



Всероссийская химическая олимпиада  
«Формула Единства» / «Третье тысячелетие»  
2019—2020 учебный год. Отборочный этап

## Задачи для 8 класса

### Задача 8.1

Максимальный балл:  $30 \times 1,5 = 45$ . Автор: Калиничев А. В.

Петя, гуляя по просторам интернета, просматривал многочисленные ролики, демонстрирующие химические опыты. Несмотря на большое разнообразие красочных реакций, Петя выделил 3 похожих, в которых экспериментатор получал осадки. В каждом опыте экспериментатор брал раствор соли и смешивал его с раствором щелочи (NaOH). Петя решил записать увиденные данные в таблицу (см. справа).

Соль	Цвет осадка
CuCl <sub>2</sub>	Голубой
NiCl <sub>2</sub>	Зелёный
MnCl <sub>2</sub>	Светло-розовый

Пете было очень интересно узнать, что объединяет эти реакции, поэтому он незамедлительно отправился искать ответы в учебниках по химии. Оказалось, что все три реакции относятся к реакциям ионного обмена. Признаками протекания таких реакций являются выделение не только осадков, но и газов, либо слабых электролитов (в частности воды).

1. Владая данной информацией, Пете не составило труда написать три уравнения, описывающих данные реакции. Напишите их и вы.

Петя понял, что хотел бы провести некоторые реакции ионного обмена самостоятельно, поэтому он отправился к своему учителю по химии. Учитель с радостью принял своего ученика и выдал соответствующие реактивы с инструкцией по их последовательному смешению.

Сперва Петя растворил 23,94 г безводного сульфата меди в 300 мл воды.

2. Рассчитайте массовую долю соли в полученном растворе.

Затем он упаривал раствор, пока его масса не стала равной 233,26 г.

3. Посчитайте, на сколько процентов при этом изменилась массовая доля соли в растворе.

К получившемуся раствору Петя последовательно прилил 108,4 г 18% раствора сульфида натрия ( $\rho = 1,2140$  г/мл), затем 12,73 мл 20% раствора поваренной соли ( $\rho = 1,1478$  г/мл) и, наконец, 88,66 мл 60% раствора нитрата серебра ( $\rho = 1,9160$  г/мл).

4. Помогите Пете понять, какие химические реакции произошли при последовательном смешении растворов. Запишите их, а также рассчитайте концентрации ионов (моль/л) в получившемся растворе и массовые доли веществ, образующих осадок, если таковой имеется.
5. Рассчитайте, какой объем раствора поваренной соли необходимо дополнительно добавить к получившемуся раствору, чтобы полностью осадить все возможные ионы из раствора.

После добавки раствора поваренной соли рассчитанного объёма осадок отфильтровали. Фильтрат поместили в тигель, выпарили досуха, а затем прокалили при 400°C. Выделившийся при этом газ X собрали в специальный газометр.

6. Определите выделившийся газ X и его объём (ст.у).

**Примечание.** Растворимостью осадков, в том числе малорастворимых, можно пренебречь. Все реакции протекают количественно. Плотность воды принять 1 г/мл. Вклад кристаллизационной воды в общий объём раствора можно не учитывать.

### Задача 8.2

Максимальный балл:  $30 \times 1,5 = 45$ . Автор: Попов Р. А.

Некоторые элементы способны образовывать амфотерные соединения. Под амфотерностью в химии понимается способность веществ реагировать как с кислотами, так и с основаниями.

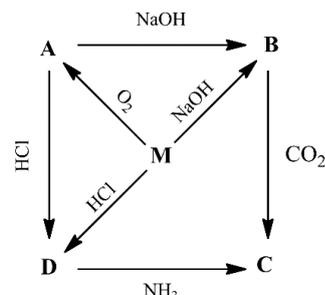
1. Приведите один пример амфотерного оксида и две реакции (с любой кислотой и с основанием), подтверждающие его свойства (указывайте, используете вы растворы или твёрдые чистые вещества).

Если к раствору соли **X** прилить раствор щелочи, то выпадает осадок. При дальнейшем добавлении щелочи осадок растворяется.

2. Возможна ли такая ситуация? Если да, то какая именно соль **X** может быть использована?

На схеме приведены превращения соединений, имеющих в своём составе металл **M**. Данный металл применяется при легировании сплавов, при этом значительно повышаются твёрдость, прочность и коррозионная стойкость материала. Известно, что при реакции **M** с кислородом масса исходной навески увеличивается в 2,78 раза. **B** содержит 7,32% **M** и 52,03% кислорода, координационное число центрального атома равно 4. **C** — белый осадок, из 10 граммов **D** образуется 5,38 граммов **C**.

3. Определите **M**, вещества **A** — **D**, приведите уравнения всех реакций, зашифрованных на схеме (7 штук). Для вещества **B** определите все степени окисления образующих его элементов. Считайте, что все реакции (за исключением перехода **M** в **A**) протекают в водных растворах.
4. Металл **M** также применяется в ядерной энергетике. Опишите его роль.



Металл **M** может реагировать с концентрированным раствором фторида аммония, образуя вещество **E** по своей структуре похожее на **B**.

5. Учитывая, что данная реакция является ОВР, определите окислитель.

При разложении **E** при высокой температуре образуется фторид аммония и бинарное соединение **F**, массовая доля фтора в нем 80,85%.

6. Определите вещества **E**, **F**, приведите уравнения реакций.

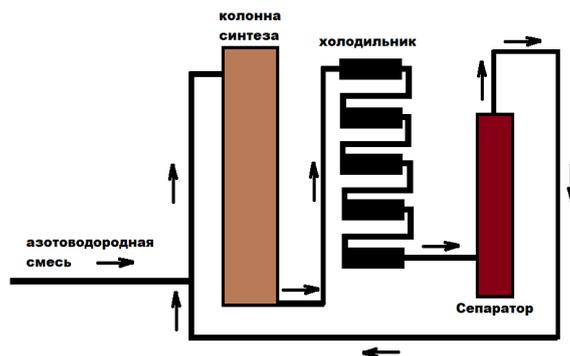
### Задача 8.3

Максимальный балл:  $30 \times 1,2 = 36$ . Автор: Филиппов И. П.

Аммиак относится к числу важнейших продуктов химической промышленности, ежегодное его мировое производство превышает 180 млн тонн. Он используется для производства азотных удобрений, взрывчатых веществ, азотной кислоты, аминов, а также различных полимерных соединений. В медицине 10% водный раствор аммиака, чаще называемый нашатырным спиртом, применяется для вывода человека из обморочных состояний. Чаще всего в промышленности аммиак синтезируют из составляющих его элементов — азота и водорода, при этом реакция катализируется оксидами алюминия, калия и кальция (процесс Габера-Боша).

Рассмотрите схему промышленной установки для получения аммиака. Стрелками показано движение реакционной газовой смеси, при этом она проходит через такие важные узлы, как колонна синтеза, холодильник и сепаратор.

