



УТВЕРЖДАЮ
Председатель открытой олимпиады
школьников по химии
профессор Р.Е. Калинин

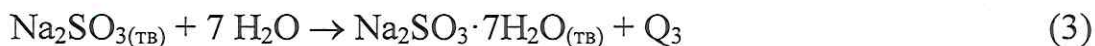
[Handwritten signature]
29.01.2024

Задание 1 (10 баллов)

При растворении в воде 63 г сульфита натрия выделяется 5650 Дж теплоты, а при растворении 63 г гептагидрата сульфита натрия поглощается 11715 Дж теплоты. Определите теплоту реакции гидратации 1 моль безводного сульфита натрия до гептагидрата сульфита натрия.

Решение

Запишем термохимические уравнения растворения Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и образования кристаллогидрата из безводной соли:



Видно, что $Q_3 = Q_1 - Q_2$

Рассчитаем мольные значения Q_1 и Q_2 для $\text{Na}_2\text{SO}_{3(\text{ТВ})}$ и $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}_{(\text{ТВ})}$.

$\nu(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 63 / 126 = 0,5$ моль, $Q_1 = 5650 / 0,5 = 11300$ Дж/моль = 11,3 кДж/моль;

$\nu(\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}_{(\text{ТВ})}) = 63 / 252 = 0,25$ моль, $Q_2 = -11715 / 0,25 = -46860$ Дж/моль = -46,86 кДж/моль.

$Q_3 = Q_1 - Q_2 = 11,3 + 46,86 = 58,16$ кДж/моль.

Ответ: 58,16 кДж/моль.

За расчет мольных значений величин Q_1 и Q_2 – по 2 балла, итого 4 балла

За вывод соотношения $Q_3 = Q_1 - Q_2$ – 4 балла

За расчет – 2 балла

Задание 2 (15 баллов)

Некоторая сильная одноосновная кислота имеет состав $\text{H}\text{Э}\text{O}_3$, причем 18,76 мл ее 5% раствора с плотностью 1,10 г/мл содержат $9,632 \cdot 10^{21}$ ионов.

- 1) Составьте формулу кислоты и назовите ее.
- 2) Изобразите структурную формулу кислоты. Является ли ее молекула плоской? Да или нет, почему? Обоснуйте. Предложите геометрическую форму $\text{Э}\text{O}_3^-$ -иона.
- 3) Предположите окислительно-восстановительные свойства кислоты и подтвердите их уравнениями не менее двух реакций.

Решение

$m_{\text{раствора}} = 18,76 \cdot 1,1 = 20,64$ г

$$m_{\text{кислоты}} = 20,64 \cdot 0,05 = 1,032 \text{ г}$$

Так как кислота сильная, то при диссоциации из любого количества вещества образуется в 2 раза больше ионов, поэтому

$$N_{\text{молекул кислоты}} = 9,632 \cdot 10^{21} : 2 = 4,816 \cdot 10^{21}$$

$$V_{\text{кислоты}} = 4,816 \cdot 10^{21} / (6,02 \cdot 10^{23}) = 8 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$M_{\text{кислоты}} = 1,032 / 0,008 = 129 \text{ г/моль}$$

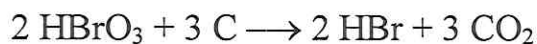
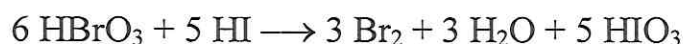
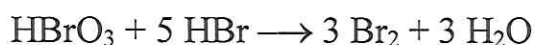
Найдем элемент, образующий кислоту:

$$M(\text{Э}) = 129 - (1 + 48) = 129 - 49 = 80 \text{ г/моль, это Br}$$

Это бромноватая кислота HBrO_3 .

Молекула бромноватой кислоты неплоская, т.к. атом брома находится в sp^3 -гибридизация. С учетом того, что у атома брома остается одна неподеленная пара электронов, бромат-ион BrO_3^- имеет форму тригональной пирамиды.

Бромноватая кислота – сильный окислитель.



