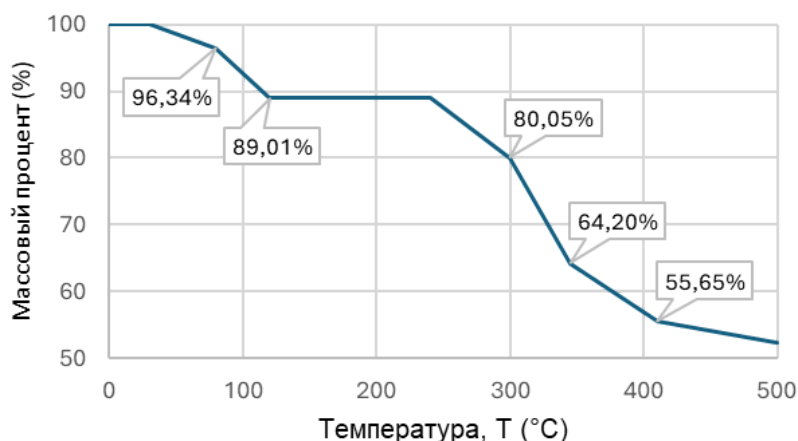


Задачи заключительного тура олимпиады по химии 2023/24 уч.г.
9–10 класс

1. Неизвестная комплексная соль

(10 б)

Термогравиметрия – это метод количественного анализа, с помощью которого можно изучить термическую устойчивость кристаллогидратов. Кристаллогидраты это кристаллические соединения, в состав которых входят молекулы воды. Такую “твердую воду” называют кристаллизационной водой. В ходе анализа определяется изменение массы пробы при последовательном повышении температуры в инертной бескислородной среде. На графике ниже представлен пятиэтапный термогравиметрический процесс разложения кристаллогидрата $A \cdot xH_2O$ ($M = 491,2$ г моль⁻¹), состоящего из комплексной соли **A**, в промежутке 30–410 °С.



Для проведения анализа взвесили 25,00 мг кристаллогидрата $A \cdot xH_2O$. Было обнаружено, что при температуре 30–120 °С вся находящаяся в составе кристаллогидрата кристаллизационная вода выделяется в два этапа.

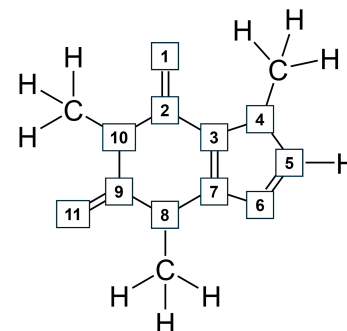
- а)** Рассчитай целочисленный коэффициент x в кристаллогидрате $A \cdot xH_2O$. (1)
Известно, что комплексная соль **A** состоит из катионов калия, образующих внешнюю сферу, и из анионов, образующих внутреннюю. В центре внутренней сферы находится ион трехвалентного металла **X** связанным координационно с тремя оксалат-ионами ($C_2O_4^{2-}$).
- б)** Определи при помощи расчетов неизвестный металл **X** и определи формулу соли **A**. (1)
В температурном промежутке 240–300 °С происходит полное окислительно-восстановительное разложение соли **A**, в ходе которого возникает 15,78 мг комплексной соли **B** (аналогичной **A**), 4,230 мг оксалата калия и оставшаяся часть составляет диоксид углерода (**реакция 1**).
- с)** Определи при помощи расчетов формулу соли **B**. (1)
- д)** Напиши и расставь коэффициенты в уравнении **реакции 1**. (1)
При температуре 300 °С начинается разложение **B**. В ходе реакции разложения образуется 8,46 мг оксалата калия, определенное количество бинарного углеродного соединения **C** металла **X** [массовый процент углерода $w(C) = 6,683\%$], оксид **D** [$w(O) = 30,06\%$], а в качестве побочного продукта вновь выделяется диоксид углерода (**реакция 2**). При этом соединения **C** и **D** образуются в отношении 3 : 2. В последнюю очередь оксалат калия полностью разлагается при температуре >350 °С на соединение **E** и газ **F**, который в 0,9655 раз легче воздуха ($M_{\text{воздух}} = 29$ г моль⁻¹) (**реакция 3**).
- е)** Рассчитай формулы углеродного соединения **C** и оксида **D**. (2)
- ф)** Напиши и расставь коэффициенты в уравнениях **реакций 2–3**. (2)
- г)** Рассчитай, сколько всего кубических сантиметров (см³) газа выделяется в ходе **реакций 1–3** ($V_m = 22,4$ дм³ моль⁻¹). (2)