Синтез осуществляется в толстостенных металлических колоннах при давлении газов в 350 атм. и температуре 500°C, что обеспечивает выход около 30%. На схеме видно, что колонна синтеза и холодильник (конденсатор) соединены друг с другом, при этом образуется замкнутая система.



1. Как получают водород и азот, используемые в синтезе аммиака?
2. Напишите уравнения реакции синтеза и разложения аммиака. Почему в реакционной смеси остаются непрореагировавшие исходные газы? Почему установка образует замкнутую систему, а газовая смесь каждый раз возвращается в начало установки? В какой части происходит вывод продукта реакции из системы?
3. Опишите роль холодильника, зачем реакционная смесь подаётся из холодильника в колонну? Для чего служит сепаратор?
4. Известно, что с повышением давления этой реакции увеличивается и её выход, однако на практике не используют давление выше 350 атм. Почему?
5. Известно, что повышение температуры приводит к увеличению скорости любой реакции. Объясните почему?

6. Напишите уравнение реакции синтеза нитрата аммония из аммиака и азотной кислоты. Для синтеза аммиака использовали 500 л азота, при этом выход реакции составил 25%. Полученный аммиак пустили на синтез нитрата аммония, найдите массу получившейся соли.

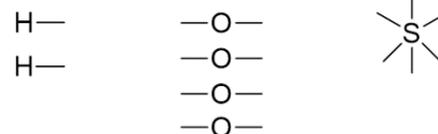
### Задача 8.4

Максимальный балл:  $30 \times 1 = 30$ . Автор: **Дмитриев В. А.**

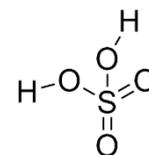
Валентность — это способность атомов химических элементов образовывать определённое число химических связей, а также название самого числа таких связей.

При записи молекулярной формулы мы не видим информации о том, как именно атомы связаны друг с другом. Особенно эта проблема актуальна для органической химии, но и в случае неорганических веществ зачастую очень полезно знать, какое именно у них строение. Для отображения такой информации химики используют структурные формулы: у каждого элемента определяется его возможная валентность в соединении, а далее составляется структурная формула по аналогии с конструктором «Лего».

Например, молекуле серной кислоты соответствует молекулярная формула  $H_2SO_4$ . Выпишем (см. рис. справа) отдельно все атомы, из которых она состоит (будем указывать «палочками», или валентными штрихами, валентности каждого атома).



Далее соберём атомы в молекулу так, чтобы валентность каждого атома не нарушалась. При этом единственным возможным вариантом окажется структурная формула, как на рисунке справа.



Даны следующие наборы элементов, которые вам предстоит превратить в структурные формулы:

1. один атом хлора, один — водорода, три — кислорода;
2. два атома углерода, два — водорода, четыре — кислорода;
3. три атома водорода, один — мышьяка, четыре — кислорода;
4. два атома натрия, два — серы, три — кислорода;
5. два атома азота, один — углерода, один — кислорода, два — водорода;
6. по одному атому водорода, серы, углерода и азота;
7. два атома водорода, шесть — серы;
8. семь атомов водорода, пять — фосфора, шестнадцать — кислорода.

Дополнительные задания:

9. У веществ 1–5 расставьте степени окисления для каждого элемента.
10. Назовите вещества 1–5.
11. Молекулярную формулу для набора атомов №5 можно записать двумя способами. Значит ли это, что можно собрать две разных молекулы? Если ответ — «да», расставьте в каждой из двух молекулярных формул соответствующие степени окисления, назовите оба вещества и изобразите для них структурные формулы.
12. Напишите реакцию взаимодействия вещества 1 с цинком.
13. Сколько s-орбиталей в одной молекуле, собранной из атомов набора №6?

- 
- Срок проведения отборочного тура олимпиады — с 20 октября по 20 ноября включительно. Призёры отборочного этапа будут приглашены на заключительный этап, проходящий в феврале–марте 2020 года.
  - Помните, что в большинстве задач требуется не только ответ, но и его полное обоснование.
  - Олимпиадные работы принимаются в электронном виде (допустимы как текстовые файлы, так и отсканированные копии бумажных работ). Подробнее см. на странице [formulo.org/ru/olymp/2019-chem-ru](http://formulo.org/ru/olymp/2019-chem-ru).
  - В работе не должны содержаться личные данные участника, то есть подписывать работу не следует.
  - Работы с признаками списывания и коллективного творчества рассматриваться не будут.



Всероссийская химическая олимпиада  
«Формула Единства» / «Третье тысячелетие»  
2019—2020 учебный год. Отборочный этап

## Задачи для 9 класса

### Задача 9.1

Максимальный балл:  $30 \times 1 = 30$ . Автор: Калиничев А. В.

Петя, гуляя по просторам интернета, просматривал многочисленные ролики, демонстрирующие химические опыты. Несмотря на большое разнообразие красочных реакций, Петя выделил 3 похожих, в которых экспериментатор получал осадки. В каждом опыте экспериментатор брал раствор соли и смешивал его с раствором щелочи (NaOH). Петя решил записать увиденные данные в таблицу (см. справа).

Соль	Цвет осадка
$\text{CuCl}_2$	Голубой
$\text{NiCl}_2$	Зелёный
$\text{MnCl}_2$	Светло-розовый

Пете было очень интересно узнать, что объединяет эти реакции, поэтому он незамедлительно отправился искать ответы в учебниках по химии. Оказалось, что все три реакции относятся к реакциям ионного обмена. Признаками протекания таких реакций являются выделение не только осадков, но и газов, либо слабых электролитов (в частности воды).

1. Владая данной информацией, Пете не составило труда написать три уравнения, описывающие реакции трёх солей, приведённых в таблице, с раствором каустической соды. Напишите их и вы.

Петя понял, что хотел бы провести некоторые реакции ионного обмена самостоятельно, поэтому он отправился к своему учителю по химии. Учитель с радостью принял своего ученика и выдал соответствующие реактивы с инструкцией по их последовательному смешению.

Сперва Петя растворил 37,44 г медного купороса в 300 мл воды.

2. Рассчитайте массовую долю сульфата меди в полученном растворе.

Затем он упаривал раствор, пока его масса не стала равной 233,26 г.

3. На сколько при этом изменилась массовая доля соли в растворе?

К получившемуся раствору Петя прилил 108,4 г 18% раствора сульфида натрия ( $\rho = 1,2140$  г/мл), затем 12,73 мл 3,928 М раствора поваренной соли и, наконец, 88,66 мл 60% раствора нитрата серебра ( $\rho = 1,9160$  г/мл).

4. Помогите Пете понять, какие химические реакции произошли при последовательном смешении растворов. Запишите их, а также рассчитайте концентрации ионов (моль/л) в получившемся растворе и массовые доли веществ, образующих осадок, если таковой имеется.
5. Рассчитайте какой объем раствора поваренной соли необходимо дополнительно добавить к получившемуся раствору, чтобы полностью осадить все возможные ионы из раствора.