За расчет массы кислоты – 2 балла

За расчет количества кислоты – 3 балла

За расчет молярной массы кислоты – 2 балла

За определение формулы и названия кислоты – 2 балла

За структурную формулу – 1 балл

За анализ плоского или неплоского строения – 1 балл

За форму аниона – 1 балл

За анализ окислительно-восстановительных свойств – 1 балл

За примеры реакций – 2 балла

Задание 3 (15 баллов)

При нагревании бесцветной аммонийной соли А выделяется бесцветный газ В, не поддерживающий горение. При пропускании газа В над магнием при 600°C образуется желто-зеленое вещество С, содержащее 72% магния по массе. Вещество С реагирует с раствором щелочи с выделением газа D. При взаимодействии газа D с раствором гипохлорита натрия в присутствии желатина можно выделить вещество E. При взаимодействии вещества E с сульфатом меди (II) в щелочной среде образуется красный осадок F, и выделяется газ В. Определите и назовите все вещества. Напишите уравнения всех реакций.

Решение





А – нитрит аммония NH_4NO_2

Д – аммиак NH_3

В – азот N_2

Е – гидразин N_2H_4

С – нитрид магния Mg_3N_2

F – медь Cu

Сделаем проверку для вещества С: $\omega(\text{Mg}_3\text{N}_2) = 3 \cdot 24 / (3 \cdot 24 + 2 \cdot 28) = 72\%$

За реакции 1, 2, 3 по 1 баллу – итого 3 балла

За реакции 4, 5 по 2 балла – итого 4 балла

За названия веществ по 1 баллу – итого 6 баллов

За проверку массовой доли магния – 2 балла

Задание 4 (8 баллов)

Приведите по 2 уравнения реакций, соответствующих каждой из следующих схем:

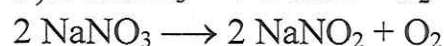
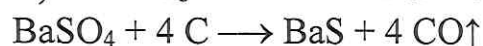
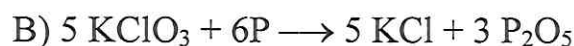
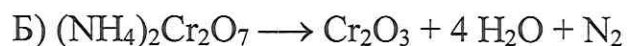
А) соль1 \longrightarrow соль2 + оксид + простое вещество

Б) соль \longrightarrow оксид1 + оксид2 + простое вещество

В) соль1 + простое вещество \longrightarrow соль2 + оксид

Г) соль1 \longrightarrow соль2 + простое вещество

Решение



За каждое уравнение по 1 баллу – итого 8 баллов

Задание 5 (12 баллов)

Смешали 150 мл 0,4 М раствора синильной кислоты и 100 мл 0,1 М раствора гидроксида натрия. Определите рН полученного раствора. Константа диссоциации синильной кислоты составляет $5 \cdot 10^{-10}$. Примите, что при смешении объемы растворов суммируются.

Решение



Рассчитаем количества синильной кислоты и щелочи:

$$v(\text{HCN}) = 0,15 \cdot 0,4 = 0,06 \text{ моль} - \text{в избытке}$$

$$v(\text{NaOH}) = 0,1 \cdot 0,1 = 0,01 \text{ моль} - \text{в недостатке}$$

$$v(\text{NaCN}) = 0,01 \text{ моль}$$

$$v(\text{HCN})_{\text{непрор}} = (0,06 - 0,01) = 0,05 \text{ моль}$$

В полученном растворе объемом $0,15 + 0,1 = 0,25$ л содержатся кислота и соль в концентрациях

$$c(\text{HCN}) = 0,05 / 0,25 = 0,2 \text{ моль/л}, c(\text{NaCN}) = 0,01 / 0,25 = 0,04 \text{ моль/л}$$

$$K_{\text{дисс}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{CN}^-] / [\text{HCN}] = [\text{H}^+]([\text{H}^+] + c(\text{NaCN})) / (c(\text{HCN}) - [\text{H}^+])$$

Поскольку синильная кислота очень слабая, можно упростить выражение для константы диссоциации:

$$K_{\text{дисс}} = [\text{H}^+] \cdot c(\text{NaCN}) / c(\text{HCN}) = [\text{H}^+] \cdot 0,04 / 0,2 = 0,2 \cdot [\text{H}^+] = 5 \cdot 10^{-10}$$

$$\text{Отсюда получаем } [\text{H}^+] = 2,5 \cdot 10^{-9} \text{ и } \text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 8,6$$

Ответ: 8,6

За уравнение реакции – 1 балл

За анализ избытка и недостатка – 1 балл

За расчет количеств соли и непрореагировавшей кислоты – по 1 баллу – итого 2 балла

За расчет концентраций соли и непрореагировавшей кислоты – по 1 баллу – итого 2 балла

За составление алгебраического уравнения – 4 балла

За его решение – 1 балл

За расчет pH – 1 балл

Задание 6 (12 баллов)

Содержание углерода в структурных изомерах X, Y и Z составляет 48,98% по массе, содержание водорода – 2,72% по массе. Кроме того эти соединения содержат еще один элемент. При сгорании X, Y или Z в кислороде образуются соединения, которые полностью поглощаются раствором гидроксида натрия. Плотность паров веществ X, Y и Z (н.у.) составляет 6,56 г/л. Установите структурные формулы этих трех изомеров, если известно, что молекула соединения X не имеет дипольного момента, а дипольный момент молекулы Y больше, чем молекулы Z.

