

ТЕКСТЫ ОЛИМПИАДНЫХ ЗАДАНИЙ РЕГИОНАЛЬНОГО ЭТАПА
ВСЕРОССИЙСКОЙ ОЛИМПИАДЫ ШКОЛЬНИКОВ ПО ХИМИИ
(для участников)

1 тур

2022–2023

Теоретический тур

Десятый класс

Задача 10-1

Закон Рауля

В конце 19-го века французский химик Рауль, изучая растворы нелетучих веществ в летучих растворителях, обнаружил, что давление пара растворителя над раствором пропорционально содержанию растворителя:

$$P = xP^* .$$

В этой формуле P – давление пара растворителя над раствором, x – мольная доля растворителя, P^* – давление пара чистого растворителя при данной температуре. Если оба компонента раствора летучи, то закон Рауля выполняется для каждого компонента:

$$P_1 = x_1P_1^* ,$$

$$P_2 = x_2P_2^* .$$

Растворы, для которых закон Рауля выполняется во всём интервале составов, называют идеальными.

1. Этанол и пропанол при смешении образуют практически идеальные растворы. При 50 °С общее давление пара над раствором, состоящим из 3 моль этанола и 2 моль пропанола, составляет 168 Торр. При добавлении к этому раствору 1 моль пропанола общее давление пара над раствором уменьшается на 13 Торр.

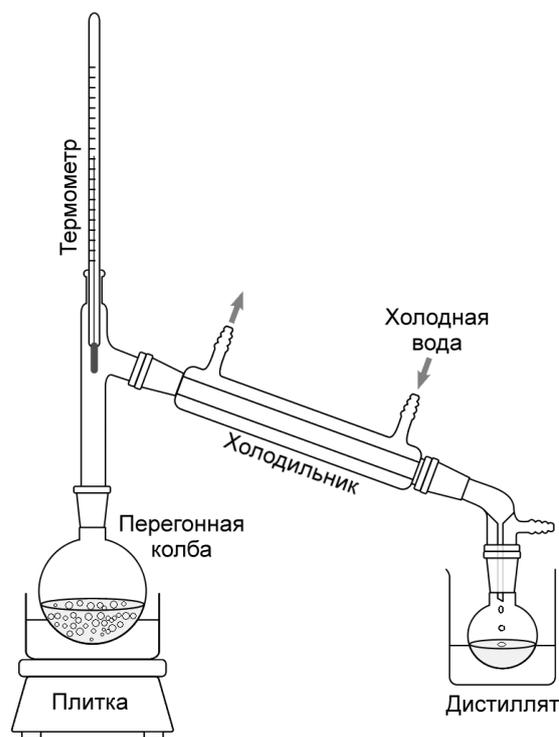
Рассчитайте давления пара чистых этанола и пропанола при этой температуре.

2. Из закона Рауля следует, что состав пара над раствором не совпадает с составом раствора.

Рассчитайте состав пара (в мольных долях) над исходным раствором из пункта 1. Пар над раствором считайте идеальным газом.

3. Различие составов раствора и равновесного с ним пара позволяет разделять летучие компоненты раствора с помощью перегонки (дистилляции). На рисунке представлена схема простого прибора для перегонки.

Раствор, состоящий из 1 моль этанола и 1 моль пропанола, подвергали перегонке при нормальном атмосферном давлении до тех пор, пока температура кипения раствора не возросла до 90 °С. При этом часть раствора отогналась из перегонной колбы и образовала



дистиллят. Давление пара над дистиллятом при 90 °С составляет 1060 Торр. Давления пара чистых этанола и пропанола при 90 °С равны 1180 Торр и 580 Торр соответственно.

- Рассчитайте состав (в мольных долях) оставшегося в перегонной колбе раствора, который кипит при 90 °С.
- Рассчитайте состав (в мольных долях) полученного дистиллята.
- Рассчитайте количества этанола и пропанола в дистилляте.

Дополнительные сведения

1 атм = 760 мм рт. ст. = 760 Торр.

Жидкость кипит, когда давление пара над ней равно атмосферному.

Закон Дальтона: давление смеси идеальных газов равно сумме давлений компонентов.

Мольная доля вещества в смеси – отношение количества данного вещества к общему количеству веществ в смеси.