- с) Запах какого соединения чувствовался в лаборатории сильнее всего после несчастного случая? Предположи, что сила запаха соединения обратно пропорциональна его порогу осязательности и все разлитые растворы полностью испарились. $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$. (2)
- д) Объем лаборатории 200 м^3 . Рассчитай концентрации (ppb) А, В и сероводорода в воздухе после несчастного случая. Предположи, что молярный объем всех газов равен $24,5 \text{ дм}^3 \text{ моль}^{-1}$. (1)

4. Кофе без кофеина

(9 б)

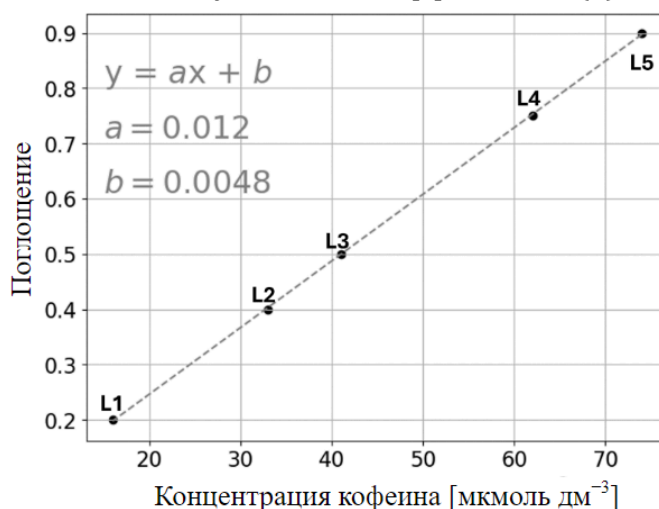
Кофейный гурман Илья заинтересовался содержащимся в кофе кофеином – одним из самых употребляемых психоактивных веществ. Точный химический состав кофеина определили в 19-ом веке. В это время элементарный состав вещества определялся путем сжигания. При сжигании 1,000 г чистого кофеина в стандартных условиях выделяется 0,9229 дм³ CO₂, 0,2307 дм³ N₂ и 0,4639 г H₂O.



а) Учитывая, что молярная масса кофеина равна 194 г моль⁻¹ и $V_m = 22,4$ дм³ моль⁻¹, рассчитай отношение C : H : N : O в молекуле кофеина. (3)

б) Заполни пропуски 1–11 в структуре молекулы кофеина атомами C, N и O. (1,5)

Илья хотел выяснить, является ли купленный им кофе без кофеина действительно таковым. Для определения содержания кофеина он решил использовать УФ-спектроскопию (измерение поглощения света в растворе пробы в области ультрафиолетового и видимого излучения). Сначала он приготовил из чистого кофеина стандартные растворы L1–L5 и измерил их поглощения (величина без единицы измерения) при длине волны 272 нм, чтобы определить зависимость поглощения от концентрации кофеина. Далее Илья составил калибровочный график, представленный ниже, на котором указаны значения углового коэффициента (a) и свободного члена (b).



Согласно закону Ламберта-Бера, поглощения растворов пропорциональны концентрации содержащихся в них соединений (c), коэффициенту молярного поглощения (ϵ) и длине пути светового пучка (l): $A = c \cdot \epsilon \cdot l$.

с) Рассчитай по графику значение коэффициента молярного поглощения (дм³ моль⁻¹ см⁻¹) при длине волны 272 нм. Толщина использованного для измерений кювета (длина оппути светового пучка l) была ровно 1 см. (1)

К сожалению, у Ильи ушло слишком много времени на составление калибровочного графика и он не успел как следует подготовить пробу. Поэтому он решил взять пробу напрямую из кофейной чашки.