Решение

$$\text{Вычислим молярную массу X, Y, Z} \quad M = 6,56 \cdot 22,4 = 147 \text{ г/моль}$$

$$m_{\text{C}} = 147 \cdot 0,4898 = 72 \text{ г}, v(\text{C}) = 72 / 12 = 6 \text{ моль}$$

$$m_{\text{H}} = 147 \cdot 0,0272 = 4 \text{ г/моль}, v(\text{H}) = 4 / 1 = 4 \text{ моль}$$

$$m_{\text{Э}} = 147 - (72 + 4) = 71 \text{ г}$$

Логично предположить, что это Э – это атом хлора, и в молекулах всех изомеров содержится по 2 атома хлора. При сгорании хлорорганических веществ образуются только летучие продукты, которые полностью будут поглощаться растворами щелочей, согласно условию задачи.

Таким образом, формула каждого из веществ $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$. Это изомеры дихлорбензола: 1,2-, 1,3-, 1,4-дихлорбензолы.

Дипольный момент молекулы представляет собой сумму векторов дипольных моментов отдельных связей. Нулевой дипольный момент соответствует 1,4-изомеру, т.е. X – 1,4-дихлорбензол.

Дипольный момент 1,2-дихлорбензола больше, чем 1,3-дихлорбензола, так как угол между связями меньше. То есть, Y – 1,2-дихлорбензол, Z – 1,3-дихлорбензол.

