

ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ. ХИМИЯ. 1991 г.

ЧЕТВЕРЫЙ ЭТАП

ДЕВЯТЫЙ КЛАСС

Задачи теоретического тура.

1. При смешении двух белых порошков они полностью взаимодействуют при слабом нагревании, образуя смесь трех газов А, В и С в объемном соотношении 1 : 1 : 2 и с плотностью по водороду соответственно 52, 16 и 65,6.

Газы В и С – простые вещества, входящие в состав воздуха.

Газ А – бинарное соединение, имеющее в своем составе галоген.

Расшифруйте все вещества и напишите уравнение описанной реакции.

(6 баллов)

2. А, В, С и D – газообразные при нормальных условиях соединения. Эквимолярные смеси А с В (I) и С с D (II) имеют плотность по водороду, равную 5. При воздействии электрического разряда на смесь (I) образуется смесь В и Е. Эквимолярная смесь А и С при аналогичном воздействии дает смесь Е и F. При смешении В и С образуется бурый газ G. Плотность по водороду эквимолярной смеси В и F также равна 15, а при пропускании через нее электрического разряда образуется С. Определите вещества А – G, если известно, что действие электрического разряда на смесь (II) приводит к смеси А, Е, F и других продуктов. (9 баллов).

3. При сгорании фосфора в кислороде выделяется примерно в 1,7 раза больше энергии, чем при сгорании его в хлоре. Но для того, чтобы фосфор горел в кислороде, его надо поджечь, а в хлоре он воспламеняется самопризывально.

а. Укажите факторы, которые могли бы объяснить различия в протекании реакций.

б. Напишите уравнения реакций, которые могут протекать (6 баллов).

4. При кипячении гидроокиси бериллия с концентрированной уксусной кислотой было получено бесцветное кристаллическое вещество, растворимое в неполярных растворителях. Масс-спектр этого вещества показал, что его молекулярная масса равна 406, а рентгеноструктурный анализ – что его молекулы имеют симметрию тетраэдра.

Определите формулу вещества и напишите уравнение реакции, к нему приводящей (10 баллов).

5. Два элемента образуют между собой соединения A, B, C, D и E. При растворении в воде A и B ведут себя как основания, C - как кислота, а D - как соль. Соединение E неустойчиво и имеет тот же состав, что и соль D. При действии на A раствора гипохлорита натрия в желатине образуется B, которое при реакции с азотистой кислотой образует C. При термическом разложении кислоты и соли образуются простые вещества в мольном соотношении соответственно 1:3 и 1:1.

- Расшифруйте вещества A, B, C, D, E.
- Запишите уравнения указанных реакций.
- Изобразите структурные формулы A, B, C, аниона и катиона соли D и соединения E, учитывая, что в E содержится цепочка из атомов одного из элементов (10 баллов).

6. Вещество A образуется при действии озона на твердую щелочь. При растворении 0,071 г A в воде получено 100 мл раствора. Если к нему добавить 400 мл раствора соляной кислоты концентрации 0,0375 моль/л, то в полученном растворе концентрация ионов водорода станет равной  $10^{-2}$  моль/л.

- Рассчитайте концентрацию ионов водорода в исходном растворе.
- Расшифруйте вещество A и укажите, к какому классу соединений оно относится.
- Запишите уравнения указанных реакций (11 баллов).

7. Рассмотрите, как будет протекать гидролиз хлоридов элементов третьего периода от натрия до серы.

- Составьте уравнения протекающих процессов в молекулярной и ионной форме.
- Укажите, в каких из этих возможно выделение хлороводорода.
- Отметьте различия в образовании продуктов в зависимости от условий проведения процесса (7 баллов).

8. Газ, полученный при обжиге двойной соли массой 14,72 г, занимает объем 3,9 л при температуре 28°C и давлении 770 мм рт.ст.

Определите формулу разложившейся при обжиге соли. Укажите промышленное применение минерала, образованного этой солью (8 баллов).

ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ. ХИМИЯ. 1991 Г.

ЧЕТВЕРТЫЙ ЭТАП

ДЕВЯТЫЙ КЛАСС

Решение задач творческого тура.