д) Рассчитай предполагаемую концентрацию кофеина в чашке кофе Ильи, если поглощение кофе было равно 0,3917. При измерении использовался тот же кювет толщиной 1 см. (1)

Содержание кофеина в обычном кофе примерно 40–60 мг на 100 см³ напитка. Кофе считается “бескофеиновым”, если содержание кофеина в нем было снижено на 97%.

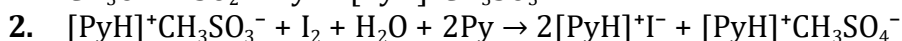
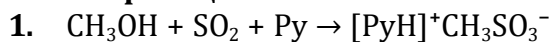
е) Учитывая, что в чашку Ильи вмещается 200 см³ кофе, покажи расчетами, можно ли считать данное количество кофе “бескофеиновым”. (2)

ф) Объясни, является ли полученный Ильей результат достоверным. (0,5)

5. Титрование по Карлу Фишеру

(8 б)

В пищевой, нефтяной и фармацевтической промышленности содержание воды в различных пробах определяется зачастую титрованием по Карлу Фишеру, которое описывают **реакции 1–2**:



При титровании пробы, содержащей воду, в растворе метанола (CH_3OH) происходит окислительно-восстановительная реакция между иодом и диоксидом серы. Добавляемый в раствор пиридин (сокращенно Py) это слабо основное органическое соединение, которое стабилизирует pH соответствующего раствора и не участвует в окислительно-восстановительном процессе.

а) Определи окислитель и восстановитель в **реакции 2**, написав происходящие с соответствующими частицами полуреакции. (2)

Титрант Карла Фишера чувствителен к влажности воздуха, поэтому перед использованием его нужно стандартизировать. В качестве стандарта используют например дигидрат тартрата натрия $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который позволяет определить, сколько массовых единиц воды (мг) реагирует с одной объемной единицей титранта (см^3). В $1,0 \text{ дм}^3$ основанного на метаноле титранта содержится 50,80 г иода, 38,40 г диоксида серы и 158,0 г пиридина ($M = 79 \text{ г моль}^{-1}$).

б) Рассчитай целочисленное отношение молей иода, диоксида серы и пиридина в титранте. (1,5)

с) Рассчитай теоретическую массу воды (мг), с которой может прореагировать одна объемная единица титранта (см^3). (1)

д) Рассчитай практическую массу воды (мг), с которой может прореагировать одна объемная единица титранта (см^3), если для титрования 0,090 г стандарта ушло $4,0 \text{ см}^3$ титранта. (1)

После стандартизации возможно определить количество воды в промышленных пробах. Для определения количества воды в $15,20 \text{ см}^3$ жидкого топлива ($\rho = 0,72 \text{ г см}^{-3}$) ушло ровно $2,8 \text{ см}^3$ титранта.

е) Рассчитай процентное содержание воды в пробе жидкого топлива. (1,5)

В наше время титрование по Карлу Фишеру проводится с помощью автоматизированного электрохимического метода, который точнее и не нуждается в стандартизации. В ходе электрохимического титрования обнаружили, что такое же количество ($15,20 \text{ см}^3$) пробы жидкого топлива содержит $9,150 \cdot 10^{-3} \text{ г}$ воды.

ф) Рассчитай, на сколько процентов масса воды, определенная с помощью объемного титрования, отличается от массы воды, определенной с помощью электрохимического титрования. (1)

6. Несколько особых соединений бора

(10 б)

Бор – это полуметалл с особыми химическими свойствами, который известен образованием необычных структур. Борогидрид натрия (NaBH_4) и боразан (BNH_6) являются одними из наиболее изученных водородных соединений бора в качестве твердого водородного топлива.

а) Рассчитай процентное содержание водорода по массе в NaBH_4 и BNH_6 . (1)

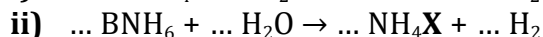
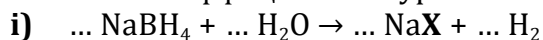
Бор в анионе BH_4^- и в молекуле BNH_6 является четырехвалентным (т.е. образует четыре связи).

