентов):

а) FeCl_2 ;	з) FeCl_3 ;	п) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
б) $\text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$;	и) $\text{FeCl}_3 + \text{S}_2\text{Cl}_2$;	р) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
в) $\text{FeCl}_2 + \text{H}_2$;	к) $\text{FeCl}_3 + \text{KCl} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$;	с) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ag}$;
г) $\text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$;	л) $\text{FeCl}_3 + \text{KClO}_4$;	т) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{Ag}$;
д) $\text{FeCl}_2 + \text{KCl} + \text{I}_2$;	м) $\text{FeCl}_3 + \text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$;	у) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{KCl}$;
е) $\text{FeCl}_2 + \text{HCl}$;	н) $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{NaBrO}_3$;	ф) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$;
ж) $\text{FeCl}_2 + \text{CuCl}_2$;	о) $\text{Fe}(\text{OH})_3$;	х) $\text{K}_2\text{FeO}_4 + \text{NO}$.

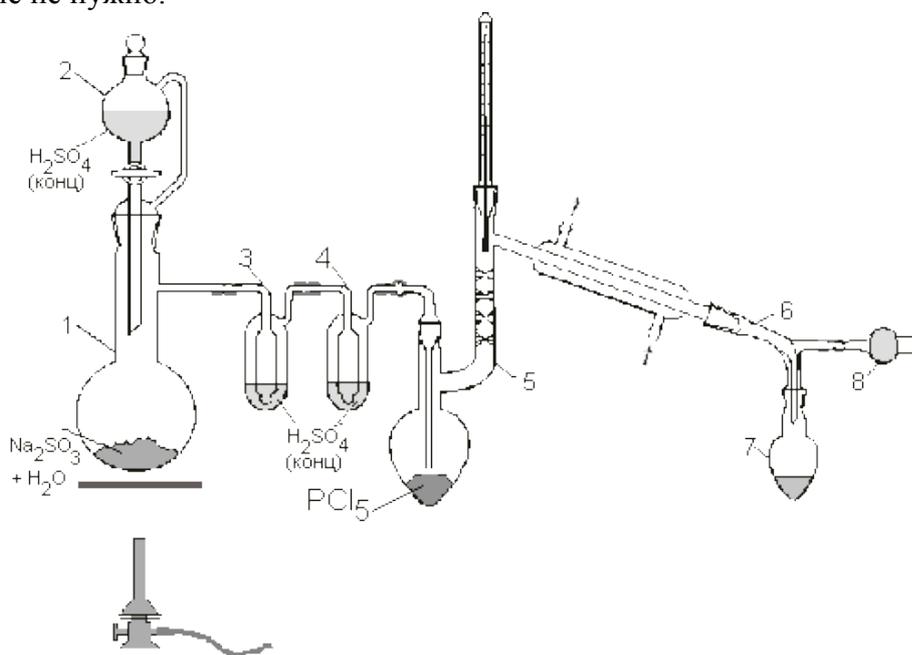
1. Установите реагенты и напишите уравнения реакций а) – х) (с указанием условий).

2. Приведите названия всех соединений, содержащих железо (как продуктов, так и реагентов). Дважды приводить одно и то же название не нужно.

Задание 5. «Реакция Вюрца».

«Вюрц Шарль Адольф родился в Страсбурге 26.11.1817 г. - французский химик, член Парижской и Петербургской академий наук. Работы Вюрца относятся главным образом к органической химии, которую он обогатил открытием новых соединений и новых общих методов синтеза».

Из энциклопедии.

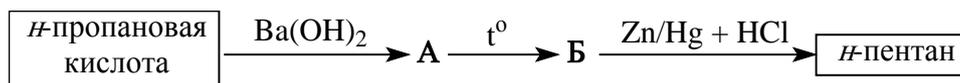


Существует множество способов получения алканов в лаборатории. Одним из этих способов, особенно предпочитаемым школьниками для осуществления на бумаге, является *реакция Вюрца*. Однако его кажущаяся простота весьма обманчива: далеко не все алканы можно получить по этой реакции с высоким выходом.

1. Какие исходные реагенты необходимы для синтеза по реакции Вюрца **а)** *n*-бутана; **б)** *n*-пентана? Объясните, почему один из этих алканов получается с высоким выходом, а второй получается в смеси с другими (*какими?*) алканами.

2. Помимо упомянутой реакции Вюрца, алканы можно получать из солей карбоновых кислот. Предложите способы получения *n*-бутана из а) *n*-пропаноата натрия; б) *n*-пентаноата натрия (уравнения реакций с условиями проведения). Обе эти реакции также именные. Приведите их названия.

Вашему вниманию предлагается схема получения *n*-пентана из *n*-пропановой кислоты:



3. Изобразите структурные формулы продуктов **А** и **Б**. Стадия превращения **Б** в *n*-пентан также является именной реакцией. Попробуйте вспомнить и ее название.

4. Известно, что константы скорости разрыва связей С-Н при третичном, вторичном и первичном атомах углерода относятся как 5 : 3 : 1. Определите соотношение продуктов в реакции монохлорирования *n*-пентана.

5. В 1849 году Вюрц, действуя едким кали на метиловый эфир изоциановой и триэтиловый эфир изоциануровой кислот, впервые получил органические амины. Изобразите структурные формулы упомянутых эфиров, напишите уравнения реакций.

6. При взаимодействии изомерных эфиров (циановой и циануровой кислот) со щелочью амины не получаются. Изобразите структурную формулу триэтилового эфира циануровой кислоты, напишите уравнение реакции щелочного гидролиза этого эфира.

7. Одна из деталей установки, приведенной на рис., также носит имя Вюрца, несмотря на то, что в оригинале эта установка была использована для получения неорганического соединения. Приведите полное название этой детали.

8. Напишите формулу и название того самого неорганического соединения, которое получают с помощью этой установки, а также уравнения реакций, протекающих внутри реакционных сосудов.

9. Какие функции в этой установке выполняют промывные склянки 3 и 4? Напишите уравнения реакций, поясняющих Ваш ответ.