После добавки раствора поваренной соли рассчитанного объёма осадок отфильтровали. Фильтрат поместили в тигель, выпарили досуха, а затем прокалили при  $400^\circ\text{C}$ . Выделившийся при этом газ X собрали в специальный газометр. Осадок растворили в избытке горячей концентрированной азотной кислоты. 75% объёма выделившегося бурого газа Y поместили в тот же газометр. После чего данную газовую смесь пробарботировали через 250 мл воды.

6. Определите выделившиеся газы X и Y. Рассчитайте состав раствора (в молярных концентрациях), полученного после барботирования.

**Примечание.** Растворимость осадков, в том числе малорастворимых, можно пренебречь. Все реакции протекают количественно. Плотность воды примите за 1 г/мл. Вклад кристаллизационной воды в общий объём раствора можно не учитывать.

## Задача 9.2

Максимальный балл:  $30 \times 1 = 30$ . Автор: **Попов Р. А.**

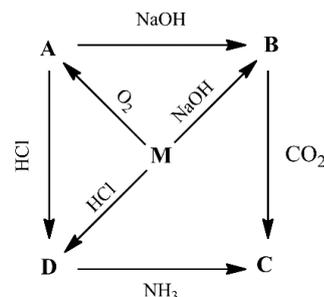
Некоторые элементы способны образовывать амфотерные соединения. Под амфотерностью в химии понимается способность веществ проявлять как кислотные, так и основные свойства, например, реагировать как с основаниями, так и с кислотами.

1. Приведите один пример амфотерного оксида и две реакции (с любой кислотой и с основанием), подтверждающие его свойства (указывайте, используете вы растворы или твёрдые чистые вещества).

Если к раствору соли **X** прилить раствор щелочи, то выпадает осадок. При дальнейшем добавлении щелочи осадок растворяется.

2. Возможна ли такая ситуация? Если да, то какая именно соль **X** может быть использована?

На схеме приведены превращения соединений, имеющих в своём составе металл **M**. Данный металл применяется при легировании сплавов, при этом значительно повышаются твёрдость, прочность и коррозионная стойкость материала. Известно, что при реакции **M** с кислородом масса исходной навески увеличивается в 2,78 раза. **B** содержит 7,32% **M** и 52,03% кислорода по массе, координационное число центрального атома равно 4. **C** — белый осадок, из 10 грамм **D** образуется 5,38 грамм **C**.



3. Определите **M**, вещества **A** — **D**, приведите уравнения всех семи реакций, зашифрованных на схеме. Для вещества **B** определите все степени окисления образующих его элементов. Считайте, что все реакции (за исключением перехода **M** в **A**) протекают в водных растворах.
4. Металл **M** также применяется в ядерной энергетике. Опишите его роль.

Также металл **M** может реагировать с концентрированным раствором фторида аммония, образующееся вещество **E** по своей структуре похоже на **B**.

5. Учитывая, что данная реакция — окислительно-восстановительная, определите окислитель.

При разложении **E** при высокой температуре образуется фторид аммония и бинарное соединение **F**, массовая доля фтора в нем 80,85%.

6. Определите вещества **E**, **F**, приведите уравнения реакций.

## Задача 9.3

Максимальный балл:  $30 \times 1,5 = 45$ . Автор: **Попов Р. А.**

При реакции простого вещества **X** со фтором могут образоваться бинарные соединения **A** и **B** в зависимости от соотношения реагентов. В соединении **A** массовая доля **X** равна 21,9%, при реакции соединения **B** с парами воды образуется смесь газов с плотностью по воздуху равной 0,993 и объёмной долей одного из газов 80%.

1. Определите соединения **A** и **B**, их состав подтвердите расчётом, приведите уравнения реакций их получения, а также реакцию **B** с парами воды.

Весьма занимательный эксперимент можно провести с использованием газа **A**. Если наполнить им какую-либо ёмкость, например, аквариум, и поместить сверху довольно лёгкий предмет, например, лодочку из фольги, то такая лодочка не будет опускаться на дно аквариума, а останется «парить в воздухе».

2. Объясните данный эксперимент. Рассчитайте плотность газа **A** (г/л) при температуре 30°C и давлении 1 атм. Можно ли использовать другие газы для этого эксперимента? Приведите пример такого газа (помните, что газы не могут быть ядовитыми или взрывоопасными в целях выполнения норм техники безопасности).

Реакция **X** с хлором приводит к соединениям **C** и **D**, при этом плотность паров **C** при давлении 1 атм. и температуре 70°C равна 3,66 г/л. Массовая доля **X** в **D** на 17,77% больше, чем в **B**. Известно, что в **D** присутствует связь **X—X**, при этом **D** может существовать в виде двух изомеров.

3. Определите состав соединений **C** и **D**, изобразите изомерные формы **D**.

При  $-78^{\circ}\text{C}$  **C** может вступить в реакцию с эквимолярным количеством хлора, при этом образуется неустойчивое соединение **E**. Стабилизировать его можно добавлением хлорида алюминия. Получающийся аддукт **F** с массовой долей хлора 80,8% имеет ионное строение.

4. Установите строение вещества **E** и аддукта **F**, из каких ионов он состоит?

#### Справочные материалы:

- Идеальные газы подчиняются уравнению Менделеева-Клапейрона:  $pV = nRT$ , где  $R$  — универсальная газовая постоянная, равная  $8,314 \text{ (м}^3 \cdot \text{Па)} / (\text{К} \cdot \text{моль})$ ,  $T$  — абсолютная температура в кельвинах.
- $1 \text{ атм.} = 101325 \text{ Па}$ .

### Задача 9.4

Максимальный балл:  $30 \times 2 = 60$ . Автор: **Попов Р. А.**

Элемент **X** входит в состав соединения **A** — ядовитого газа, являющегося стабильным радикалом. При растворении **A** в воде образуются две одноосновные кислоты в соотношении 1:1. На нейтрализацию раствора, полученного из 10 г **A**, требуется 37 г 16% раствора  $\text{NaOH}$ , при этом образуются соли **B** и **C**. Известно, что массовая доля **X** в **A** равна 52,59%. Соль **B** можно получить и при взаимодействии простого вещества **X** с горячим раствором щелочи.

1. Определите **X**, **A—C**, их состав подтвердите расчётом. Приведите уравнения четырёх реакций, описанных в условии. Для каких целей применяется **A**, чем это обусловлено?

В лабораторных условиях **A** получают взаимодействием соли **B** с щавелевой кислотой в присутствии серной кислоты.

2. Приведите уравнение описанной реакции.

С кислородом газ **A** не реагирует, но при взаимодействии с озоном образуется жидкость **D**. При этом **D** также является радикалом, который склонен к образованию димера (**D**<sub>2</sub>).

3. Определите **D** и **D**<sub>2</sub>, приведите реакцию образования **D**, если известно, что число молекул в ходе этой реакции не изменяется. Приведите структурную формулу жидкого **D**<sub>2</sub>.

4. На основании табличных данных (см. рис. справа) рассчитайте тепловой эффект реакции взаимодействия одного моль **A** с  $\text{HCl}$  с образованием **X** и воды.