б) Нарисуй плоскостные структурные формулы BH_4^- и BNH_6 , четко обозначив все химические связи и формальные заряды. (2)

Водород, содержащийся в твердом водородном топливе, можно посредством подходящего катализатора выделить с помощью реакции с водой. При реагировании борогидрида натрия и боразана с водой помимо газообразного водорода выделяются

соответствующие метабораты NaX ($M = 65,81 \text{ г моль}^{-1}$) и NH_4X ($M = 60,85 \text{ г моль}^{-1}$), где X^- обозначает анион метабората, содержащий связи $\text{B}-\text{O}$.

с) Расставь коэффициенты в уравнениях реакций NaBH_4 и BNH_6 с водой. (1)



д) Покажи расчетами, какое из водородных соединений бора ($m_{\text{соединение}} = 1,0 \text{ кг}$) при полном реагировании с водой дает больше газообразного водорода (дм^3). $V_m = 22,4 \text{ дм}^3 \text{ моль}^{-1}$. (1)

Триоксид дибора обладает кислотными свойствами и в реакции с водой образует борную кислоту (H_3BO_3). Анион метабората X^- может быть представлен в виде разных циклических структур, например в виде шестичленного цикла $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$, который состоит из чередующихся связей $\text{B}-\text{O}$. Все атомы бора в молекуле борной кислоты и анионе $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$ образуют по три связи.

е) Напиши и расставь коэффициенты в уравнении реакции получения борной кислоты. (1)

ф) Нарисуй плоскостные структурные формулы H_3BO_3 и $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$, четко обозначив все химические связи и формальные заряды. (2)

Бинарные соединения бора и водорода называют боранами. Диборан B_2H_6 это легковоспламеняющийся на воздухе ядовитый газ, который получают при реакции NaBH_4 с трифторидом бора. Побочным продуктом является тетрафтороборат натрия (NaBF_4).

г) Напиши и расставь коэффициенты в уравнении реакции получения диборана. (1)

При нагревании диборана в особых условиях возможно получить высшие бораны, например триборан (B_3H_7) и тетраборан (B_4H_{10}).

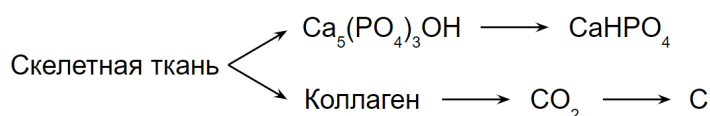
h) Рассчитай плотность смеси газообразных боранов, которая содержит 20% B_2H_6 , 50% B_3H_7 и 30% B_4H_{10} , в отношении воздуха ($M_{\text{воздух}} = 29 \text{ г моль}^{-1}$). (1)

7. Археохимия (8 б)

В среднем 60% массы скелетной ткани останков составляет гидроксиапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, оставшаяся часть составляет структурный белок коллаген. Коллаген – высокомолекулярное биоорганическое соединение, длинные молекулярные цепи которого состоят в основном из аминокислотных остатков глицина [NHCH_2CO].

а) Рассчитай, сколько остатков глицина содержит фрагмент молекулярной цепи коллагена с молярной массой 9500 г моль^{-1} , если процентное содержание глицина в коллагене примерно 33%? (1)

В археохимии возраст скелетной ткани органического происхождения определяется радиоуглеродным методом, который заключается в определении содержания изотопа углерода-14. Для этого нужно отделить неорганический компонент, а органическую часть превратить в уголь (см. схему ниже).



Археохимики обработали 1,0 г пробы скелетной ткани раствором разбавленной соляной кислоты для удаления $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$; одним из продуктов является гидрофосфат кальция (CaHPO_4) (**реакция 1**). Далее оставшуюся массу коллагена нейтрализовали водным раствором щелочи. При сжигании высушенного коллагена в избытке кислорода образовался диоксид углерода, который восстановили водородом в присутствии катализатора до угля (**реакция 2**).

б) Напиши и расставь коэффициенты в уравнениях **реакций 1-2**. (2)

с) Рассчитай, сколько грамм угля получили при обработке пробы скелетной ткани, если общая формула коллагена $[\text{C}_{57}\text{H}_{91}\text{N}_{19}\text{O}_{16}]_n$, где n обозначает число повторяющихся структурных звеньев в молекулярной цепи коллагена. (1)

В природе встречаются изотопы углерода ^{12}C , ^{13}C и ^{14}C , процентное содержание по молям в углероде соответственно 98,89%, 1,11% и $1,2 \cdot 10^{-10}\%$.