Задача 1. Находим газы по их плотностям:

В: молекулярная масса  $16 \times 2 = 32$        $O_2$

С: молекулярная масса  $65,6 \times 2 = 131,2$        $Xe$

А: молекулярная масса  $52 \times 2 = 104$ ; формула  $3X_n$ .

Х – скорее всего, фтор (возможно – хлор)

подбор:

$X = F; n = 1 \quad 104 - 19 = 85 \longrightarrow Rb$ , но  $RbF$  – не газ.

$n = 2 \quad 104 - 38 = 66 \longrightarrow$  нет такого элемента  
(близок  $Zn$ , но и  $ZnF_2$  не газ).

$n = 3 \quad 104 - 57 = 74 \longrightarrow$  нет такого элемента  
(близок  $Tl$ , но и  $TlF_3$  не газ).

$n = 4 \quad 104 - 76 = 28 \longrightarrow Si; SiF_4$  удовлетворяет  
условию задачи

$n > 5$  не подходит

$X = Cl \quad n = 1, 2$  таких элементов нет.

Описанная реакция:  $XeF_2 + SiO_2 \longrightarrow SiF_4 + O_2 + 2Xe$

Задача 2. По цвету G –  $NO_2$ .       $2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$

В и С –  $NO$  и  $O_2$ .

Б, оставшийся в избытке в описанных реакциях –  $O_2$ ; С –  $NO_2$ .

Тогда  $M_A = (15+2) \times 2 - M_{O_2} = 60 - 32 = 28$ .    А – это  $CO$ .

Е – это  $CO_2$ :       $2CO + O_2 \xrightarrow{\text{эл. разряд}} 2CO + O_2$

Р – это  $N_2$ :       $2CO + 2NO \xrightarrow{\text{эл. разряд}} 2CO_2 + N_2$

по условию:       $D + NO \xrightarrow{\text{эл. разряд}} CO + CO_2 + N_2 + \dots$

следовательно, D – углеводород  $C_xH_y$  с  $M = 30$ .

$12x + y = 30; \quad x = 2; \quad y = 6; \quad D$  – этан  $C_2H_6$ .

- Задача 3. Различия в протекании реакций объясняются тем, что энергия связи Cl - Cl меньше, чем энергия связи O - O. Уравнения реакций:
- $$2P + 3Cl_2 = 2PCl_3 \quad (\text{реакция протекает при избытке фосфора})$$
- $$2P + 5Cl_2 = 2PCl_5 \quad (\text{реакция протекает при избытке хлора})$$
- $$4P + 3O_2 = 2P_2O_3 \quad (\text{или } P_4O_6); \quad (\text{реакция протекает при избытке фосфора})$$
- $$4P + 5O_2 = 2P_2O_5 \quad (\text{или } P_4O_{10}); \quad (\text{реакция протекает при избытке кислорода})$$

Задача 4. Вещество, судя по способу получения, основной ацетат бериллия:  $Be_xO_yH_z(CH_3COO)_k$ . Поскольку молекула имеет симметрию тетраэдра, то количество идентичных групп может быть равным 1 (в центре тетраэдра); 4 (в вершинах или по центрам граней); 6 (по центрам ребер); 12 (во всех остальных позициях).

i)  $k \neq 12$ , т.к.  $M(CH_3COO) \times 12 = 59 \times 12 = 708 > 406$ .

ii)  $k \neq 1$ , т.к. группа  $CH_3COO^-$  сама по себе не обладает симметрией тетраэдра и не может находиться в его центре.

iii) Если  $k = 4$ , то  $M(Be_xO_yH_z) = 406 - 59 \times 4 = 170$ . Выполним перебор по  $y$ , учитывая, что  $x$ ,  $y$  и  $z$  могут быть равны целым числам 1; 4; 6; и 12, а также суммам этих чисел (где 1; 6 и 12 встречаются не более раза, а 4 не более двух раз), а  $y$  не может превышать  $170/16 \approx 10$ .

Из условия нейтральности молекулы заряд  $q(Be_xH_z) = 2x + z = 4 + 2y$ . Кроме того,  $9x + z = M(Be_xH_z) = 170 - 16y$ .

Отсюда  $7x = M(Be_xH_z) - q(Be_xH_z) = 166 - 18y$ .

