

ТЕКСТЫ ОЛИМПИАДНЫХ ЗАДАНИЙ РЕГИОНАЛЬНОГО ЭТАПА  
ВСЕРОССИЙСКОЙ ОЛИМПИАДЫ ШКОЛЬНИКОВ ПО ХИМИИ

(для участников)

1 тур

2023–2024

## *Теоретический тур*

### Десятый класс

#### Задача 10-1

В неизвестную жидкость массой 13.0 г внесли порошок металла **X** массой 5.6 г. Реакция прошла полностью и образовался жёлтый крупнокристаллический осадок **Y** массой 7.2 г. Газ, полученный при сжигании 3.6 г **Y** в токе воздуха, пропустили через склянку с известковой водой. Известковая вода помутнела, а масса склянки увеличилась на 1.6 г. В лодочке после сжигания остался коричневый порошок **Z** массой 3.2 г.

Для анализа неизвестной жидкости отобрали пробу массой 6.5 г и сожгли. При этом наблюдалось пламя синего цвета, и образовалась газовая смесь с плотностью по воздуху 2.0, которую поглотили известковой водой. Склянка с помутневшей известковой водой стала тяжелее на 14.5 г.

1. Определите вещества **X**, **Y** и **Z**.
2. Определите качественный и количественный состав жидкости.
3. Запишите уравнения проведенных реакций (5 уравнений).

#### Задача 10-2

### **Металл-оборотень**

Стекло научились красить еще очень давно: так, немецкие горняки использовали популярную в их местах руду для окраски стекла. Руда имела цвет, характерный для металла **Y**, но выделить этот металл из данной руды не удавалось. Решив, что в деле замешаны духи, рудному минералу дали обидное прозвище, которое впоследствии частично перешло и к металлу **X**.

В 1751 году одному шведскому ученому все же удалось выделить металл **X** из описываемой руды. Для этого в одном из своих экспериментов он растворил в царской водке 500 г руды, на две трети состоящей из минерала **Z** (**p-ция 1**). Удалив нерастворимые примеси и упарив раствор, он решил разбавить фильтрат и поместить в него железный гвоздь, чтобы доказать наличие металла **Y**, но ничего не произошло. Сделав вывод, что руда не содержит **Y**, ученый продолжил опыты: с помощью обжига такого

же количества руды он смог получить вещество **A**, которое впоследствии восстановил углем и с выходом в 60% неожиданно получил 87.81 г серебристого металла **X** (р-ции 2, 3).

В современном мире металл **X** имеет большое промышленное значение, в первую очередь как легирующий агент при производстве различных сталей. Этим металлом также покрывают изделия из других металлов для предупреждения коррозии. Его используют и для создания монет, но не в таких масштабах, как **Y**. Для всего этого требуется чистый металл, который простым восстановлением получить нельзя. Один из методов очистки – синтез вещества **B** с дальнейшим его разложением. Для этого над техническим металлом **X** под небольшим давлением пропускают ядовитый газ **C** (р-ция 4), в результате чего весь металл переходит в жидкость **B**, которую дальше нагревают до 200°C, получая чистый **X** и газ **C**.

1. Металлы **X** и **Y** находятся в одном периоде таблицы Д.И. Менделеева. Определите эти металлы, вещества **A** – **C** и минерал **Z**. Ответы обоснуйте.
2. В какой цвет окрашивали стекла немецкие горняки при помощи руды?
3. Вещество **B** имеет молекулярное строение. Изобразите его геометрию, укажите координационный полиэдр металла **X**.
4. Запишите уравнения реакций 1 – 4.

### Задача 10-3

Студент второго курса химфака Петя осторожно постучал в дверь кабинета старого и недоброго преподавателя Василия Ивановича.

- Можно?

Заметив нерадивого студента, Василий Иванович тяжело вздохнул:

- Входи.

Покопавшись в ящике стола, он достал несложную задачу по аналитической химии. Петя приходил пересдавать ее уже в пятый раз. Юноша взял листочек и тихонько присел за краешек стола. Василий Иванович вернулся к книге, от которой его оторвал непрошенный гость.

Прочитав условие, Петя воодушевился. Задача выглядела совсем

несложной. Потратив десять минут на вычисления и записи, он решил потревожить профессора:

– Я всё.

Василий Иванович поправил очки, вчитываясь в непонятные каракули. Десяти секунд ему хватило на то, чтобы убедиться, что на листочке написана полная чушь.

– Молодой человек, кажется, вам пора вернуться на первый курс и заново учить неорганическую химию. Кислоту, о которой идёт речь в условии, не трёхосновная! Она одноосновная, и вы это должны прекрасно знать! Да и сильной она не является, что можно заметить, если внимательно прочесть условие. Но, так и быть, я дам вам ещё шанс.