д) Покажи расчетами, что относительная атомная масса углерода A_r равна 12,011 а.е.м. (1)

е) Рассчитай, сколько атомов ^{14}C содержала бы найденная в подпункте **с)** масса угля в момент смерти организма. Если у тебя не получилось найти массу угля в подпункте **с)**, то предположи что $m(\text{уголь}) = 0,175 \text{ г}$. (1)

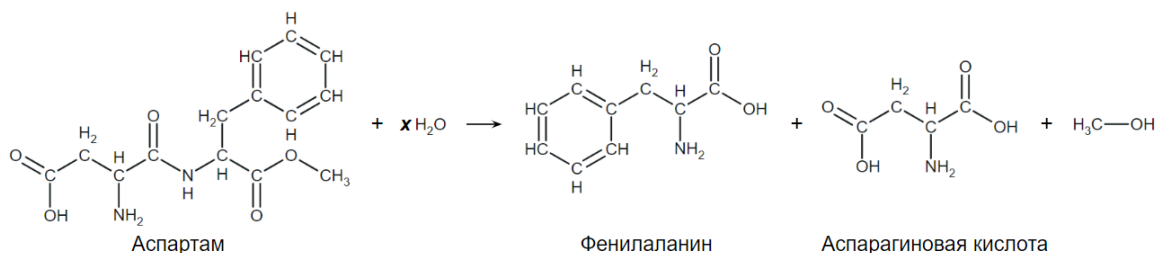
Углерод-14 радиоактивен и его период полураспада $t_{1/2} = 5730$ лет (т.е. в течение 5730 лет распадается половина первоначального количества N_0 ядер ^{14}C). В ходе масс-спектрометрического анализа выяснили, что отношение изотопов $^{12}\text{C} : ^{14}\text{C}$ в полученном угле равно $1 : 1,015 \cdot 10^{-12}$. Возраст пробы t возможно определить с помощью следующей формулы: $t = -[\ln(N/N_0)/\ln(2)] \cdot t_{1/2}$

ф) Определи расчетами, каким годом датируются исследуемые окаменелости организма. (2)

8. Аспартам

(10 б)

Аспартам (пищевая добавка E951) – это искусственная вкусовая добавка, которая в 200 раз слаще сахара. Аспартам обычно содержится в газированных напитках без сахара, в жвачках и сиропах. Однако использование аспартама подвергается критике, поскольку при его разложении в процессе пищеварения выделяется токсичный спирт – метанол (CH_3OH). Уравнение гидролиза ниже описывает разложение аспартама под действием молекул воды:



а) Найди коэффициент x (см. рисунок), который показывает, под действием скольких молекул воды происходит полный гидролиз аспартама на фенилаланин, аспарагиновую кислоту и метанол. (1)

б) Зачеркни в молекуле аспартама связи, которые рвутся в ходе гидролиза. (1)

Для доказательства возникновения ядовитого метанола было проведено несколько реакций. Сначала медную проволоку нагрели на газовой горелке для получения черного оксида ($M = 79,55 \text{ г моль}^{-1}$) (**реакция 1**). Далее раскаленную медную проволоку, покрытую черным оксидом, опустили в раствор гидролизованного аспартама (*пробирка 1*). В результате CH_3OH окисляется до альдегида CH_2O и медная проволока снова становится красной (**реакция 2**). Процесс повторяли до тех пор, пока черный оксидный слой более не реагировал в растворе аспартама. Далее провели качественную реакцию на альдегидную группу. Для этого взяли 4,58 г 53,0%-ного раствора нитрата серебра(I), к которому добавили 5,3 см³ раствора гидроксида натрия с концентрацией 2,125 моль дм⁻³ (**реакция 3**). Выделившийся в реакции черный осадок отфильтровали и растворили в водном растворе аммиака (*пробирка 2*). В конце содержимое *пробирок 1* и *2* смешали в заранее взвешенной *пробирке 3* ($m = 12,7 \text{ г}$), на стенках которой через некоторое время образовался блестящий серый слой (**реакция 4**). Раствор, содержащийся в третьей пробирке, вылили, пробирку высушили и взвесили еще раз.