вещество	$\Delta H^{\circ}_f$ , кДж/моль
$\text{A}_{(г)}$	102,6
$\text{HCl}_{(г)}$	-92,3
$\text{H}_2\text{O}_{(г)}$	-241,8

Элемент **X** также входит в состав газа **E**, плотность его паров 3,88 г/л (при н.у.), при растворении в воде образует соединение **F**.

5. Определите **E**, **F**. Является ли вещество **F** сильным или слабым электролитом? Качественно оцените, как изменится водородный показатель (рН) воды при растворении в ней **E**.

- 
- Срок проведения отборочного тура олимпиады — с 20 октября по 20 ноября включительно. Призёры отборочного этапа будут приглашены на заключительный этап, проходящий в феврале–марте 2020 года.
  - Помните, что в большинстве задач требуется не только ответ, но и его полное обоснование.
  - Олимпиадные работы принимаются в электронном виде (допустимы как текстовые файлы, так и отсканированные копии бумажных работ). Подробнее см. на странице [formulo.org/ru/olymp/2019-chem-ru](http://formulo.org/ru/olymp/2019-chem-ru).
  - В работе не должны содержаться личные данные участника, то есть подписывать работу не следует.
  - Работы с признаками списывания и коллективного творчества рассматриваться не будут.



Всероссийская химическая олимпиада  
«Формула Единства» / «Третье тысячелетие»  
2019—2020 учебный год. Отборочный этап

## Задачи для 10 класса

### Задача 10.1

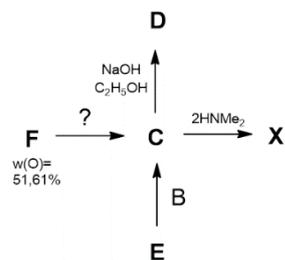
Максимальный балл:  $50 \times 1,2 = 60$ . Автор: Дмитриев В. А.

В алкане **A** массовая доля углерода на 69,02% больше массовой доли водорода.

1. Определите молекулярную формулу алкана **A**.

Ознакомьтесь со схемой, представленной справа.

Вещество **C** является прекурсором в синтезе очень популярного органического реагента **X**. Вещество **C** можно получить прямым взаимодействием вещества **E** с **B**. Известно, что  $M_r(\mathbf{A})$  в 1,127 раз меньше, чем  $M_r(\mathbf{B})$ . При обработке щёлочью в спиртовом растворе молекулы **C**, образуется углеводород **D**, при этом  $M_r(\mathbf{D})$  в 7,23 раза меньше  $M_r(\mathbf{C})$ . **F** представляет собой вязкую ядовитую жидкость, сладковатую на вкус и содержит 51,61% кислорода по массе.

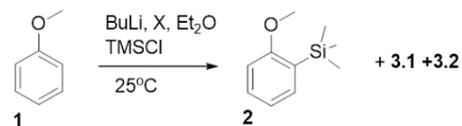


2. Расшифруйте схему превращений. Укажите структурные формулы веществ **C-F**, **X** (5 соединений). **C** помощью каких реагентов можно превратить **F** в **C**? Назовите вещество **X**, какой аббревиатурой его принято обозначать?

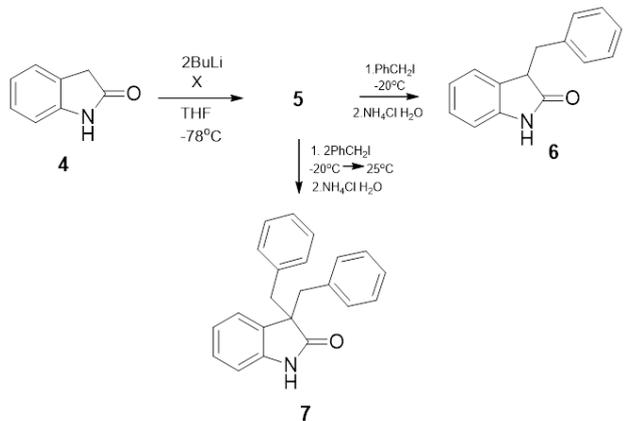
**X** широко используется в качестве лиганда для катионов металлов, например, с помощью **X** можно значительно повысить растворимость  $\text{CuI}$ ,  $\text{ZnCl}_2$  в органических растворителях.

Популярной парой является сочетание  $\text{BuLi}/\mathbf{X}$ .  $\text{BuLi}$  приобретает повышенную активность в присутствии **X**.

3. Объясните, с чем это связано.
4. Рассмотрите схему справа, напишите стадии данной реакции, при этом учитывайте, что  $\text{BuLi}$  является очень сильным основанием. Что зашифровано под номерами **3.1** и **3.2**?

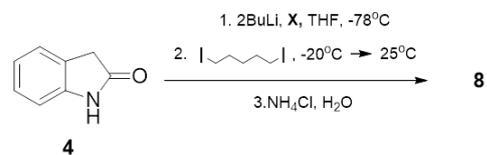


Система  $\text{BuLi}/\mathbf{X}$  оказалась очень эффективным инструментом для проведения реакции алкилирования индолинона (**4**). Особенностью данной реакции являются высокий выход, отсутствие продуктов алкилирования по атому азота или кислорода.



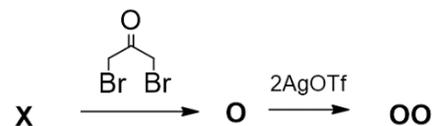
При обработке индолинона (**4**) избытком  $\text{BuLi}$  в присутствии **X** образуется дианион (**5**), который далее реагирует с соответствующим алкилиодидом. После обработки реакционной смеси водным раствором хлорида аммония образуются продукты **6** или **7** (в зависимости от того, в каком соотношении были взяты реагирующие вещества).

5. Изобразите дианион (**5**)-структурную формулу. По какому механизму дианион (**5**) вступает в реакцию с бензилиодидом? Зачем необходимо обрабатывать реакционную смесь раствором хлорида аммония для получения конечного продукта?
6. Ознакомьтесь со схемой справа и определите продукт номер **8**.

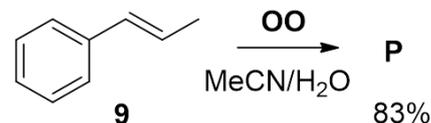


Из вещества **X** легко можно получить другой, очень полезный реагент **OO**.

7. Расшифруйте схему ниже, определите структурные формулы веществ **O** и **OO**, учитывайте, что на первой стадии образуется дикаation **O**, а вторая представляет собой обменную реакцию.

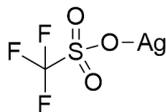


OO является эффективным эпоксилирующим реагентом. Так, например, при эпоксировании олефина (9) удаётся получить продукт P с очень хорошим выходом (см. рис. справа).



8. Изобразите структурную формулу продукта P. Учитывайте, что реакция идёт стереоспецифично, по аналогии с реакцией эпоксирования пероксикислотами (учитывайте конфигурацию стереоцентров при записи ответа).