Петя благодарно закивал и вновь затаился на углу стола, перечитывая задачу. Спустя пятнадцать минут несложных вычислений он с гордостью представил профессору новый ответ:  $pH = 1.265$ .

На этот раз Василий Иванович ещё быстрее нашёл ошибку:

– Я не могу сказать, что использованная вами формула неправильная, но есть один нюанс: концентрация протонов у вас получилась выше, чем концентрация кислоты! Думайте ещё.

На сей раз Петя обратился не только к остаткам своих знаний, но и к шпаргалке, припасённой в кармане. Квадратное уравнение, впрочем, пришлось решать своими силами, но на это Петиных навыков хватило. Новый ответ,  $pH = 1.491$ , Петя представил профессору уже с меньшим пафосом, однако бояться в этот раз не стоило: Василий Иванович удовлетворительно кивнул. Решив – на сей раз куда быстрее и увереннее – дополнительную задачу на расчёт  $pH$  4.5 %-го раствора натриевой соли той же кислоты с плотностью 1.04 г/мл (ответ здесь получился 7.50), Петя выбежал из кабинета профессора с долгожданной тройкой в зачётке.

– Спасибо, Василий Иванович, дай Бог здоровья!

**1.** Не используя численных данных задачи, предложите две возможные формулы неорганических кислот, которым могла быть посвящена задача.

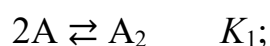
Почему эти кислоты не являются трёхосновными? Изобразите структурные формулы нейтральной формы и аниона каждой из кислот.

2. Установите константу кислотности и концентрацию раствора неизвестной кислоты. Приведите ваши расчёты и рассуждения.
3. Рассчитайте молярную концентрацию 4.5 %-го раствора моноватриевой соли этой кислоты и установите её формулу.
4. Какое значение рН Петя получил в первом случае, считая кислоту трёхосновной и сильной по всем трем ступеням?

### Задача 10-4

#### *Два равновесия – четыре атома*

В газовой фазе для элемента А устанавливаются следующие равновесия:



1. Какие два химических элемента в газовой фазе проявляют именно такие свойства? Изобразите структурные формулы молекул  $A_2$  и  $A_4$  для любого из них.
2. Запишите выражения для констант равновесия обеих реакций. Для удобства используйте обозначения  $m$  для давления мономера ( $A$ ),  $d$  – для давления димера ( $A_2$ ),  $t$  – для давления тетрамера ( $A_4$ ).

Точный анализ подобных выражений бывает затруднителен, однако принцип Ле Шателье позволяет получить качественную картину данной системы равновесий.

3. Качественно изобразите графики зависимости мольной доли мономера, димера и тетрамера от общего давления при фиксированной температуре (отобразите, выходит ли график на предел при очень больших и при очень маленьких давлениях, имеет ли максимумы и/или минимумы).

В серии экспериментов изучался состав пара А в зависимости от давления. Для этого при фиксированной температуре пары чистого А<sub>4</sub> помещали в сосуд постоянного объёма при начальном давлении  $p_0$ , после чего дожидались установления равновесия и фиксировали общее давление в сосуде  $p$ .

4. Получите выражения для  $p$  и  $p_0$  через  $K_1$ ,  $K_2$  и  $m$ . Приведите выкладки.

Мономер в эксперименте фиксировали методом ЭПР. Оказалось, что в экспериментах, для которых  $p$  близко к исходному  $p_0$ , с хорошей точностью выполняются следующие соотношения для  $m$  при двух температурах:

$$\text{- при температуре 1030 К: } m = \alpha (p - p_0) - 10.2(p - p_0)^2;$$

$$\text{- при температуре 1050 К: } m = \alpha (p - p_0) - 4.18(p - p_0)^2.$$

Значение  $\alpha$  оказалось одинаковым для двух температур. Соотношения записаны для давлений в бар.

5. Рассчитайте константу равновесия  $K_1$  при двух температурах (1030 К и 1050 К) и величину  $\alpha$ . По этим данным определите  $\Delta_r H^\circ$  и  $\Delta_r S^\circ$  первой реакции, считая, что они не зависят от температуры. Приведите Ваши выкладки.