Задача 10-2

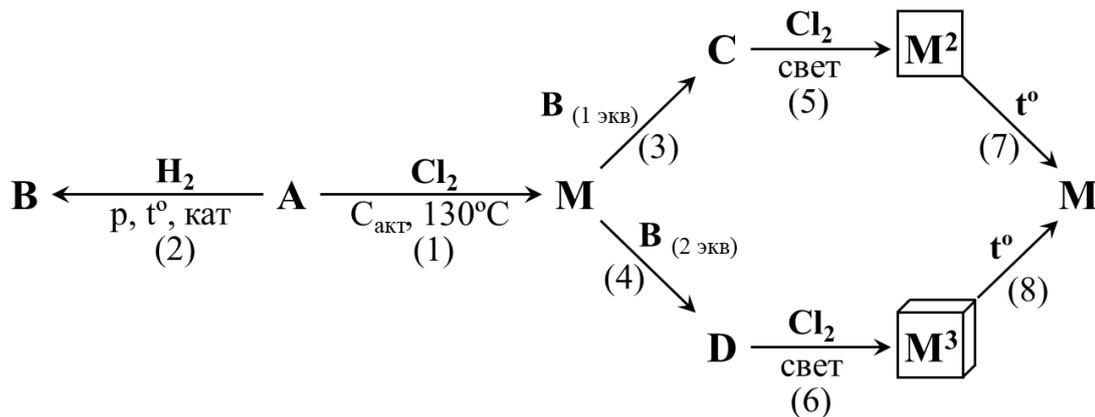
Игра в прятки

«Видишь, я стою на плитке со стороны метр?
Сегодня я не Ньютон, сегодня я – Паскаль»

Бесцветный газ **A**, представляющий особую угрозу для шахтёров и горняков, раньше обнаруживали способом, который изображён на рисунке справа. Его ввели во взаимодействие с хлором в присутствии активированного угля при незначительном нагревании. При этом образовался очень токсичный газ **M** с запахом прелого сена и плотностью 4.416 кг/м^3 при н.у.



Из полученного газа **M** в лаборатории были синтезированы некоторые соединения. Схема превращений приведена ниже:



Вопросы и задания:

- 1) Установите молекулярные формулы соединений веществ **A-D**, **M** и конечных продуктов синтеза, обозначенных пиктограммами $\boxed{\text{M}^2}$ и $\boxed{\text{M}^3}$;
- 2) Для конечных продуктов синтеза $\boxed{\text{M}^2}$ и $\boxed{\text{M}^3}$ приведите тривиальные названия и изобразите структурные формулы, однозначно отражающие порядок связи атомов в молекуле. Дополнительно известно, что ни одно из них не имеет в своём составе атомов водорода;
- 3) Напишите уравнения реакций **1 – 8**.

Задача 10-3

Две соли

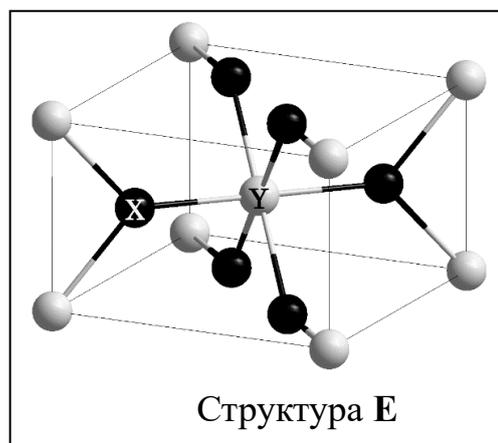
200 г 20% водного раствора индивидуальной соли **X**, имеющей щелочную реакцию среды и окрашивающей пламя горелки в жёлтый цвет, прокипятили в течение некоторого времени и охладили до 20 °С. В результате из раствора выпало 40.0 г кристаллов **Y**, при прокаливании до 120 °С уменьшающих свою массу на 25.2 г в результате полной потери кристаллизационной воды. При последующем охлаждении оставшегося раствора до 0 °С может быть получено ещё 21.3 г **Y**.

Известно, что растворимость **Y** (г/100 г воды) *в расчёте на безводную соль* при 20 °С втрое превышает растворимость при 0 °С.

1. Установите формулы солей **X** и **Y**. Ответ подтвердите расчётами.
2. Чему равна массовая доля соли в растворе после кипячения при 100 °С и после охлаждения раствора до 0 °С и выпадения осадка?
3. Какая масса **Y** могла бы выпасть в осадок, если сразу после кипячения раствор охладили бы до 10 °С? Считайте, что растворимость при 10 °С равна среднему арифметическому растворимостей при 20 и 0 °С.
4. Приведите тривиальные названия солей **X** и **Y**.

