

ТЕКСТЫ ОЛИМПИАДНЫХ ЗАДАНИЙ РЕГИОНАЛЬНОГО ЭТАПА
ВСЕРОССИЙСКОЙ ОЛИМПИАДЫ ШКОЛЬНИКОВ ПО ХИМИИ

(для участников)

1 тур

2019–2020

Пояснительная записка

Региональный этап Олимпиады по химии проводится в 2 тура. Для трех возрастных параллелей: 9-х, 10-х и 11-х классов подготовлены отдельные комплекты заданий теоретического и практического туров. В комплект заданий каждой возрастной параллели для теоретического тура входит 5 задач из различных разделов химии. Распределение тематики задач в первом туре по классам представлено в таблице:

Задача Класс	1	2	3	4	5
9	Неорганическая химия				Физическая химия
10	Неорганическая химия			Орг. химия	Физическая химия
11	Неорг. химия	Органическая химия			Физическая химия

При подсчете рейтинга участников в суммарном балле за теоретический тур учитываются баллы всех задач. Максимальный балл за теоретический тур составляет 100 баллов

Длительность тура составляет 5 (пять) астрономических часов.

Десятый класс

Задача 10-1

Два жидких при 25 °С бинарных вещества **А** и **Б** с одинаковым качественным составом смешиваются друг с другом в любых соотношениях. Жидкость **Б** крайне трудно получить в чистом виде, в отличие от **А**, которую сравнительно легко очищают дистилляцией. Оба вещества кристаллизуются практически при одной температуре (разница менее 1 °С), причем кристаллическая упаковка в обоих случаях образуется за счет сильных водородных связей. В кристалле молекулы **Б** хиральны¹.

При действии гидроксида бария на раствор **Б** в **А** выпадает осадок **В**, который при нагревании на воздухе до 600 °С разлагается в несколько стадий, теряет в сумме 51 % от исходной массы.

1. Определите вещества **А** и **Б**. Схематично изобразите строение молекулы **Б** в кристалле. Укажите примерные значения валентных и двугранных углов в молекуле **Б** (< 90 , $= 90$, > 90 но < 180 , либо $= 180$). Почему молекула **Б** хиральна только в кристалле?

2. Какая примесь практически всегда есть в **Б**? Как она образуется? Приведите уравнение реакции.

3. Какое максимальное число водородных связей может образовать каждая из молекул **А** и **Б**? Сколько водородных связей образуют молекулы **А** и **Б** в кристаллах индивидуальных веществ?

4. Сравните ($>$, $<$, $=$) кислотные, окислительные и восстановительные свойства жидкостей **А** и **Б**. Ответ подтвердите уравнениями реакций.

5. Установите состав осадка **В**, ответ подтвердите расчетом. Запишите уравнение реакции разложения **В**.

¹ Хиральность – это свойство молекулы не совмещаться в пространстве со своим зеркальным отражением при поворотах. Например, левую и правую человеческие руки легко можно отличить, т. к. они неодинаковы, хотя и являются зеркальным отражением друг друга.

Задача 10-2

«Такие одинаковые газы»

Бесцветные газы **A**, **B** и **C** имеют одинаковые плотности при н.у. При взаимодействии **A** с **B** при нагревании образуется **C**, простое газообразное вещество **D** и вода (*р-ция 1*). При конверсии газа **A** с водяным паром над никелевым катализатором образуется бесцветный ядовитый газ **E** и водород (*р-ция 2*). Относительная плотность смеси продуктов данной реакции по водороду составляет 4.90.

Известно, что плотность любой смеси газов **D** и **E** не зависит от соотношения компонентов. Если же к такой смеси добавить бесцветный газ **F**, то её плотность также не изменится. **F** можно получить при каталитическом крекинге газа **A** (*р-ция 3*), образующаяся при этом смесь продуктов имеет плотность 0.888 г/л при 25 °С и 1 бар.

1. Определите формулы веществ **A** – **F**, ответ подтвердите расчётом.
2. Напишите уравнения *реакций 1 – 3*.
3. С каким из газообразных веществ **A**, **C** – **F** реагирует газ **B** с образованием смеси газообразных продуктов той же плотности, что и у исходной смеси реагирующих веществ? Напишите уравнение реакции (*р-ция 4*). Ответ обоснуйте.

Газ **G** самовоспламеняется на воздухе. Газы **D** и **G** имеют близкое значение молярной массы (в пределах 2 %). **G** в одном и том же мольном соотношении реагирует с газами **B** (*р-ция 5*) и **F** (*р-ция 6*), а при взаимодействии с **E** даёт аддукт **H** (*р-ция 7*).

Вещество **H** растворяется в щелочах с образованием соли, содержащей анион **I** с массовой долей кислорода 55.32 % (*р-ция 8*). Этот анион является одновременно и восстановителем, и источником газа **E**, что нашло применение в синтезе носителя метастабильного изотопа ^{99m}Tc для радиофармацевтики – комплекса $[\text{Tc}(\text{E})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ из пертехнат-аниона в мягких условиях (*р-ция 9*).