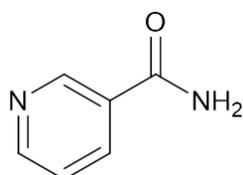
**Примечание.** AgOTf — это соль трифторметансульфоновой кислоты:



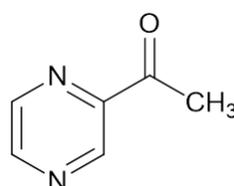
## Задача 10.2

Максимальный балл:  $35 \times 1,2 = 42$ . Автор: Булдаков А. В.

Возможность веществ с одним и тем же составом иметь различное строение или различное расположение атомов в пространстве — изомерия — крайне важно в органической химии. Так, например одна и та же молекулярная формула  $C_6H_6N_2O$  соответствует и никотинамиду (витамин PP) и ацетилпипразину (ароматизатор «орех»):



Никотинамид

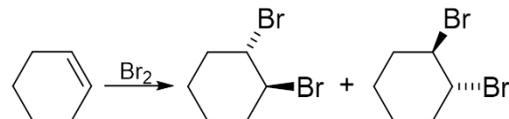


Ацетилпипразин

- Нарисуйте структурные изомеры состава  $C_5H_8$ , которые могут присоединять водород в которых есть:
  - 1 или 2 sp-гибридных атома углерода (минимум 5 изомеров);
  - две двойные связи (минимум 3 изомера);
  - не имеют кратных связей (минимум 2 изомера).

Изомеры не должны повторяться.

- Присоединение электрофила к двойной связи бывает двух типов: *син*-присоединение и *анти*-присоединение. Бромирование является примером *анти*-присоединения (клиновидная связь идёт от плоскости рисунка, штрихованная — за плоскость). Обратите внимание, что при этом получаются два энантиомера (вещества являются зеркальным отражением друг друга, но наложить молекулы друг на друга так, чтобы они совпали — нельзя):



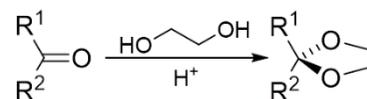
При сжигании 10,00 г углеводорода A в избытке кислорода образуется смесь газов. Если её пропустить через безводный  $CaCl_2$ , масса газов уменьшится на 10,00 г.

- Определите молекулярную формулу A.

При озонировании A и дальнейшей обработке водным раствором перекиси водорода, образуется только одно вещество. Если представить все атомы углерода молекулы A в одной плоскости, через молекулу можно будет провести три плоскости симметрии.

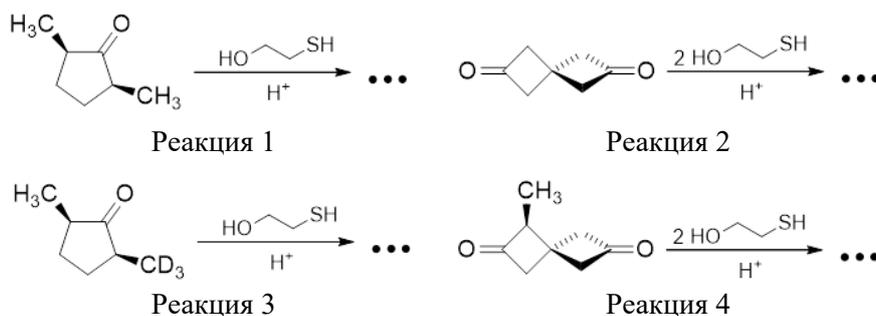
- Определите структурную формулу A, напишите уравнение реакции озонирования. Изобразите все изомеры, получающиеся при взаимодействии A с избытком бромной воды. Какие из них являются оптическими?

Чтобы связь  $C=O$  в сложных соединениях не подвергалась побочным реакциям в различных процессах, её вводят во взаимодействие с диолами, получая ацетальные фрагменты (см. рис. справа).



- Изобразите все изомеры, которые могли бы получиться в Реакциях 1, 2 (см. ниже). Какие из них являются оптическими? Изобразите все возможные изомеры, которые могут получиться в ходе Реакций 3,

4. К каждому из них дополнительно нарисуйте оптический изомер. (Считайте, что в каждом случае меркаптоэтанол берётся в избытке, и свободных карбонильных групп не остаётся)



### Задача 10.3

Максимальный балл:  $35 \times 1 = 35$ . Автор: Булдаков А. В.

Координационная химия — это химия веществ, в которых одна или более химических связей образованы по донорно-акцепторному механизму. Это приводит к тому, что часто состав таких веществ не соответствует формальной степени окисления элементов, из которых они состоят. Изучение координационных соединений началось, в том числе, с продуктов реакций, полученных посредством взаимодействия хлорида кобальта(III) и аммиака. Исследователи того времени смогли доказать наличие трёх разных веществ обработкой избытком нитрата серебра. Интересным для них оказалось то, что при действии нитрата серебра на эти вещества осаждались разные количества осадка:



1. Объясните данное явление, не используя структурные формулы. Напишите и уравняйте эти реакции.

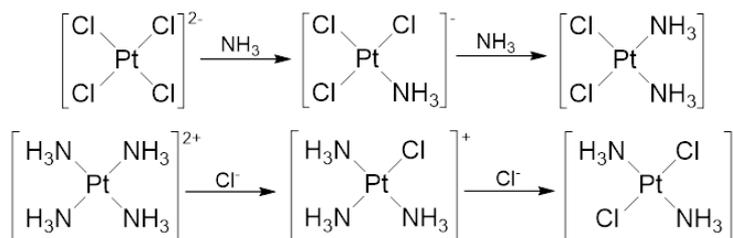
Альфред Вернер — пионер координационной химии — предполагал, что фрагменты веществ **A**, **B** и **C**, которые содержат атом металла, должны иметь строение, соответствующее правильной геометрической фигуре, в качестве которой он предполагал следующие:



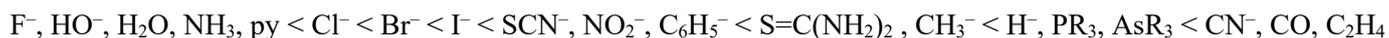
Независимо от способа получения, вещество **A** всегда было жёлтого цвета, а **B** — фиолетового, но формуле **C**, в зависимости от способа синтеза, соответствовали два соединения: лиловое (**C**<sup>1</sup>) и зелёное (**C**<sup>2</sup>).

2. На основании этого факта предположите, какую геометрию должны иметь металлсодержащие фрагменты в веществах **A**, **B**, **C**<sup>1</sup> и **C**<sup>2</sup>, ответ аргументируйте графически. Предложите структурные формулы этих веществ.

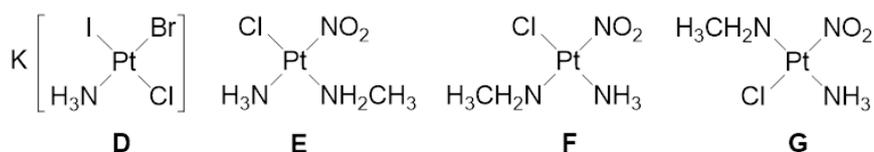
Со временем были открыты и изучены соединения, имеющие плоскочастную геометрию, например, *цис*- и *транс*-дихлордиамминплатина(II). Как оказалось, эти два вещества не могут быть синтезированы из одного и того же исходного соединения ввиду так называемого *транс*-эффекта — способности лигандов упрощать замещение других лигандов, которые находятся в *транс*-положении относительно них (см. рис.).