$y$	$x = \frac{166 - 18y}{7}$	$z$	
1	не целое	-	} $\longrightarrow k \neq 4$
4	не целое	-	
1 + 4	не целое	-	
4 + 4	не целое	-	
1 + 4 + 4	не целое	-	

iv) если  $k = 6$ , то  $M(Be_xO_yH_z) = 406 - 59 \times 6 = 52$ .

Аналогичный перебор дает:

$$q(Be_xH_z) = 2x + z = 6 + 2y$$

$$M(Be_xH_z) = 9x + z = 52 - 16y$$

- 5 -

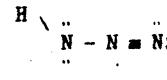
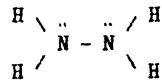
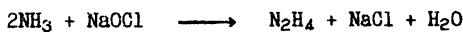
$$7x = M_{(Be_xH_z)} - q_{(Be_xH_z)} = 46 - 18y$$

$$\begin{array}{ccc} y & x = \frac{46 - 18y}{7} & z \\ 1 & 4 & 0 \end{array} \quad \left. \right\} \rightarrow \text{формула вещества} \\ OBe_4(CH_3COO)_6$$

Возможные структурные формулы:

- 1) О в центре,  $CH_3COO^-$  на ребрах, Be по вершинам тетраэдра;  
 2) О в центре,  $CH_3COO^-$  на ребрах, Be по центрам граней тетраэдра;  
 В структуре 2) координационное число атома бериллия достигает 7,  
 что маловероятно. Поэтому наиболее вероятна структура 1).

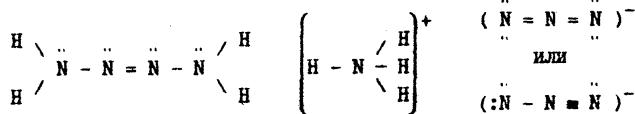
Задача 5. A -  $NH_3$ , B -  $N_2H_4$ , C -  $HN_3$ , D -  $NH_4N_3$  E -  $N_4H_4$ .



A

B

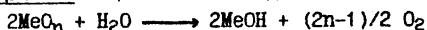
C



E

D

Задача 6. Вещество А - соединение щелочного металла и кислорода.



$$\nu_{\text{MeO}_n} = \nu_{\text{MeOH}} = \nu_{\text{OH}^-} = \frac{7,1}{A_{\text{Me}} + 16n} \text{ (моль)}$$



Кислота добавлена в избытке:  $[\text{H}^+] = 10^{-2}$  (моль/л)

$$\nu_{\text{HCl}}^0 = \nu_{\text{H}^+}^0 = 0,4 \times 0,0375 = 0,015 \text{ (моль)} - \text{ исходное}$$

$$\nu_{\text{H}^+} = \nu_{\text{OH}^-} = \frac{7,1 \times 0,1}{A_{\text{Me}} + 16n} - \text{ в реакции}$$

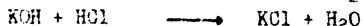
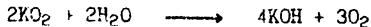
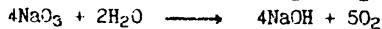
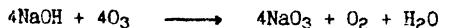
$$\nu_{\text{H}^+}^k = \nu_{\text{H}^+}^0 - \nu_{\text{H}^+} = 0,015 - \frac{0,71}{A_{\text{Me}} + 16n} - \text{ после реакции}$$

$$C_{\text{H}^+} = \frac{0,015 - \frac{0,71}{A_{\text{Me}} + 16n}}{0,1 + 0,4} = 10^{-2}$$

$$0,015 = \frac{0,71}{A_{\text{Me}} + 16n} = 0,5 \times 10^{-2}; \quad A_{\text{Me}} = 71 - 16n;$$