4. Приведите структурные формулы веществ **G** и **H**, а также аниона **I**, ответ подтвердите расчётом.
5. Напишите уравнения *р-ций 5–9* (*р-ции 8 и 9* запишите в ионном виде).

Задача 10-3

Определение селена

Определение содержания элементов в реальных объектах (рудах, шламах, продуктах реакций) – рутинная задача аналитической химии. Для её решения в случае селена применяют два основных титриметрических метода: тиосульфатный и иодометрический. В дальнейших описаниях методик будем считать, что селен присутствует в анализируемом растворе в виде селенистой кислоты (H_2SeO_3).

В иодометрическом методе **раствор 1**, содержащий селенистую кислоту, восстанавливают избытком иодида калия в среде соляной кислоты (*р-ция 1*), при этом образуются два простых вещества. Затем полученную смесь титруют раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (*р-ция 2*), и одно из двух простых веществ полностью реагирует, а в растворе образуется натриевая соль **А**. На титрование 10.00 мл образца **раствора 1** по такой методике расходуется 10.05 мл 0.1310 М раствора тиосульфата натрия.

Тиосульфатный метод заключается в обработке **раствора 1**, содержащего селенистую кислоту, избытком тиосульфата натрия в солянокислой среде. При этом образуется раствор, содержащий равные количества натриевых солей **А** и **Б** (*р-ция 3*). Для предотвращения побочной *р-ции 4* рекомендуется поддерживать среду раствора слабокислой, а температуру около 0°C. Затем раствор, содержащий непрореагировавший тиосульфат натрия, оттитровывают раствором иода, при этом протекает *р-ция 2*. Соль **Б** с иодом при этом не взаимодействует. Если на первой стадии тиосульфатного метода к 10.00 мл **раствора 1** добавить 15.00 мл 0.1310 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, то на титрование избытка тиосульфата пойдёт 8.95 мл 0.03623 М раствора иода.

1. Запишите уравнения *р-ций 1* и *2*. Определите формулу соли **А**.
2. Рассчитайте количество селенистой кислоты в 10 мл **раствора 1**.
3. Сколько моль тиосульфат-ионов вступает в *р-цию 3* с 1 моль селенистой

Задания теоретического тура ВсОШ по химии

кислоты? Ответ подтвердите расчетом.

4. Определите формулу соли **Б**, если дополнительно известно, что атомов кислорода и серы в анионе **Б** столько же, сколько и в анионе **А**.

5. Запишите уравнения *р-ций* 3 и 4.

Помимо аниона соли **Б**, известны другие анионы такого же качественного состава. В таблице ниже дана некоторая информация об их строении.

	Количество связей селен-сера ¹	Количество типов атомов серы
анион соли Б	2	2
SeSO_3^{2-}	1	1
$\text{SeS}_2\text{O}_6^{2-}$	2	1
$\text{Se}_2\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$	2	1
$\text{SeS}_3\text{O}_6^{2-}$	2	3

6. Изобразите структурные формулы всех анионов, представленных в таблице. Известно, ни один из них не содержит связей селен-кислород.

Задача 10-4

Превращения растворителя

Вещество **I** применяется в качестве растворителя в органическом синтезе, а продукт его взаимодействия с металлическим калием (вещество **II**) (*р-ция 1*) используется как сильное основание в неводных средах. Однако **II** нельзя использовать в воде из-за протекания *р-ции 2*. Известно, что в реакции 2.814 мл **I** ($\rho = 0.7887 \text{ г/см}^3$) с избытком металлического калия выделяется 336.0 мл водорода (при н.у.). Вещество **I** устойчиво к окислению подкисленным раствором перманганата калия, а плотность его паров не превышает плотности криптона.

1. Приведите структурные формулы веществ **I** и **II**. Ответ подтвердите расчётами.

¹ Указано число связей между атомами без учета кратности связей.

Задания теоретического тура ВсОШ по химии

2. Напишите уравнения реакций 1 и 2.

При нагревании смеси вещества **I** с концентрированной серной кислотой выделяется газообразное при н.у. вещество **III**. В условиях этой реакции также может происходить алкилирование **III** промежуточно образующимся карбокатионом, приводящее к получению изомерных соединений **IV** и **V**, отличающихся положением двойной связи. Окисление **IV** подкисленным раствором перманганата калия (*р-ция 3*) протекает с образованием двух веществ: широко используемого растворителя **VI** (C₃H₆O) и одноосновной кислоты **VII**. Известно, что на титрование аликвоты (10.0 мл) водного раствора, содержащего 3.00 г **VII** в общем объёме раствора 50.0 мл, необходимо затратить 19.6 мл 0.300 М раствора NaOH (*р-ция 4*). Окисление изомерного соединения **V** в тех же условиях (*р-ция 5*) приводит к выделению углекислого газа и образованию соединения **VIII**. Гидрирование **IV** и **V** на медно-хромовом катализаторе приводит к образованию вещества **IX**, используемого в качестве присадки к топливу для понижения вероятности его детонации во время работы двигателей внутреннего сгорания.