По способности оказывать *транс*-эффект лиганды можно расположить в следующий ряд:



3. Исходя из предоставленных данных, предложите методы синтеза следующих веществ:



В качестве исходных веществ, содержащих платину, используйте  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  или  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$ . С каким из лигандов, расположенных в ряду усиления *транс*-эффекта, можно было бы сравнить способность оказывать *транс*-эффект у метиламина  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ?

### Задача 10.4

Максимальный балл:  $40 \times 1,1 = 44$ . Автор: Попов Р. А.

Элемент **X** входит в состав соединения **A** — ядовитого газа, являющегося стабильным радикалом. При растворении **A** в воде образуются две одноосновные кислоты в соотношении 1:1. На нейтрализацию раствора, полученного из 10 г **A**, требуется 37 г 16% раствора  $\text{NaOH}$ , при этом образуются соли **B** и **C**. Известно, что массовая доля **X** в **A** равна 52,59%. Соль **B** можно получить и при взаимодействии простого вещества **X** с горячим раствором щелочи.

1. Определите **X**, **A** — **C**, их состав подтвердите расчётом. Приведите уравнения четырёх реакций, описанных в условии. Для каких целей применяется **A**, чем это обусловлено?

В лабораторных условиях **A** получают взаимодействием соли **B** с щавелевой кислотой в присутствии серной кислоты.

2. Приведите уравнение описанной реакции.

С кислородом газ **A** не реагирует, но при взаимодействии с озоном образуется жидкость **D**. При этом **D** также является радикалом, который склонен к образованию димера (**D**<sub>2</sub>).

3. Определите **D** и **D**<sub>2</sub>, приведите реакцию образования **D**, если известно, что число молекул в ходе этой реакции не изменяется. Приведите структурную формулу жидкого **D**<sub>2</sub>.

4. Рассчитайте тепловой эффект реакции взаимодействия одного моля **A** с  $\text{HCl}$  с образованием **X** и воды. Используйте табличные данные справа. Также выясните, возможна ли обратная реакция в газовой фазе при стандартной температуре. Если нет, то рассчитайте температуру, при которой такая реакция была бы возможной. Оцените реальную осуществимость данного процесса. Примите, что  $\Delta H$  и  $\Delta S$  не зависят от температуры.

Вещество	$\Delta H^\circ_f$ , кДж/моль	$\Delta S^\circ_f$ , Дж/(моль×К)
<b>A</b> <sub>(г)</sub>	102,6	256,7
$\text{HCl}$ <sub>(г)</sub>	-92,3	186,8
$\text{H}_2\text{O}$ <sub>(г)</sub>	-241,8	188,7
$\text{Cl}_2$ <sub>(г)</sub>	0	223,0

Элемент **X** также входит в состав газа **E**, плотность его паров 3,88 г/л (при н.у.), при растворении в воде образует соединение **F**.

5. Определите **E**, **F**, а также константу диссоциации **F**, если при пропускании 268,8 мл **E** через 200 мл воды образуется раствор, в котором степень диссоциации **F** составляет 0,05%. Рассчитайте pH полученного раствора.

- 
- Срок проведения отборочного тура олимпиады — с 20 октября по 20 ноября включительно. Призёры отборочного этапа будут приглашены на заключительный этап, проходящий в феврале–марте 2020 года.
  - Помните, что в большинстве задач требуется не только ответ, но и его полное обоснование.
  - Олимпиадные работы принимаются в электронном виде (допустимы как текстовые файлы, так и отсканированные копии бумажных работ). Подробнее см. на странице [formulo.org/ru/olymp/2019-chem-ru](http://formulo.org/ru/olymp/2019-chem-ru).
  - В работе не должны содержаться личные данные участника, то есть подписывать работу не следует.
  - Работы с признаками списывания и коллективного творчества рассматриваться не будут.



Всероссийская химическая олимпиада  
«Формула Единства» / «Третье тысячелетие»  
2019—2020 учебный год. Отборочный этап

## Задачи для 11 класса

### Задача 11.1

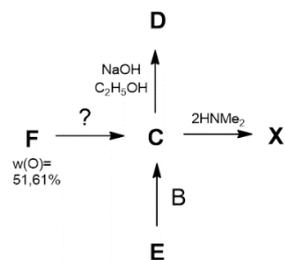
Максимальный балл:  $30 \cdot 1 = 30$ . Автор: Калиничев А. В.

В алкане **A** массовая доля углерода на 69,02% больше массовой доли водорода.

1. Определите молекулярную формулу алкана **A**.

Ознакомьтесь со схемой, представленной справа.

Вещество **C** является прекурсором в синтезе очень популярного органического реагента **X**. Вещество **C** можно получить прямым взаимодействием вещества **E** с **B**. Известно, что  $M_r(\mathbf{A})$  в 1,127 раз меньше, чем  $M_r(\mathbf{B})$ . При обработке щёлочью в спиртовом растворе молекулы **C**, образуется углеводород **D**, при этом  $M_r(\mathbf{D})$  в 7,23 раза меньше  $M_r(\mathbf{C})$ . **F** представляет собой вязкую ядовитую жидкость, сладковатую на вкус и содержит 51,61% кислорода по массе.

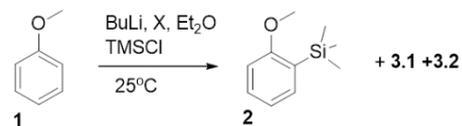


2. Расшифруйте схему превращений. Укажите структурные формулы веществ **C** — **F**, **X** (5 соединений). **C** помощью каких реагентов можно превратить **F** в **C**? Назовите вещество **X**, какой аббревиатурой его принято обозначать?

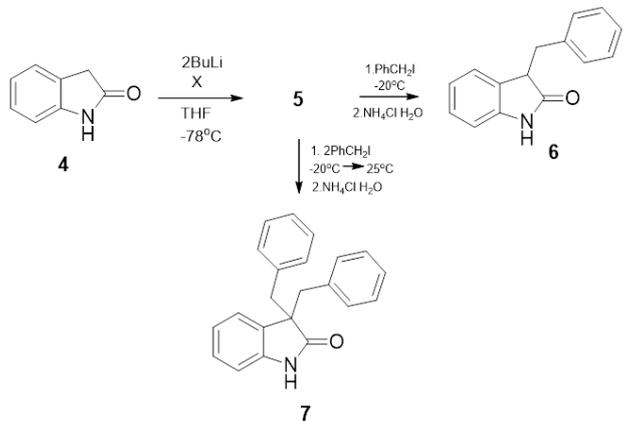
**X** широко используется в качестве лиганда для катионов металлов, например, с помощью **X** можно значительно повысить растворимость  $\text{CuI}$ ,  $\text{ZnCl}_2$  в органических растворителях.