Задача 10-4

Элементы **X** и **Y** образуют ряд бинарных соединений **A – E**. Для анализа веществ **A – C** на содержание **Y** навеску каждого из них сплавляли с избытком хлората и гидроксида натрия (*р-ция 1-3*). После завершения реакции плав охладили, растворили в воде¹, полученный раствор



подкислили раствором серной кислоты (*р-ция 4*), перенесли в мерную колбу

¹ Полученный раствор не даёт нерастворимого в кислотах осадка при добавлении хлорида бария.

на 100 мл и довели до метки. Для анализа **D** навеску вещества растворили в разбавленном растворе серной кислоты, раствор перенесли в колбу на 100 мл и довели до метки. Далее во всех случаях к аликвоте 10 мл добавляли избыток иодида натрия (*p-ция 5*) и титровали коричневый раствор стандартным раствором тиосульфата натрия ($C = 0.100$ моль/л) (*p-ция 6*). Вещество **E** чёрного цвета реагирует с соляной кислотой с выделением жёлто-зелёного газа (*p-ция 7*).

Массы исходных навесок и средний объём тиосульфата натрия, пошедший на титрование одной аликвоты, приведены в таблице:

	A	B	C	D	E
$T_{пл}, K$	разлагается (<i>p-ция 8</i>)	~2700	разлагается	470	разлагается
Масса навески, мг	187.0	228.5	232.6	305.0	
Средний объём раствора тиосульфата натрия, мл	8.25	9.02	8.58	9.15	

Вопросы:

1. Определите неизвестные элементы **X** и **Y**, вещества **A – E**. Ответ подтвердите расчётом.
2. Запишите уравнения реакций **1 – 8**, если известно, что в реакции **8** не образуется газообразных продуктов.

Задача 10-5

Циклическое вещество **A**, содержащее два атома одного и того же галогена, при обработке магнием при $600\text{ }^{\circ}C$ превращается без изменения размера цикла в смесь трёх углеводородов **B**, **C** и **D** с разным числом кратных связей. Соединение **B** легко присоединяет 1 экв. Br_2 , а при его озонлизе с последующей обработкой озонида $NaBH_4$ в качестве единственного органического продукта образуется двухатомный спирт **E**. Углеводород **C** может по-разному реагировать с бромом. Обработка **C** 1 экв. Br_2 при низкой

температуре ($-15\text{ }^{\circ}\text{C}$) приводит к смеси продуктов **F** и **G** с преобладанием продукта **F**. В то же время при проведении реакции при комнатной температуре ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$) в смеси **F** и **G** преобладает продукт **G**. **F** также может превращаться в **G** при длительном стоянии реакционной смеси при комнатной температуре. Углеводород **D** является продуктом многотоннажного промышленного производства. Он не взаимодействует с подкисленным раствором KMnO_4 при нагревании, а с Br_2 реагирует только в присутствии катализатора (например, AlBr_3), в результате чего образуется соединение **H**. При нагревании с металлической медью **H** превращается в углеводород **I**, содержащий 93.5 масс % углерода. Восстановление **D** натрием в жидком аммиаке и этиловом спирте даёт углеводород **J**, изомерный **C**. **D** реагирует с бензилбромидом в присутствии AlBr_3 , давая углеводород **K**, в котором по данным элементного анализа содержится 92.8 масс. % углерода. При нагревании до $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ в присутствии платинового катализатора **K** превращается в трициклический углеводород **L**. С другой стороны, при обработке ди-*трет*-бутилпероксидом (инициатором радикальных реакций) **K** превращается в углеводород **M**, который при нагревании в схожих условиях (Pt , $300\text{ }^{\circ}\text{C}$) подвергается дегидрированию с образованием гексациклического соединения **N**. В **N** 95.1 масс. % углерода, а все 6 циклов имеют одинаковый размер.

1. Напишите структурные формулы соединений **A** – **N**, если известно, что плотность паров **B** в 2.95 раз меньше плотности паров **A**.

Альтернативный путь дегидрирования **M** может приводить к изомерному гексациклическому соединению **N'**. Однако такой путь превращения **M** не реализуется из-за существенных стерических затруднений в гипотетическом продукте **N'**.

2. Напишите структурную формулу **N'**.

ДЛЯ УЧАСТНИКОВ

10 КЛАСС

Гидроксид натрия NaOH поглощает углекислый газ из воздуха и с течением времени превращается в карбонат натрия Na_2CO_3 . По этой причине определение гидроксида натрия и карбоната натрия при их совместном присутствии играет важную роль при контроле чистоты препаратов едкого натра.