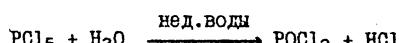
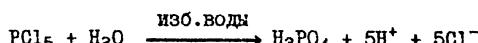
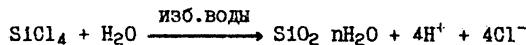
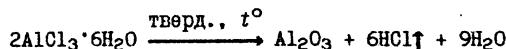
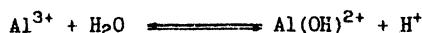
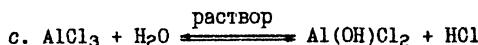
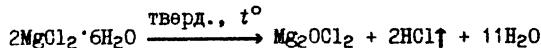
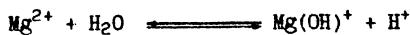
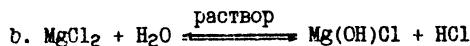
$n$ $A_{\text{Me}}$ металл	0,5 63 -	1 55 -	2 39 -	3 23 K	}	А либо $\text{KO}_2$ (супероксид), либо $\text{NaO}_3$ (озонид). Оба соединения ионные могут считаться солями.
----------------------------------	----------------	--------------	--------------	--------------	---	--

$$C_{\text{OH}^-} = \frac{7,1 \times 1}{71} = 0,1 \text{ моль/л}, \quad C_{\text{H}^+} = \frac{10^{-14}}{0,1} = 10^{-13}$$

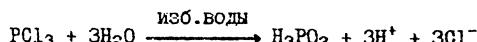


Задача 7.

a.  $\text{NaCl}$  – не подвержен гидролизу.

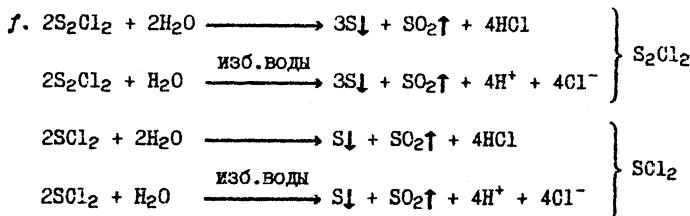


}  $\text{PCl}_5$



}  $\text{PCl}_3$

-8-



Хлороводород может выделяться при гидродизе твердых хлоридов магния и алюминия, а также  $SCl_2$  и  $S_2Cl_2$ .

Задача 8.

$$V_0 = \frac{P_1 V_1 T_0}{P_0 T_1} = \frac{770 \text{ мм рт.ст.} \times 3,9 \text{ л} \times 273^\circ K}{760 \text{ мм рт.ст.} \times 301^\circ K} = 3,584 \text{ л}$$

Масса соли, образующая при обжиге 1 моль газа:

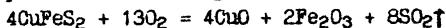
$$m = \frac{14,72 \text{ г} \times 22,4 \text{ л}}{3,584 \text{ л}} = 92 \text{ г}$$

Минералы, дающие при обжиге газы, содержат карбонаты и сульфиды.

Если 92 г соли содержит 1 моль ионов  $S^{2-}$ , то сумма атомных масс двух металлов составляет  $92 - 32 = 60$ . Таких металлов нет.

Если 92 г соли содержит 1 моль ионов  $CO_3^{2-}$ , то сумма атомных масс двух металлов составляет  $92 - 60 = 32$ . Таких металлов тоже нет.

Если предположить, что моль соли содержит 2 моль ионов  $S^{2-}$ , то берем двойную массу:  $184 - 64 = 120$  (Cu + Fe). Это халькопирит  $CuFeS_2$  – важнейшая медная руда. Получаемый при обжиге халькопирита оксид серы(IV) используется для получения серной кислоты. Уравнение реакции, протекающей при обжиге халькопирита:



Если предположить, что моль соли содержит 2 моль ионов  $CO_3^{2-}$ , то сумма атомных масс двух металлов составит  $184 - 120 = 64$  (Mg + Ca). Это доломит  $MgCa(CO_3)_2$ , ценный материал для получения металлургического магния, огнеупорных материалов, теплоизоляторов. Доломит используется также в металлургии и строительной промышленности. При обжиге доломита протекает реакция:



ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ. ХИМИЯ. 1991 г.

ЧЕТВЕРТЫЙ ЭТАП

ДЕВЯТЫЙ КЛАСС

Задание экспериментального тура.

1. В выданных Вам пронумерованных пробирках находятся реагенты:  
 $KCl$ ,  $NaCl$ ,  $NH_4Cl$ ,  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ ,  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $NaOH$ .

Определите, в какой пробирке находится каждый из реагентов, используя дистиллиированную воду, раствор универсального индикатора и газовую горелку.