Популярной парой является сочетание  $\text{BuLi}/\mathbf{X}$ .  $\text{BuLi}$  приобретает повышенную активность в присутствии **X**.

3. Объясните, с чем это связано.
4. Рассмотрите схему справа, напишите стадии данной реакции, при этом учитывайте, что  $\text{BuLi}$  является очень сильным основанием. Что зашифровано под номерами **3.1** и **3.2**?

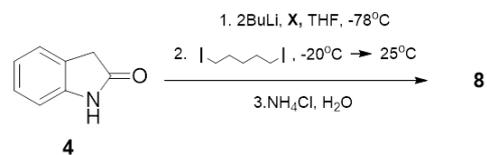


Система  $\text{BuLi}/\mathbf{X}$  оказалась очень эффективным инструментом для проведения реакции алкилирования индолинона (**4**). Особенностью данной реакции являются высокий выход, отсутствие продуктов алкилирования по атому азота или кислорода.



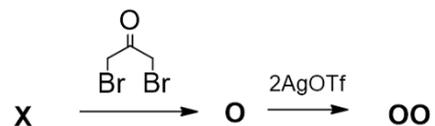
При обработке индолинона (**4**) избытком  $\text{BuLi}$  в присутствии **X** образуется дианион (**5**), который далее реагирует с соответствующим алкилиодидом. После обработки реакционной смеси водным раствором хлорида аммония образуются продукты **6** или **7** (в зависимости от того, в каком соотношении были взяты реагирующие вещества).

5. Изобразите дианион (**5**)-структурную формулу. По какому механизму дианион (**5**) вступает в реакцию с бензилиодидом? Зачем необходимо обрабатывать реакционную смесь раствором хлорида аммония для получения конечного продукта?
6. Ознакомьтесь со схемой справа и определите продукт номер **8**.

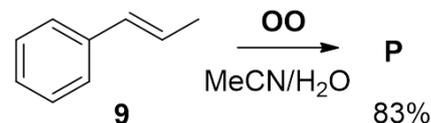


Из вещества **X** легко можно получить другой, очень полезный реагент **OO**.

7. Расшифруйте схему ниже, определите структурные формулы веществ **O** и **OO**, учитывайте, что на первой стадии образуется диканион **O**, а вторая представляет собой обменную реакцию.

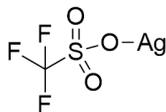


OO является эффективным оксидирующим реагентом. Так, например, при оксидировании олефина (9) удаётся получить продукт P с очень хорошим выходом (см. рис. справа).



8. Изобразите структурную формулу продукта P. Учитывайте, что реакция идёт стереоспецифично, по аналогии с реакцией оксидирования пероксикислотами (учитывайте конфигурацию стереоцентров при записи ответа).

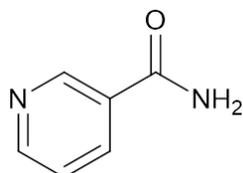
**Примечание.** AgOTf — это соль трифторметансульфоновой кислоты:



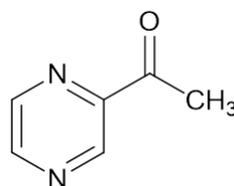
## Задача 11.2

Максимальный балл:  $35 \times 1 = 35$ . Автор: Булдаков А. В.

Возможность веществ с одним и тем же составом иметь различное строение или различное расположение атомов в пространстве — изомерия — крайне важно в органической химии. Так, например одна и та же молекулярная формула  $C_6H_6N_2O$  соответствует и никотинамиду (витамин PP) и ацетилпиразину (ароматизатор «орех»):



Никотинамид

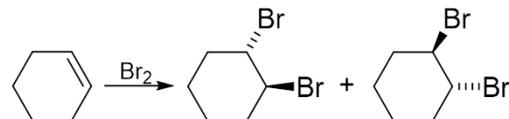


Ацетилпиразин

- Нарисуйте структурные изомеры состава  $C_5H_8$ , которые могут присоединять водород в которых есть:
  - 1 или 2 *sp*-гибридных атома углерода (минимум 5 изомеров);
  - две двойные связи (минимум 3 изомера);
  - не имеют кратных связей (минимум 2 изомера).

Изомеры не должны повторяться.

- Присоединение электрофила к двойной связи бывает двух типов: *син*-присоединение и *анти*-присоединение. Бромирование является примером *анти*-присоединения (клиновидная связь идёт от плоскости рисунка, штрихованная — за плоскость). Обратите внимание, что при этом получаются два энантиомера (вещества являются зеркальным отражением друг друга, но наложить молекулы друг на друга так, чтобы они совпали — нельзя):



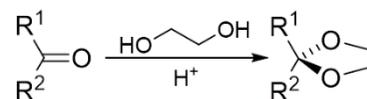
При сжигании 10,00 г углеводорода A в избытке кислорода образуется смесь газов. Если её пропустить через безводный  $CaCl_2$ , масса газов уменьшится на 10,00 г.

- Определите молекулярную формулу A.

При озонировании A и дальнейшей обработке водным раствором перекиси водорода, образуется только одно вещество. Если представить все атомы углерода молекулы A в одной плоскости, через молекулу можно будет провести три плоскости симметрии.

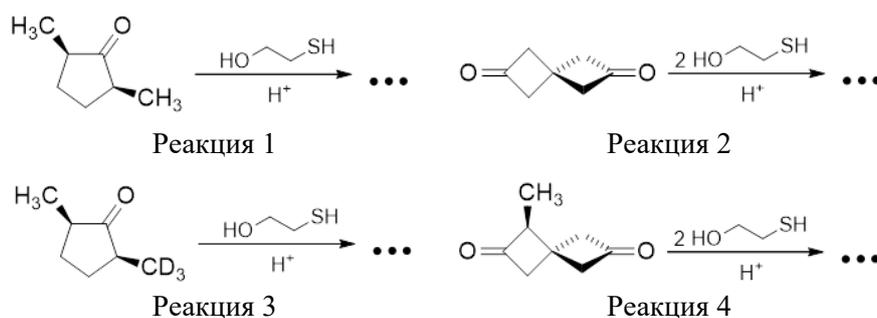
- Определите структурную формулу A, напишите уравнение реакции озонирования. Изобразите все изомеры, получающиеся при взаимодействии A с избытком бромной воды. Какие из них являются оптическими?

Чтобы связь  $C=O$  в сложных соединениях не подвергалась побочным реакциям в различных процессах, её вводят во взаимодействие с диолами, получая ацетальные фрагменты (см. рис. справа).