За расчет молярной массы – 1 балл

За предположение хлора – 2 балла

За вывод молекулярной формулы – 3 балла

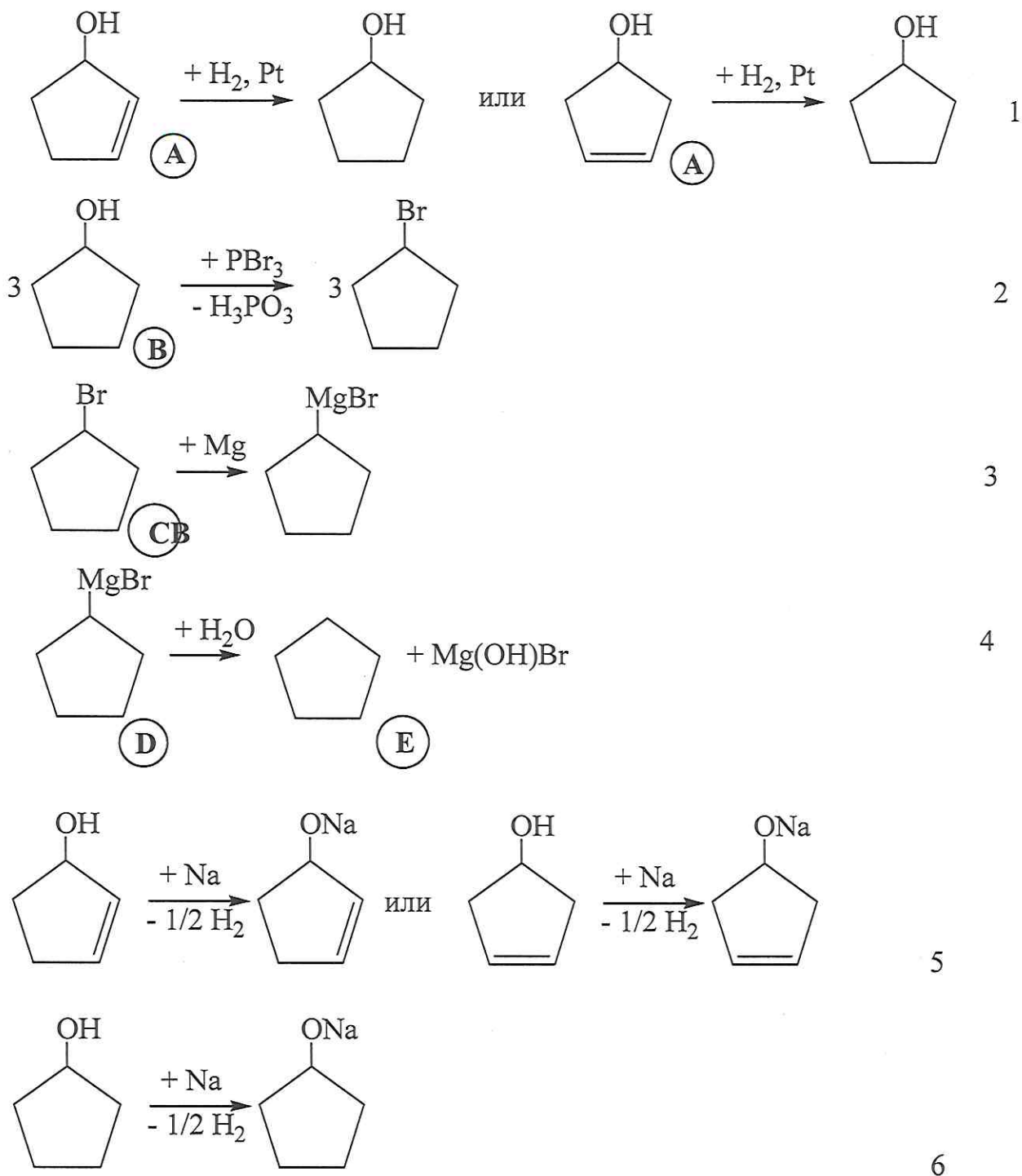
За структурные формулы – 3 балла

За анализ дипольных моментов и расшифровку X, Y и Z – 3 балла

Задание 7 (14 баллов)

Соединение $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$ (вещество А) при взаимодействии с эквимолярным количеством водорода в присутствии платины превращается в соединение В. Соединения А и В реагируют с металлическим натрием. Вещество В в реакции с бромидом фосфора (III) образует соединение С ($\text{C}_5\text{H}_9\text{Br}$). Вещество С обработали магнием в эфире и полученный раствор магниорганического соединения (D) смешали с водой. В результате получили органический продукт Е, который не содержит метильных групп. Предложите возможные структуры для вещества А. Постройте структурные формулы соединений В – Е. Назовите вещества А – Е. Приведите уравнения всех упомянутых реакций.

Решение



А – циклопентен-2-ол или циклопентен-3-ол, В – цикlopentанол, С – бромциклопентан, D – циклопентилмагнийбромид, E – циклопентан.

За уравнения реакций 1, 2, 5, 6 по 1 баллу – итого 4 балла

За уравнения реакций 3, 4 по 2 балла – итого 4 балла

За расшифровку и названия вариантов вещества А по 1 баллу – итого 2 балла

За расшифровку и названия веществ В, С, D, E по 1 баллу – итого 4 балла

8 Тестовые задания (14 баллов)

1. Из предложенного перечня выберите два соединения, температура плавления которых ниже, чем у трех остальных

- а) C_6H_5OH б) H_2SO_4 в) SiO_2 г) Al_2O_3 д) KOH

1	2

2. Расположите вещества в порядке увеличения степени окисления азота:

- а) азотная кислота
б) N_2H_4
в) оксид азота (II)
г) нитрит калия
д) оксид азота (I)
е) $[Ag(NH_3)_2]OH$

--	--	--	--	--	--

3. Из предложенного перечня выберите два вещества, которые **не образуют** кислородсодержащий анион состава XO_4^{n-}

- а) Ca б) Fe в) S г) P д) F

1	2

4. Из предложенного перечня выберите два вещества, при галогенировании (радикальном в случае алканов или каталитическом в случае аренов) которых образуется несколько изомерных продуктов

- а) *m*-ксилол б) диметилпропан в) 2,3-диметилбутан
г) 2,2,3,3-тетраметилбутан д) *n*-ксилол

1	2

5. Из предложенного перечня выберите два вещества, которые **не будут** восстанавливать $[Ag(NH_3)_2]OH$ в соответствующих условиях

- а) этилметаноат б) метановая кислота в) метилэтанат
г) этановая кислота д) метаноат натрия

1	2

Решение

1. 2 балла

1	2
а	б

2. 6 баллов

е	б	д	в	г	а
---	---	---	---	---	---

3. 2 балла

1	2
а	д

4. 2 балла

1	2
а	в

5. 2 балла

1	2
в	г