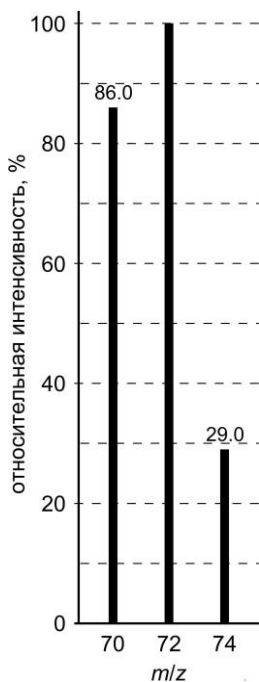


ПРИМЕР ОЛИМПИАДНОГО ЗАДАНИЯ ПО ХИМИИ 2013 ГОДА

Задание для командного первенства



1. Определите изотопный состав образца газообразного хлора, если в результате его масс-спектрометрического исследования были зарегистрированы молекулярные пики, изображенные на рисунке. Соответствует ли состав исследуемого образца природному изотопному распределению (молярные доли): $\chi(^{35}\text{Cl}) = 75,77\%$, $\chi(^{37}\text{Cl}) = 24,23\%$?

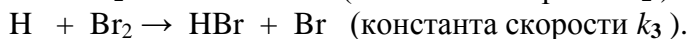
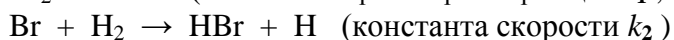
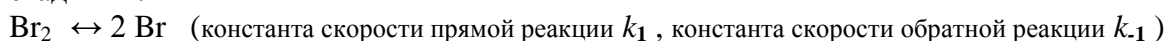
Масс-спектрометрия – это физический метод, основанный на измерении отношения массы к заряду m/z ионов, образующихся при ионизации исследуемого вещества. Как правило, при ионизации частицы приобретают единичный заряд, значит, отношение m/z численно равно их массе. В масс-спектрах величины m/z выражают в единицах относительных атомных масс.

2. Последовательно включены два электролизера. В первом, снабженном платиновыми электродами, исходно находилось 500 мл 40,0 % водного раствора серной кислоты (плотность раствора $\rho = 1,30$ г/мл), а во втором, снабженном медными электродами – водный раствор медного купороса и серной кислоты. При пропускании электрического тока температуру электролита первого электролизера поддерживали низкой (10 °С). При этом в первом электролизере выделилось 4,704 л газов (объем приведен к нормальным условиям), а на катоде второго электролизера – 12,7 г меди. После электролиза от электролита первого электролизера отбрали аликвоту объемом 10,0 см³, к которой прилили 50,0 мл 0,100 М раствора сульфата железа(II). На титрование полученного таким образом раствора было израсходовано 38,0 см³ 0,02 М раствора перманганата калия.

Напишите уравнения электродных реакций и рассчитайте доли тока, идущие на эти процессы. При расчете пренебречь изменением объема электролита в ходе электролиза.

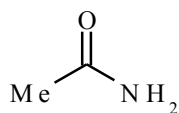
3. Удельная электрическая проводимость насыщенного раствора гидроксида серебра AgOH при 298 К равна $32,1 \cdot 10^{-4}$ См·м⁻¹, а воды, на которой он приготовлен, $1,4 \cdot 10^{-4}$ См·м⁻¹. Найти растворимость и произведение растворимости AgOH.

4. Механизм реакции взаимодействия водорода и брома представлен следующими стадиями:

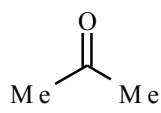


Получите выражение для скорости образования бромоводорода.

