

ТЕКСТЫ ОЛИМПИАДНЫХ ЗАДАНИЙ РЕГИОНАЛЬНОГО ЭТАПА
ВСЕРОССИЙСКОЙ ОЛИМПИАДЫ ШКОЛЬНИКОВ ПО ХИМИИ

(для участников)

1 тур

2024–2025

Теоретический тур

Все численные результаты должны быть подтверждены расчетом. Все качественные ответы должны иметь обоснование. В противном случае оценка 0 баллов!

Одиннадцатый класс

Задача 11-1

Марганец в природе встречается лишь в виде его соединений. Для бедных карбонатных руд, содержащих карбонаты марганца, железа и кальция существует способ химического обогащения – обработка их водной суспензии диоксидом углерода под давлением. При этом давление диоксида углерода регулируют так, чтобы карбонат марганца вместе с карбонатом кальция полностью перешли в раствор в виде гидрокарбонатов, а карбонат железа растворился частично. Количество воды в системе должно быть достаточным, чтобы после снижения давления диоксида углерода до одной атмосферы в процессе обратного осаждения карбоната марганца, перешедший в раствор кальций не осаждался, а марганец вместе с железом в виде карбонатов большей частью выпали в осадок.

1. Напишите реакции перехода в раствор карбонатов марганца, кальция и железа в общем виде: « $\text{MCO}_3(\text{тв}) + \text{CO}_2(\text{газ}) \dots \rightleftharpoons \dots$ » и рассчитайте константы этих трёх равновесий, используя справочную информацию, запишите подробное решение с выводом всех формул:

$$\text{ПР}(\text{MnCO}_3) = 5.05 \times 10^{-10},$$

$$\text{ПР}(\text{FeCO}_3) = 2.11 \times 10^{-11},$$

$$\text{ПР}(\text{CaCO}_3) = 4.82 \times 10^{-9},$$

$$\text{а) } \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 \cdot \text{aq} \quad K_a = 3.6 \times 10^{-2},$$

$$\text{б) } \text{CO}_2 \cdot \text{aq} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3 \cdot \text{aq} \quad K_6 = 3.0 \times 10^{-2},$$

$$\text{в) } \text{H}_2\text{CO}_3 \cdot \text{aq} = \text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \quad K_b = 2.5 \times 10^{-4},$$

$$\text{г) } \text{HCO}_3^- = \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \quad K_r = 5.0 \times 10^{-11},$$

стандартное давление газа принять 1 атм.

Рассмотрим процесс химического обогащения марганцевой руды, содержащей MnCO_3 (32.9%), FeCO_3 (23.0%), CaCO_3 (28.6%), а также нерастворимые примеси (в скобках указаны массовые доли веществ в смеси).

2. Вычислите минимальный объём воды, в котором можно растворить весь карбонат кальция, содержащийся в 1 кг руды при давлении CO_2 равном 1 атм. (а) без учёта содержания гидрокарбонатов марганца и железа в этом растворе и (б) с учётом их содержания. Примите, что при растворении объём раствора не изменяется.

3. Определите давление CO_2 необходимое для полного растворения в 164 л воды карбонатов марганца и кальция, содержащихся в 1 кг руды. Какая доля карбоната железа перейдёт при этом в раствор. Вычислите массы карбонатов марганца и железа, выпавшие в осадок после снижения давления CO_2 до 1 атм., считайте раствор насыщенным по CaCO_3 . Какая доля карбоната марганца выпадет в осадок после снижения давления до 1 атм.

Задача 11-2

Неорганический каучук

Бинарное кристаллическое соединение **A** содержит в кристаллической структуре октаэдрические анионы и тетраэдрические катионы (разница в массовых долях элементов, входящих в состав **A** – 70,25%). В ацетонитриле **A** также существует в форме ионов, причем при низких концентрациях **A** октаэдрические анионы практически отсутствуют. Если же полярный растворитель заменить на неполярный, например, на CCl_4 , из-за процессов сольватации и димеризации может образоваться белый осадок **B** (массовая доля самого легкого элемента в данном соединении – 2,11%).

0,1674 г **A** при $160^\circ C$ может реагировать с гигроскопичным кислотным оксидом (содержит такой же элемент, что и **A**) **C** с образованием 0,1674 г бесцветной дымящей жидкости **D** (выход 81,50%) (*р-ция 1*), которую можно использовать для получения замещенной кислоты **E** по методике Стокса: на свежеперегнанные **D** ($\rho = 1,645$ г/мл) и фенол (взятые в соотношении 1 к 2 соответственно) действуют спиртовым раствором аммиака при $0^\circ C$ (*р-ции 2-3*). Далее проводят процедуру омыления с использованием КОН до образования кристаллов калиевой соли. Полученное твердое вещество обрабатывают холодной хлорной кислотой (*р-ция 4*). Образовавшийся осадок отфильтровывают, а **E** высаливают спиртом (из 152,0 мкл **D** получается 40,0 мг **E** с выходом 25,28%).