Для решения п.4 воспользуйтесь тем, что для небольших  $x$ :

$$\sqrt{1+x} \approx 1 + \frac{x}{2} - \frac{x^2}{8}.$$

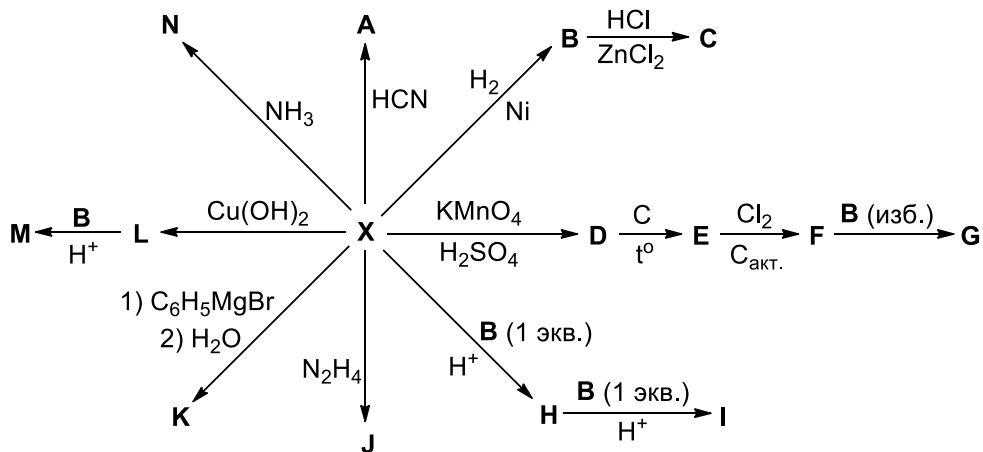
### Задача 10-5

#### **Окислитель или восстановитель?**

Вещество X, существующее при комнатной температуре и атмосферном давлении в газообразном состоянии, может проявлять окислительные, восстановительные и электрофильные свойства. Для полного поглощения 3.00 мг X требуется 150 мл щелочного раствора иода с концентрацией 0.240 г/л. При последующей нейтрализации щёлочи и титровании избытка иода 0.0105 М раствором тиосульфата натрия на титрование уходит 8.00 мл раствора Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

1. Определите вещество X и напишите уравнения протекающих реакций.

Вещество X способно вступать во множество реакций, некоторые из них представлены на схеме ниже.



Дополнительно известно, что соединение **N** содержит 51.4% углерода и 40.0% азота по массе.

2. Определите все зашифрованные на схеме вещества **A–N**. Напишите уравнение реакции **X** с раствором перманганата калия, подкисленным серной кислотой.

3. Вещество **X** склонно к полимеризации и сополимеризации. Приведите структуры элементарных звеньев полимера **X**, а также сополимера **X** с фенолом. Учтите, что в ходе образования сополимера нуклеофильные свойства проявляют атомы углерода фенола.

**ДЛЯ УЧАСТНИКОВ**  
**(теоретическая часть экспериментального тура)**

**Лист 1**

**10 КЛАСС**

В лабораторной практике и ряде технологических процессов часто возникает необходимость проведения работы в растворах, способных сохранять значение водородного показателя (рН) практически постоянным, не изменяющимся при добавлении к нему небольших количеств сильных кислот или сильных оснований, а также при разбавлении. В таких случаях пользуются так называемыми кислотно-основными буферными растворами. Как правило, кислотно-основные буферные растворы содержат в своем составе слабую кислоту и соль, образованную этой кислотой и сильным основанием (так, например, ацетатный буферный раствор состоит из уксусной кислоты и ацетата натрия), или слабое основание и соль, образованную этим основанием и сильной кислотой (так, например, аммиачный буферный раствор состоит из аммиака и хлорида аммония). Меняя соотношение компонентов, можно получать буферные растворы с различным значением рН.

**Теоретические задания:**

1. Почему при добавлении к кислотно-основному буферному раствору небольших количеств сильных кислот или сильных оснований его значение рН практически не меняется? Ответ мотивируйте, используя уравнения химических реакций.
2. Буферный раствор, содержащий 0.2 М  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  и 0.2 М  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , смешали с равным объемом буферного раствора, содержащего 0.2 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и 0.2 М  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ . Будет ли проявлять буферные свойства полученная система? Ответ поясните.

**ДЛЯ УЧАСТНИКОВ**  
**(практическая часть экспериментального тура)**

**Лист 2**

**10 КЛАСС**

В лабораторной практике и ряде технологических процессов часто возникает необходимость проведения работы в растворах, способных сохранять значение водородного показателя (рН) практически постоянным, не изменяющимся при добавлении к нему небольших количеств сильных кислот или сильных оснований, а также при разбавлении. В таких случаях пользуются так называемыми кислотно-основными буферными растворами. Как правило, кислотно-основные буферные растворы содержат в своем составе слабую кислоту и соль, образованную этой кислотой и сильным основанием (так, например, ацетатный буферный раствор состоит из уксусной кислоты и ацетата натрия), или слабое основание и соль, образованную этим основанием и сильной кислотой (так, например, аммиачный буферный раствор состоит из аммиака и хлорида аммония). Меняя соотношение компонентов, можно получать буферные растворы с различным значением рН.

**Практические задания:**

3. Определите точную концентрацию исходного раствора NaOH методом кислотно-основного титрования.
  
