,

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:

$$P_1 = x_1 P_1^*,$$

$$P_2 = x_2 P_2^*.$$

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

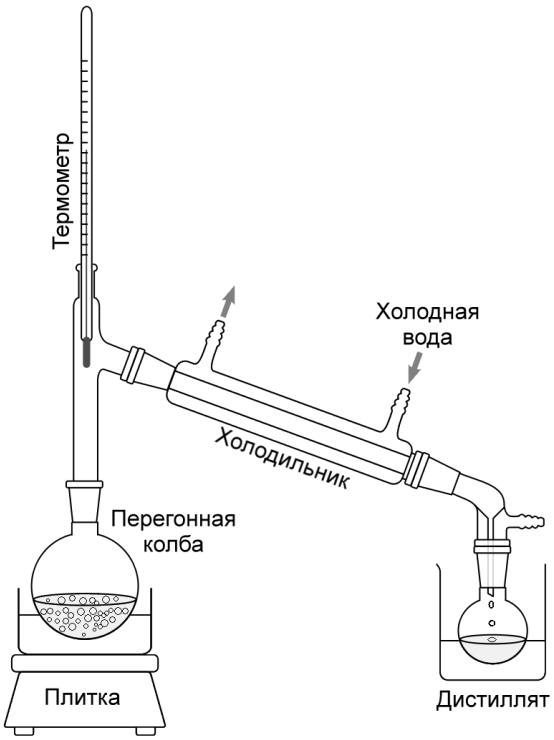
1. Этанол и пропанол при смешении образуют практически идеальные растворы. При 50 °C общее давление пара над раствором, состоящим из 3 моль этанола и 2 моль пропанола, составляет 168 Торр. При добавлении к этому раствору 1 моль пропанола общее давление пара над раствором уменьшается на 13 Торр.

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 °C. При этом часть раствора отогналась из перегонной колбы и образовала дистиллят. Давление пара над дистиллятом при 90 °C составляет 1060 Торр. Давления пара чистых этанола и пропанола при 90 °C равны 1180 Торр и 580 Торр соответственно.

а). Рассчитайте состав (в мольных долях) оставшегося в перегонной колбе раствора, который кипит при 90 °C.

б). Рассчитайте состав (в мольных долях) полученного дистиллята.

в). Рассчитайте количества этанола и пропанола в дистилляте.

<u>Дополнительные сведения</u>

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

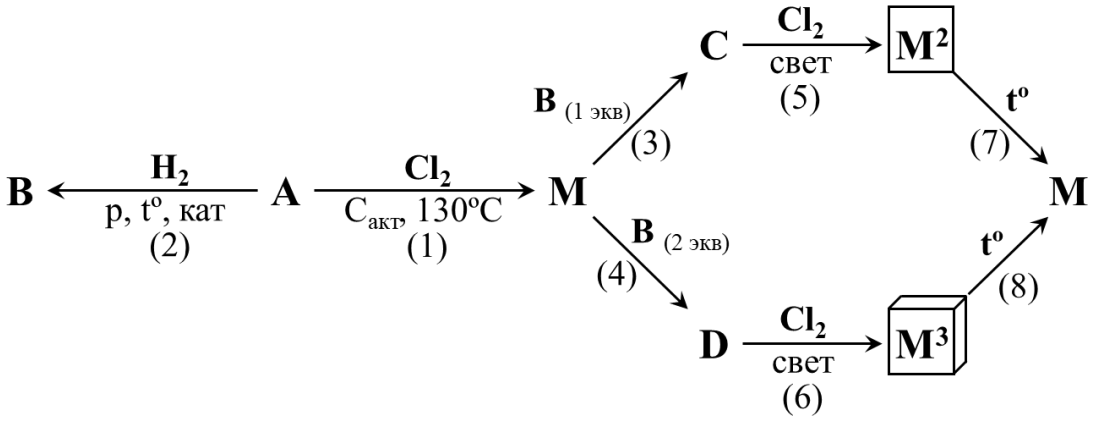
Игра в прятки

«Видишь, я стою на плитке со стороной 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 $\boxed{\mathbf{M^2}}$ и $\boxed{\mathbf{M^3}}$;

2) Для конечных продуктов синтеза $\boxed{\mathbf{M^2}}$ и $\boxed{\mathbf{M^3}}$ 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 °C. В результате из раствора выпало 40.0 г кристаллов **Y**, при прок аливании до 120 °C уменьшающих свою массу на 25.2 г в результате полной потери кристаллизационной воды. При последующем охлаждении оставшегося раствора до 0 °C может быть получено ещё 21.3 г **Y**.

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

1. Установите формулы солей **X** и **Y**. Ответ подтвердите расчётами.

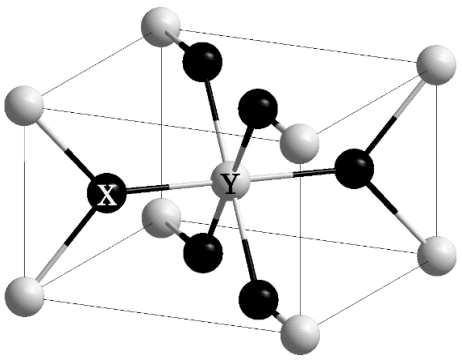
2. Чему равна массовая доля соли в растворе после кипячения при 100 °C и после охлаждения раствора до 0 °C и выпадения осадка?

3. Какая масса **Y** могла бы выпасть в осадок, если сразу после кипячения раствор охладили бы до 10 °C? Считайте, что растворимость при 10 °C равна среднему арифметическому растворимостей при 20 и 0 °C.

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 сплавили с избытком хлората и гидроксида натрия (***р-ции* 1-3**). После завершения реакции плав охладили, растворили в воде[1], полученный раствор подкислили раствором серной кислоты (***р-ция* 4**), перенесли в мерную колбу



Структура **E**

[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 (***р-ция* 5**) и титровали коричневый раствор стандартным раствором тиосульфата натрия (C = 0.100 моль/л) (***р-ция* 6**). Вещество **E** чёрного цвета реагирует с соляной кислотой с выделением жёлто-зелёного газа (***р-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 (***р-ция* 8**)	~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.

<u>Задача 10-5</u>

Циклическое вещество **A**, содержащее два атома одного и того же галогена, при обработке магнием при 600 °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 озонолизе 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 °C) приводит к смеси продуктов **F** и **G** с преобладанием продукта **F**. В то же время при проведении реакции при комнатной температуре (20 °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 °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 °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′**.