Хлорирующий агент **A** можно растворить в тетрахлорэтаноле и смешать с тонкоизмельченным хлоридом аммония. Через 13 часов перемешивания при $135^\circ C$ (*р-ция 5*) избыток непрореагировавшего хлорида аммония отделяют фильтрованием, отгоняют растворитель и фильтруют избыток масла. Полученный твердый остаток (все равно пропитанный небольшим количеством маслянистой жидкости) обрабатывают сначала холодным бензолом, а затем проводят перегонку с водяным паром, получая единственный продукт: тример **F**, содержащий связи Э-Э' (Э и Э' – элементы одной группы Периодической системы).

Вещество **G** – более реакционноспособный гомолог вещества **F**, растворимый в ледяной уксусной кислоте без разрушения.

При добавлении к смеси продуктов полного гидролиза 50,0 мг вещества **G** (*р-ция 6*) избытка раствора нитрата серебра выпадает белый творожистый осадок массой 123,7 мг.

При нагревании **F** до $250^\circ C$ образуется «неорганический каучук» **H**.

Вопросы:

1. Определите неизвестные соединения **A-F**, и обоснуйте каждый ответ.
2. Запишите уравнения *реакций 1-6*.
3. Изобразите структурные формулы **F**, **G** и **H**.

Задача 11-3

Пар – насыщенный и не очень

Если открытый сосуд с жидким веществом **X** поставить в помещении, в котором давление пара вещества P_0 меньше насыщенного $P_{\text{насыщ}}$, то жидкость начнёт испаряться, а давление пара расти. Зависимость давления пара от времени $P(t)$ описывается следующим кинетическим уравнением

$$P(t) - P_{\text{насыщ}} = (P_0 - P_{\text{насыщ}})e^{-kt}$$

где k – константа скорости конденсации пара в жидкость.

1. Какой кинетический порядок имеет процесс конденсации пара в жидкость? Кратко объясните.
2. Постройте график зависимости давления пара от времени в процессе испарения жидкости. Отметьте на графике значения P_0 и $P_{\text{насыщ}}$.
3. В закрытую комнату, в которой влажность равна 70 %, поставили ведро с водой. Через 10 часов влажность выросла до 80 %.
 - а) Определите константу скорости k .
 - б) Через сколько часов влажность вырастет до 95 %?
4. Вода из ведра полностью испарилась, и влажность в комнате стала равна 95 %. Сколько граммов воды было в ведре? Объём комнаты 60 м^3 , комнатная температура $25 \text{ }^\circ\text{C}$, давление насыщенных паров воды 23.8 мм рт. ст. , начальная влажность 70 %.
5. Лабораторный стакан объёмом 500 мл заполнили жидким углеводородом **X** и взвесили, а затем накрыли стеклянным колпаком объёмом 5 л. После установления равновесия давление под колпаком увеличилось на 58 кПа при температуре $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Колпак сняли, и стакан с жидкостью взвесили, его масса снизилась на 7.70 г . Установите формулу **X**.

Подсказки.

Влажность – это отношение $P / P_{\text{насыщ}}$ для паров воды.

$1 \text{ атм} = 760 \text{ мм рт. ст.}$

Указание. Все численные ответы в задаче должны быть подтверждены расчётами.

Задача 11-4

Органические соединения **I–III** имеют одинаковый качественный и количественный состав и при последовательной обработке водным раствором гидроксида калия при нагревании и разбавленной серной кислотой образуют единственный органический продукт **X**. Известно, что на титрование 50 мл раствора, содержащего 1.52 г X ,

было затрачено 20.0 мл 1.00 М раствора гидроксида калия.

Соединения **I** и **II** могут быть получены напрямую из **X** нагреванием в растворе или твёрдой фазе в присутствии кислот Льюиса. **I** в таких условиях также превращается в **II**. Свойства **II** существенно зависят от способа получения. Так, температура плавления может варьироваться от 220 до 235 °С; различаются также механическая прочность, плотность и растворимость.

Соединение **III** не может быть получено из **X** за одну стадию. В промышленности его получают газофазным окислением диола **A** кислородом на серебряном катализаторе или обработкой альдегида **B** азотной кислотой.