4. Определите точную концентрацию уксусной кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в выданном Вам буферном растворе методом кислотно-основного титрования.
  
5. Используя полученные экспериментальные данные, рассчитайте значение рН анализируемого буферного раствора, если известно, что  $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1.75 \cdot 10^{-5}$ , а суммарная концентрация уксусной кислоты и ацетата натрия в анализируемом растворе составляет 0.1000 моль/л.

### Реагенты:

- Щавелевая кислота  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , водный раствор.
- Гидроксид натрия  $\text{NaOH}$ , водный раствор.
- Фенолфталеин, 0.1%-ный раствор в 60%-ном этаноле.

### Оборудование:

- Мерная колба (100.0 мл) – 1 шт.
- Мерная колба (200.0 мл) – 1 шт.
- Пробка для мерной колбы – 2 шт.
- Пипетка Мора (10.00 мл) – 1 шт.
- Резиновая груша или пипетатор – 1 шт.
- Капельница с дистиллированной водой – 1 шт.
- Капельница с раствором индикатора – 1 шт.
- Коническая колба для титрования (100 мл) – 2 шт.
- Бюретка прямая с краном (25 мл) – 1 шт.
- Стеклоанальная воронка для бюретки – 1 шт.
- Хлоркальциевая трубка с натронной известью – 1 шт.
- Штатив для титрования – 1 шт.

### Методика эксперимента:

1. *Приготовление стандартного раствора  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .* Растворенную в мерной колбе объемом 200.0 мл навеску щавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (масса навески указана на рабочем месте участника) разбавляют до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают, многократно переворачивая колбу. Рассчитывают молярную (моль/л) концентрацию приготовленного раствора  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Результат расчета молярной концентрации раствора  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  записывают с точностью до четырех значащих цифр.

2. *Стандартизация раствора  $\text{NaOH}$ .* В бюретку через воронку наливают раствор гидроксида натрия  $\text{NaOH}$  и закрывают ее хлоркальциевой трубкой с натронной известью. В коническую колбу для титрования емкостью 100 мл помещают пипеткой Мора 10.00 мл стандартного раствора щавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , добавляют 20 мл дистиллированной воды, 2–3 капли фенолфталеина и титруют

раствором гидроксида натрия до появления бледно-розовой окраски, устойчивой в течение 30 с. Титровать нужно по возможности быстро, а раствор не следует перемешивать слишком интенсивно во избежание поглощения раствором  $\text{CO}_2$  из воздуха. По бюретке измеряют объем раствора  $\text{NaOH}$ , пошедший на титрование, и записывают его с точностью до 0.10 мл. Заполняют бюретку до нулевой отметки, закрывают ее хлоркальциевой трубкой с натронной известью и повторяют титрование до получения трех результатов, попарно отличающихся друг от друга не более чем на 0.10 мл. Эти результаты усредняют и используют для расчета молярной (моль/л) концентрации исходного раствора  $\text{NaOH}$ . Результат расчета молярной концентрации раствора  $\text{NaOH}$  записывают с точностью до четырех значащих цифр.

**3. Приготовление ацетатного буферного раствора.** Выданный организаторами ацетатный буферный раствор в мерной колбе объемом 100.0 мл разбавляют до метки дистиллированной водой, закрывают пробкой и тщательно перемешивают, многократно переворачивая мерную колбу.

**4. Определение содержания  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в буферном растворе.** В бюретку через воронку наливают раствор гидроксида натрия  $\text{NaOH}$  и закрывают ее хлоркальциевой трубкой с натронной известью. В коническую колбу для титрования емкостью 100 мл помещают пипеткой Мора 10.00 мл ацетатного буферного раствора, 2–3 капли фенолфталеина и титруют раствором  $\text{NaOH}$  до получения окраски, одинаковой с окраской раствора-свидетеля (выдается организаторами). По бюретке измеряют объем раствора  $\text{NaOH}$ , пошедший на титрование, и записывают его с точностью до 0.10 мл. Заполняют бюретку до нулевой отметки, закрывают ее хлоркальциевой трубкой с натронной известью и повторяют титрование до получения трех результатов, попарно отличающихся друг от друга не более чем на 0.10 мл. Эти результаты усредняют и используют для расчета молярной (моль/л) концентрации  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в анализируемом растворе. Результат расчета молярной концентрации  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в растворе записывают с точностью до четырех значащих цифр.

**5. Расчет значения  $\text{pH}$  анализируемого буферного раствора.** Рассчитывают значение  $\text{pH}$  анализируемого буферного раствора, пользуясь формулой

$$\text{pH} = -\lg K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) + \lg \left( \frac{0.1000 - c(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} \right),$$

где  $c(\text{CH}_3\text{COOH})$  — концентрация уксусной кислоты в анализируемом растворе.