2. Для количественного определения содержания калия в растворе можно использовать метод осадочной хроматографии на бумаге. Вам выдана фильтровальная бумага, пропитанная раствором гексанитритокобальтатом натрия и впоследствии высушенная, и два раствора хлорида калия: эталонный с известной концентрацией соли и другой, молярность которого необходимо определить.

Хроматографирование проводите по следующему плану:

i. Нанесите капилляром пробу раствора хлорида калия на пропитанную бумагу. Для этого опустите капилляр в раствор, а затем прикоснитесь им к поверхности бумаги. Капилляр держите вертикально; рука, в которой находится капилляр, должна опираться на поверхность стола. Диаметр полученного пятна должен быть 5 мм.

ii. Промойте пятно дистиллированной водой. Для этого опустите капилляр в воду и дотроньтесь до того же места, как и в предыдущем случае (центр полученного пятна). Вода должна образовать круг диаметром 15 мм.

iii. Определите площадь полученного пятна.

iv. Постройте график зависимости площади пятна от концентрации раствора хлорида калия и определите содержание соли (моль/л) в выданном растворе.

v. Дайте объяснение полученным результатам, запишите уравнения реакций. Каков предел чувствительности метода?

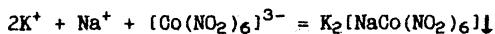
ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ. ХИМИЯ. 1991 Г.  
ЧЕТВЕРТЫЙ ЭТАП  
ДЕВЯТЫЙ КЛАСС

Решение задания экспериментального тура.

Задача 1. Приготовить раствор каждого из соединений. По реакции индикатора образуем три группы:

KCl } нейтральная NaCl } реакция	NH <sub>4</sub> Cl      } AlCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O      } MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O      } кислая реакция	NaOH щелочная реакция
KCl и NaCl различаются по окраске пламени.	при действии раствора NaOH: NH <sub>4</sub> Cl - запах аммиака; AlCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O - осадок, растворимый в избытке щелочи; MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O - осадок, нерастворимый в избытке щелочи.	

Задача 2. При нанесении пробы на бумагу и последующем ее промывании протекает реакция между осадителем  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  и находящимися в растворе ионами калия:

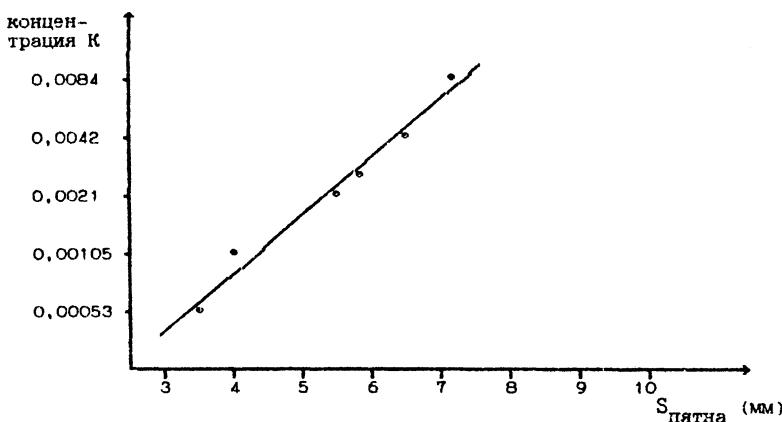


Полученный осадок желтого цвета адсорбируется поверхностью бумаги. Чем больше калия содержится в растворе, тем большая площадь образующегося пятна.

Для построения графика зависимости площади полученного на хроматограмме пятна от концентрации соли калия используется имеющийся раствор с концентрацией 0,01 моль/л. Для этого целесообразно приготовить из исходного раствора по 2 - 3 мл растворов, разбавленных в 2, 4, 8 и 16 раз. В результате получаются растворы с содержанием KCl 0,01; 0,005; 0,0025; 0,0012 и 0,0006 моль/л. (Содержание хлорида калия, меньшее, чем в последнем из перечисленных растворов, этим методом не удается зафиксировать.

Необходимо провести по 2 - 3 анализа каждого из полученных растворов и определить среднее значение площадей пятен в каждой серии.

Вычерченный график зависимости площади пятна от содержания хлорида калия имеет следующий вид:



Для определения содержания хлорида калия в выданном растворе следует провести 2 - 3 анализа этого раствора и, используя построенный график, сделать надлежащие выводы.