Один из способов количественного определения гидроксида натрия и карбоната натрия при их совместном присутствии основан на использовании метода кислотно-основного титрования в водном растворе. Данный метод химического анализа заключается в постепенном прибавлении раствора сильной кислоты или сильного основания с точно известной концентрацией к фиксированному объему (аликвоте) анализируемого раствора. Момент окончания реакции, называемый точкой эквивалентности или точкой стехиометричности, экспериментально фиксируют по изменению окраски кислотно-основных индикаторов, например, метилового оранжевого (интервал перехода окраски метилового оранжевого $\Delta\text{pH} = 3.1 - 4.4$) или фенолфталеина (интервал перехода окраски фенолфталеина $\Delta\text{pH} = 8.2 - 10.0$).

Теоретические задания:

1. Предложите два различных способа приготовления раствора гидроксида натрия NaOH , не содержащего карбонат-ионы.
2. Напишите уравнения реакций, произошедших при титровании карбоната натрия Na_2CO_3 стандартным раствором соляной кислоты HCl в присутствии метилового оранжевого и в присутствии фенолфталеина до достижения точки эквивалентности. В каком случае объем соляной кислоты HCl , израсходованный на титрование, будет больше, и во сколько раз?
3. На титрование аликвоты совместного водного раствора NaOH и Na_2CO_3 объемом V_0 мл в присутствии фенолфталеина затратили V_1 мл стандартного раствора HCl . На титрование другой аликвоты того же раствора NaOH и Na_2CO_3 объемом V_0 мл в присутствии метилового оранжевого затратили V_2 мл стандартного раствора HCl . Напишите выражения для расчета концентраций (мг/л) NaOH и Na_2CO_3 в исходном растворе.

Практическое задание:

В выданных Вам двух мерных колбах объемом 100.0 мл находятся водные растворы гидроксида натрия NaOH и карбоната натрия Na₂CO₃. Методом кислотно-основного титрования установите, какое вещество (NaOH или Na₂CO₃) находится в каждой из мерных колб, а также рассчитайте массы (г) NaOH и Na₂CO₃ в выданных растворах.

Примечание: титрование повторяют до получения трех результатов, попарно отличающихся друг от друга не более чем на 0.10 мл. Затем полученные результаты усредняют, и используют средний объем раствора соляной кислоты, затраченный на титрование, для дальнейших расчетов.

Реагенты:

- Соляная кислота HCl, 0.1000 М раствор.
- Индикаторы: метиловый оранжевый, 0.1%-ный водный раствор; фенолфталеин, 0.1%-ный раствор в 60%-ном этаноле.

Оборудование:

- Мерная колба (100.0 мл) – 2 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 – 2 шт.
- Коническая колба для титрования (100 мл) – 2 шт.
- Бюретка прямая с краном (25 мл) – 1 шт.
- Стеклянная воронка для бюретки – 1 шт.
- Штатив с «лапками» для двух бюреток – 1 шт.

Методика определения:

Растворы гидроксида натрия NaOH и карбоната натрия Na₂CO₃, полученные в мерных колбах, разбавляют до метки дистиллированной водой, закрывают пробкой и тщательно перемешивают, многократно переворачивая колбы. Бюретку через воронку заполняют раствором соляной кислоты HCl.

1. Титрование с метиловым оранжевым. В коническую колбу для титрования объемом 100 мл помещают пипеткой Мора 10.00 мл раствора NaOH или Na₂CO₃, добавляют мерным цилиндром 20 мл дистиллированной воды, добавляют 2 – 3 капли метилового оранжевого и титруют раствором соляной кислоты HCl до изменения окраски раствора из чисто-желтой в персиковую. По бюретке измеряют объем соляной кислоты, пошедший на титрование, и записывают его с точностью до 0.10 мл. Заполняют бюретку до нулевой отметки и повторяют титрование до получения трех результатов, попарно отличающихся друг от друга не более чем на 0.10 мл.

2. Титрование с фенолфталеином. В коническую колбу для титрования объемом 100 мл помещают пипеткой Мора 10.00 мл раствора NaOH или Na₂CO₃, добавляют мерным цилиндром 20 мл дистиллированной воды, добавляют 2 – 3 капли фенолфталеина и титруют раствором соляной кислоты HCl до полного исчезновения окраски раствора. По бюретке измеряют объем соляной кислоты, пошедший на титрование, и записывают его с точностью до 0.10 мл. Заполняют бюретку до нулевой отметки и повторяют титрование до получения трех результатов, попарно отличающихся друг от друга не более чем на 0.10 мл.