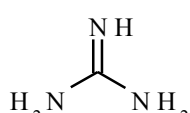
5. Составьте соединения (1-10) в ряд по уменьшению основности и обоснуйте ваш выбор:



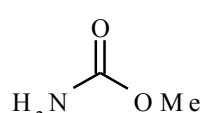
1



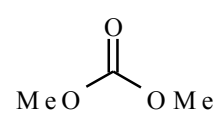
2



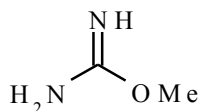
3



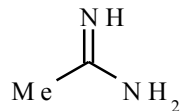
4



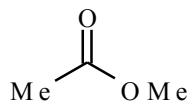
5



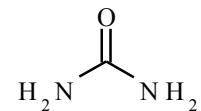
6



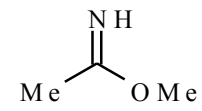
7



8



9



10

6. Предложите схему синтеза 2,3,3,4-тетраметилпентан-2,4-диола из уксусной кислоты и метанола с использованием реакции Гриньяра и любых неорганических реагентов. Обоснуйте все стадии. Что получается из этого диола при последовательном действии на него триборида фосфора и цинковой пыли?

Задание для личного первенства

1. Соль А, окрашивающая пламя в желтый цвет, при нагревании до 300°C плавится, при дальнейшем нагревании переходит в соль другой кислоты и при этом выделяется газ В, в котором очень быстро сгорает раскаленный уголь. При нагревании соли С выделяется такой же объем газа В, но наряду с этим образуется 40 г оксида, содержащего 80% двухвалентного металла, и выделяется газ бурого цвета. При нагревании с концентрированной серной кислотой кристаллов как соли А, так и соли С отгоняется жидкость, в которой растворяется медь. Определите состав и количество исходных солей А и С.

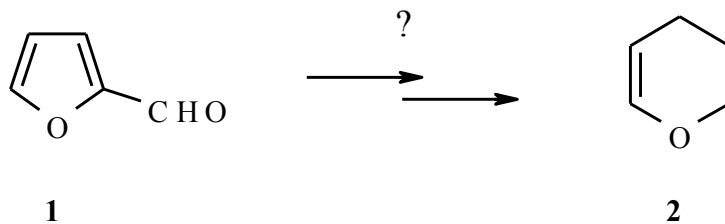
2. Рассчитайте длины волн поглощаемого света и установите окраску комплексов $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{TiF}_6]^{3-}$, $[\text{TiCl}_6]^{3-}$, если значения параметра расщепления кристаллическим полем для данных комплексов составляют 239,3; 203,6 и 152,3 кДж/моль соответственно. Постройте энергетические диаграммы d-орбиталей иона Ti^{3+} для комплексов $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{TiF}_6]^{3-}$, $[\text{TiCl}_6]^{3-}$, ($h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с, $c = 3 \cdot 10^8$ м/с). Объясните характер изменения окраски.

3. Вещество A_2B_4 подвергается термическому разложению: $\text{A}_2\text{B}_4(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{AB}_2(\text{г})$. Известно, что в реакцию введен 1 моль A_2B_4 , температура поддерживается постоянной, общее давление в системе при равновесии равно Р.

- Выведите формулы, связывающие парциальные давления и константу равновесия с общим давлением и степенью диссоциации α .
- Вычислите в каком направлении сместится равновесие реакции при изменении давления от Р до 0,5 Р
- Укажите в каком направлении сместится равновесие реакции, если объем системы уменьшить в 2 раза
- Найдите соотношение между K_p и K_c для системы, занимающей объем V и находящейся под давлением Р.

4. Раствор уксусноэтилового эфира с концентрацией 0,02 моль/л при $T = 293$ К омыляется раствором NaOH такой же концентрации в течение 12 мин на 10%. При увеличении температуры на 20° константа скорости реакции будет $15,6 \text{ л} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$. Реакция 2-го порядка. Рассчитать энергию активации этой реакции.

5. А) Предложите схему превращения фурфурола (1) в дигидропиран (2):



Б) Укажите возможные продукты щелочного гидролиза неопентилхлорида. Предложите реакционные схемы с учетом механизмов реакций. Объясните механизм реакций.

6. В распоряжении химика имеются следующие вещества: C_2H_5Cl , C_2H_5OH , CH_3COOH , $NaOH$, H_2SO_4 , MnO_2 . Какими из этих веществ и в каких минимальных количествах он может воспользоваться для получения 49,5 г 1,2-дихлорэтана, если считать, что выход продуктов реакций 100%. Напишите уравнения реакций.