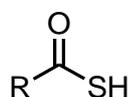
3. Определите структурные формулы веществ **III** – **IX**. Приведите тривиальное название вещества **IX**. Сколько изомерных монохлорпроизводных оно может образовать?

4. Напишите уравнения реакций 3 – 5.

Задача 10-5

Тиокарбоновые кислоты

Карбоновые кислоты – не единственный класс органических соединений, обладающих кислотными свойствами. Существуют также тиокарбоновые кислоты, в которых один из атомов кислорода карбоксильной группы заменён атомом серы.



Задания теоретического тура ВсОШ по химии

Общая формула тиокарбоновых кислот

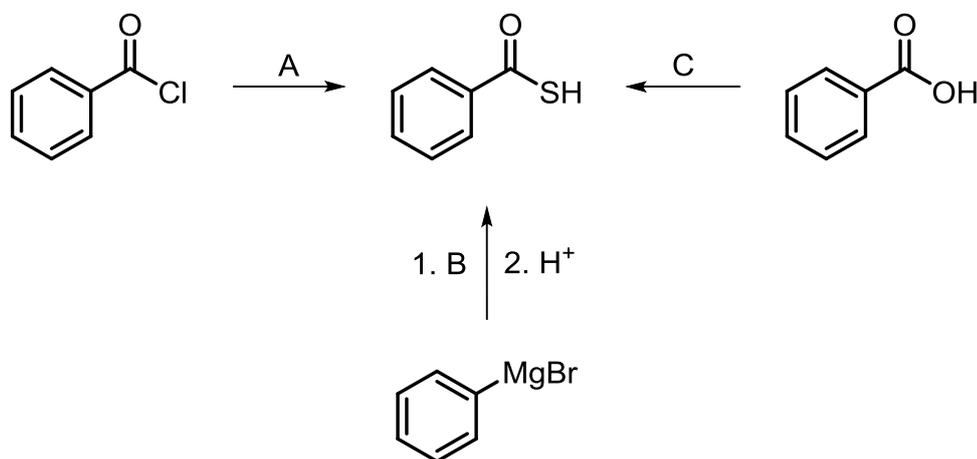
Известно, что при $25\text{ }^\circ\text{C}$ для уксусной кислоты $pK_a = 4.76$, а для тиоуксусной кислоты $pK_a = 3.33$.

1. Чем обусловлено такое различие в кислотных свойствах?

Химик Колбочкин отбирал для своих опытов уксусную кислоту концентрацией 0.02 моль/л, но раствор в банке кончился, и он пошёл за другой. Порывшись в шкафу, он нашёл банку с похожей формулой и долил к уже отобранному раствору. Только после этого он понял, что это была не уксусная, а тиоуксусная кислота той же концентрации. Он измерил pH полученного раствора и получил значение 3.0 .

2. Помогите химику и найдите исходные концентрации уксусной и тиоуксусной кислот в полученном растворе, а также равновесные концентрации их диссоциированных и недиссоциированных форм (и уксусной, и тиоуксусной).

Рассмотрим некоторые методы синтеза тиокарбоновых кислот на примере тиобензойной кислоты:



Известно, что:

- А является кислой солью, а массовая доля её аниона равна 45.83% ;
- В состав соединений В и С входит три химических элемента;
- 1 моль соединения С способен конвертировать 2 моль бензойной кислоты, а в самом соединении $\omega(\text{S}) = 20.25\%$.

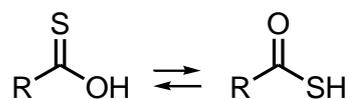
Задания теоретического тура ВсОШ по химии

3. а) Расшифруйте схему: напишите формулы **A**, **B** и **C**, для **B** приведите структурную формулу.

б) Как получают соединение **B**? Приведите уравнение реакции, укажите условия её проведения.

в) Почему нежелательно введение в реакцию с бензойной кислотой избытка **C**? Приведите уравнение реакции.

Известно, что тиокарбоновые кислоты в недиссоциированном состоянии существуют в виде двух таутомерных форм: тиольной и тионовой.



Равновесие таутомеризации

В таблице приведены энергии связей в тиокарбоксильном фрагменте.

Связь	C=S	C-S	C=O	C-O	H-S	H-O
Энергия связи, кДж/моль	573	273	799	358	363	459

4. а) Какая форма называется тиольной, а какая – тионовой?

б) Считая, что энергии связей углеродного скелета не меняются в процессе таутомеризации, оцените энтальпию данного процесса, если известно, что энергия делокализации (сопряжения) в исходном соединении на 22 кДж/моль больше, чем в продукте.

в) Оцените константу равновесия процесса таутомеризации и соотношение таутомерных форм при 25 °С. Считайте, что изменение энтропии в реакции незначительно.

Справочная информация:

$$pK = -\lg K$$

$$K = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$