- Изобразите все изомеры, которые могли бы получиться в Реакциях 1, 2 (см. ниже). Какие из них являются оптическими? Изобразите все возможные изомеры, которые могут получиться в ходе Реакций 3,

4. К каждому из них дополнительно нарисуйте оптический изомер. (Считайте, что в каждом случае меркаптоэтанол берётся в избытке, и свободных карбонильных групп не остаётся)



### Задача 11.3

Максимальный балл:  $30 \times 1,5 = 45$ . Автор: **Калиничев А. В.**

Ионоселективные электроды (ИСЭ) — сенсоры, которые преобразуют информацию о содержании иона аналита в электрохимический аналитический сигнал. При этом основополагающим для формирования отклика ИСЭ является наличие термодинамического равновесия между водной фазой образца ( $aq$ ) и фазой сенсора ( $m$ ). С точки зрения физической химии такое равновесие может быть описано равенством электрохимических потенциалов ( $\tilde{\mu}_i^\alpha$ ) в двух рассматриваемых фазах:

$$\tilde{\mu}_i^\alpha = \mu_i^{o\alpha} + RT \ln a_i^\alpha + z_i F \varphi^\alpha,$$

где  $\mu_i^{o\alpha}$  — стандартный химический потенциал  $i$ -й частицы в фазе  $\alpha$ ,  $a_i^\alpha$  — активность  $i$ -й частицы в фазе  $\alpha$ ,  $\varphi^\alpha$  — внутренний потенциал фазы  $\alpha$  как таковой,  $z_i$  — заряд  $i$ -й частицы,  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $T$  — абсолютная температура,  $F$  — постоянная Фарадея, равная 96485 Дж/(моль·В).

1. Выведите зависимость Гальвани-потенциала ( $\varphi_b = \varphi^m - \varphi^{aq}$ ), то есть разности внутренних потенциалов двух фаз, на основании равенства  $\tilde{\mu}_i^{aq} = \tilde{\mu}_i^m$  как функцию активностей  $i$ -й частицы в двух фазах, принимая во внимание выражение для ионного коэффициента распределения Эйзенмана, равного

$$\ln k_i = - \frac{\mu_i^{om} - \mu_i^{o\alpha q}}{RT}.$$

Для возможности использования данного описания для аналитического применения ИСЭ необходимо, чтобы  $\varphi_b \neq f(a_m)$ . Для этого в состав сенсора добавляют специальное вещество  $An$ , которое задаёт активность  $a_i$  в мембранной фазе:

$$[An] = a_i^m = const.$$

2. Определите, в каких координатах функция  $\varphi_b - a_i^{aq}$  будет линейна, то есть будет иметь вид

$$\varphi_b = \varphi_b^o + f(a_i^{aq}),$$

где  $\varphi_b^o = const$ . Рассчитайте наклон этой функции при температуре 25°C, если заряд определяемого иона равен

- A. +1,
- B. +2.

При построении градуировочного графика  $\text{Cu}^{2+}$ -ИСЭ были получены следующие результаты э.д.с. ячейки, включающей в себя ИСЭ:

$a_{\text{Cu}^{2+}}, \text{M}$	0,1	0,05	$6 \cdot 10^{-4}$
$E, \text{mV}$	170,4	161,5	104,7

3. Определите активность аналита в растворе, если соответствующий потенциал равен 123.0 мВ. Как поведёт себя потенциал, если к раствору, в котором проводится определение, прилить концентрированный раствор сульфида бария?

На практике ИСЭ обычно имеют конечную селективность к мешающему определению иону другого сорта, на который ИСЭ также откликается.

4. Используя  $\varphi_b$ , выведите связь активностей определяемого ( $a_i$ ) и мешающего ( $a_j$ ) ионов в сенсорной и водной фазах при  $z_i = z_j = 1$ . Оцените во сколько раз ионов типа  $j$  больше ионов типа  $i$  в фазе сенсора, если  $k_i = 10^{-4}$ ,  $k_j = 10^{-5}$ ,  $a_i = 0,01$ ,  $a_j = 0,1$ .

**Примечание.** Считайте, что коэффициенты активности равны 1.

## Задача 11.4

Максимальный балл:  $40 \times 1 = 40$ . Автор: Попов Р. А.

Элемент **X** входит в состав соединения **A** — ядовитого газа, являющегося стабильным радикалом. При растворении **A** в воде образуются две одноосновные кислоты в соотношении 1:1. На нейтрализацию раствора, полученного из 10 г **A**, требуется 37 г 16% раствора NaOH, при этом образуются соли **B** и **C**. Известно, что массовая доля **X** в **A** равна 52,59%. Соль **B** можно получить и при взаимодействии простого вещества **X** с горячим раствором щелочи.

1. Определите **X**, **A** — **C**, их состав подтвердите расчётом. Приведите уравнения четырёх реакций, описанных в условии. Для каких целей применяется **A**, чем это обусловлено?

В лабораторных условиях **A** получают взаимодействием соли **B** с щавелевой кислотой в присутствии серной кислоты.

2. Приведите уравнение описанной реакции.

С кислородом газ **A** не реагирует, но при взаимодействии с озоном образуется жидкость **D**. При этом **D** также является радикалом, который склонен к образованию димера (**D**<sub>2</sub>).

3. Определите **D** и **D**<sub>2</sub>, приведите реакцию образования **D**, если известно, что число молекул в ходе этой реакции не изменяется. Приведите структурную формулу жидкого **D**<sub>2</sub>.

4. Рассчитайте тепловой эффект реакции взаимодействия одного моля **A** с HCl с образованием **X** и воды. Используйте табличные данные справа. Также выясните, возможна ли обратная реакция в газовой фазе при стандартной температуре. Если нет, то рассчитайте температуру, при которой такая реакция была бы возможной. Оцените реальную осуществимость данного процесса. Примите, что  $\Delta H$  и  $\Delta S$  не зависят от температуры.

Вещество	$\Delta H^\circ_f$ , кДж/моль	$\Delta S^\circ_f$ , Дж/(моль×К)
<b>A</b> <sub>(г)</sub>	102,6	256,7
HCl <sub>(г)</sub>	-92,3	186,8
H <sub>2</sub> O <sub>(г)</sub>	-241,8	188,7
Cl <sub>2</sub> (г)	0	223,0

Элемент **X** также входит в состав газа **E**, плотность его паров 3,88 г/л (при н.у.), при растворении в воде образует соединение **F**.

5. Определите **E**, **F**, а также константу диссоциации **F**, если при пропускании 268,8 мл **E** через 200 мл воды образуется раствор, в котором степень диссоциации **F** составляет 0,05%. Рассчитайте pH полученного раствора.

- 
- Срок проведения отборочного тура олимпиады — с 20 октября по 20 ноября включительно. Призёры отборочного этапа будут приглашены на заключительный этап, проходящий в феврале–марте 2020 года.
  - Помните, что в большинстве задач требуется не только ответ, но и его полное обоснование.
  - Олимпиадные работы принимаются в электронном виде (допустимы как текстовые файлы, так и отсканированные копии бумажных работ). Подробнее см. на странице [formulo.org/ru/olymp/2019-chem-ru](http://formulo.org/ru/olymp/2019-chem-ru).
  - В работе не должны содержаться личные данные участника, то есть подписывать работу не следует.
  - Работы с признаками списывания и коллективного творчества рассматриваться не будут.