с) Закончи и расставь коэффициенты в уравнениях произошедших реакций. (4)

1. ... Cu + ... _____ $\rightarrow$... _____
2. ... CH_3OH + ... _____ $\rightarrow$... CH_2O + ... _____ + ... _____
3. ... _____ + ... _____ $\rightarrow$... _____ + ... _____ + ... H_2O
4. ... CH_2O + ... _____ $\rightarrow$... HCOOH + ... _____

d) Рассчитай конечную массу третьей пробирки. Предположи, что все реакции протекали до конца (т.е. потерь не было). (2)

Симптомами отравления метанолом является головная боль, тошнота и нарушение зрения. Летальная доза (LD_{50}) метанола, то есть минимальное количество вещества, которое вызывает смерть 50% лиц, равна в среднем $1,5 \text{ см}^3 \text{ кг}^{-1}$. Одна банка ($V = 330 \text{ см}^3$) известного напитка без сахара содержит 118 мг аспартама.

e) Рассчитай, при потреблении скольких банок газировки человек, массой 71,0 кг, получил бы летальную дозу метанола ($\rho_{\text{метанол}} = 792 \text{ кг м}^{-3}$). (2)

9. Вода в бассейне

(10 б)

Самый распространенный способ дезинфекции воды в бассейне – это ее хлорирование, в котором зачастую используются чистящие таблетки, содержащие трихлоризоциануровую кислоту ($M = 232,5 \text{ г моль}^{-1}$).

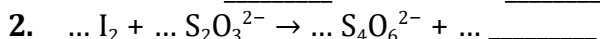
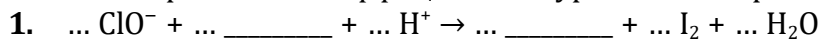
a) Определи расчетами формулу трихлоризоциануровой кислоты, если ее эмпирическая формула CClNO . (1)

Содержание трихлоризоциануровой кислоты в чистящих таблетках массой 20 г обычно составляет 50%. При реакции одного моля трихлоризоциануровой кислоты с водой образуется три моля хлорноватистой кислоты (HClO), которая является достаточно сильным окислителем с антибактериальным действием.

b) Рассчитай, сколько таблеток нужно растворить в 88 м^3 свежей воды из бассейна, чтобы концентрация HClO в воде была равна $1,5 \text{ мг дм}^{-3}$. (2)

Хлорноватистая кислота разлагается под действием света. По этой причине важно время от времени замерять содержание гипохлорита (ClO^-) в воде бассейна, например с помощью иодометрического титрования. Для этого изучаемую пробу воды подкисляют и добавляют ионы иода, в результате чего ионы гипохлорита восстанавливаются до хлорид ионов, и в растворе образуется иод (**реакция 1**). Далее иод титруют раствором тиосульфата натрия (**реакция 2**) и исходя из полученного результата рассчитывают содержание ионов гипохлорита.

c) Закончи и расставь коэффициенты в уравнениях происходящих реакций. (2)



Перед титрованием важно определить точную концентрацию титранта. Для нахождения концентрации тиосульфата натрия использовали раствор иодата калия с точной концентрацией ($0,1620 \text{ ммоль дм}^{-3}$). На титрование $20,00 \text{ см}^3$ раствора тиосульфата ушло $9,360 \text{ см}^3$ титранта.

d) Закончи и расставь коэффициенты в уравнении происходящей реакции: (1)
 $\dots \text{IO}_3^- + \dots \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \dots \text{H}^+ \rightarrow \dots \text{ } + \dots \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + \dots \text{H}_2\text{O}$

e) Рассчитай концентрацию раствора тиосульфата натрия (ммоль дм^{-3}). (2)

Для определения содержания гипохлорита взяли пробу воды объемом $100,0 \text{ см}^3$, которую сначала подкислили $1,50 \text{ см}^3$ концентрированной серной кислоты, далее добавили $1,00 \text{ см}^3$ раствора NaI . На титрование $25,00 \text{ см}^3$ раствора пробы ушло $2,561 \text{ см}^3$ раствора тиосульфата натрия.

f) Рассчитай содержание гипохлорита в пробе воды (мг дм^{-3}). Если у тебя не получилось найти концентрацию титранта в подпункте **c**), предположи, что $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,5 \text{ ммоль дм}^{-3}$.