Соединение **IV**, изомер **III**, в описанных выше условиях также должно превращаться в **X**, однако ввиду нестабильности **IV** такое превращение не может быть реализовано. На практике **IV** пытались получить диазотированием аминокислоты **C** или аккуратным подщелачиванием хлорсодержащего вещества **D**, однако эти попытки не увенчались успехом. К настоящему времени **IV** был только зарегистрирован масс-спектрометрически в газовой фазе и не был получен в виде стабильного раствора или в чистом виде. Ввиду того, что в теории **IV** может быть легко превращён во множество полезных молекул, исследователи не останавливаются в попытках получения этого вещества. Например, недавно с использованием квантовой химии была рассмотрена теоретическая возможность получения **IV** посредством реакций циклоприсоединения реакционноспособной частицы **E** к доступному газу **F** и газа **G** к продукту крупнотоннажного органического синтеза **H**.

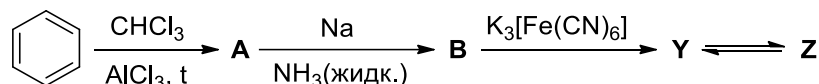
В 2007 году было синтезировано интересное соединение **V** того же качественного и количественного состава, что и **I–IV**, которое при последовательной обработке гидроксидом калия и серной кислотой также должно превращаться в **X**. Для получения **V** вещество **I** нагревали в присутствии 4-диметиламинопиридина (DMAP) и $\text{Na}^+[\text{BPh}_4]^-$ в бензоле; предпочтительному образованию **V** способствовала координация интермедиатов ионом натрия, что было доказано интенсивным сигналом с $m/z = 371$ в масс-спектре реакционной смеси.

1. Вычислите молярную массу **X** и приведите структурные формулы соединений **X**, **I–V** и **A–H** (для веществ, молекулы которых содержат не более трёх атомов, достаточно привести молекулярные формулы).

Задача 11-5

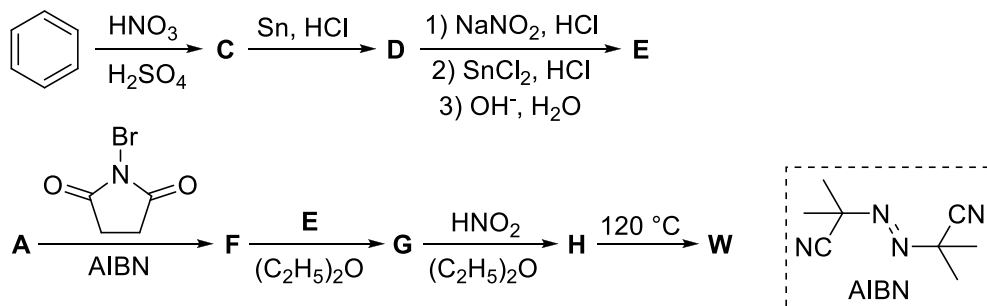
Вы когда-нибудь пробовали прицепить к подвеске игрушечной машинки колёса настоящей?

В 1900 году американский химик Мозес Гомберг предпринял попытку синтеза симметричного углеводорода **X** довольно интересного строения. Но вместо ожидаемого продукта он получил соединение **Y**, оказавшееся первым обнаруженным стабильным органическим свободным радикалом. Ниже представлен один из способов получения **Y** из бензола.



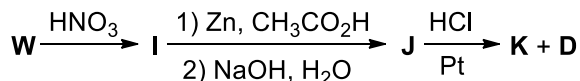
1. Приведите структурные формулы соединений **A**, **B**, **X**, **Y** и **Z**, если известно, что бесцветное вещество **Z** имеет хиноидное строение и является изомером **X**.

Ранее, в 1898 году, Гомбергом был получен необычный из-за своего стерического напряжения симметричный углеводород **W**. Ниже приводится схема синтеза **W** из бензола по Гомбергу.



2. Напишите структурные формулы соединений **C–H** и **W**, если известно, что нагревание **H** до 120 °С сопровождается выделением двухатомного газа.

Поскольку точности элементного анализа не было достаточно для подтверждения структуры **W**, Гомберг синтезировал его производные **I** и **J**. Он установил, что в отличие от аналогичных производных некоторых других соединений с близким элементарным составом, вещество **I** не образует интенсивно окрашенных солей при действии этилата натрия. Также Гомберг обнаружил, что при действии на **J** концентрированной соляной кислоты в присутствии металлической платины образуется краситель парарозанилин (соединение **K**) и вещество **D** в соотношении 1 : 1.



3. Запишите структурные формулы соединений **I–K**. Известно, что **K** является ионным соединением и содержит 10.95% хлора и 12.98% азота по массе.