

ВСЕРОССИЙСКАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ОЛИМПИАДА  
ШКОЛЬНИКОВ

Четвертый (зональный) этап

РЕШЕНИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ТУРА

*Рязань, Курск, Йошкар-Ола, Иркутск*

23-28 марта 1998 г



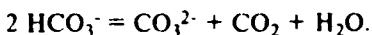
## Девятый класс

**Задача 1 (автор А.Б. Иванов)**

1. Из данных, приведенных в условии, можно определить какой объем будет выделять навеска минерала после нагревания:

$0,2113/(1-0,2965) = 0,1486$  (литров на 1 грамм исходной навески минерала), таким образом при нагревании выделяется  $0,1982 - 0,1486 = 0,0496$  (л на 1 г навески минерала). Соотношенис объемов газов, которые могут выделять на разных этапах  $0,1982 : 0,0496 : 0,1486 = 4:1:3$ , т.е. при термическом разложении выделяется четвертая часть газообразного продукта.

Минерал, который выделяет газ при действии соляной кислоты, может быть карбонатом (сульфид маловероятен из-за низкой растворимости его в воде). Тогда продукт термического разложения — карбонат (выделяется  $\text{CO}_2$ ). Молярную массу карбоната можно рассчитать:  $0,7035 \cdot (22,4/0,1486) = 106$ ;  $106 - 60 = 46$  (такой двухзарядный катион маловероятен).  $46 : 2 = 23$ , что соответствует натрию, значит продукт термического разложения — карбонат натрия:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Газ, выделяющийся при термическом нагревании до  $200^\circ\text{C}$ , —  $\text{CO}_2$  может образоваться из гидрокарбонат-иона:



Потеря массы на моль выделившегося  $\text{CO}_2$  составляет  $0,2965 \cdot \frac{22,4}{0,0496} = 134$  (г).  $134 - 44 - 18 = 72$  (г) — потеря массы, не связанная с разложением гидрокарбоната (это может быть вода, входящая в состав минерала).  $72 : 18 = 4$ ; или 2 молекулы воды на 1 гидрокарбонат ион. Соотношение объемов  $\text{CO}_2$ , выделяющихся на разных этапах превращений, указывают, что в исходном минерале соотношение карбоната и гидрокарбоната составляет 1:1.

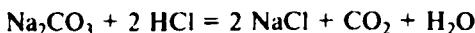
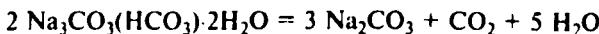
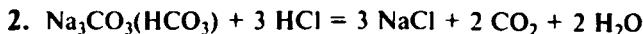
Состав минерала  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{Na}_3\text{CO}_3(\text{HCO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (этот состав соответствует одному из видов природных сод — троне,

*Всероссийская Олимпиада школьников по химии*

*Четвертый этап*

*Решения теоретического тура*

давшей название элементу. Трона кристаллизуется из соляных озер Западной Сибири: Танатар и др.).

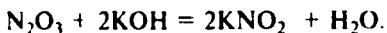
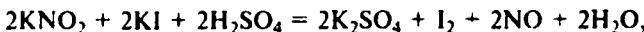
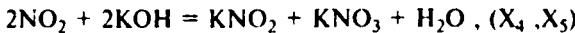
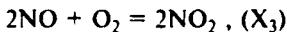


3. Т.к. трона — растворимое соединение, то ее можно получить в результате совместной кристаллизации карбоната и гидрокарбоната натрия из водных растворов: охлаждением теплых растворов (гидрокарбонат разлагается в водном растворе при нагревании выше 60 °C) или низкотемпературном испарении.



Медленное испарение при комнатной насыщенного раствора гидрокарбоната натрия (питьевой соды) дает тот же твердый продукт.

*Задача 2 (автор Л.С. Левина).*



*Задача 3 (автор В.Г. Петров)*

1. Равенство масс осадков, объемов газов при любой последовательности добавления могут свидетельствовать о том, что все протекающие реакции соответствуют реакциям ионного обмена, наиболее вероятно, что осадки — малорастворимые соли (два вида с соотношением молярных масс 1:1,18).

*Всероссийская Олимпиада школьников по химии*

*Четвертый этап*

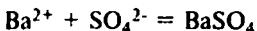
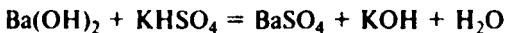
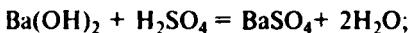
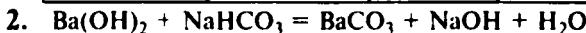
*Решения теоретического тура*

Равное соотношение масс осадков и объемов газов, выделяющихся при образовании осадков (1:2) может свидетельствовать, что половина реагента участвует в реакции, приводящей к образованию осадка, а вторая половина реагента в результате реакции приводит к образованию газа.

Таким реагентом может быть гидрокарбонат, тогда осадок — карбонат, а газ —  $\text{CO}_2$ . Вдвое большее количество карбоната может образоваться при реакции гидрокарбоната с гидроксидом того же металла. Больший (вдвое) объем углекислого газа выделяется при реакции гидрокарбонат иона с кислотой, более сильной, чем угольная и анион которой образует малорастворимую соль с тем же катионом. Этими совокупностями свойств (учитывая также растворимость гидроксида) обладает только ион бария ( $M_r \text{ BaSO}_4 : M_r \text{ BaCO}_3 = 233,3 : 197,3 = 1,18$ ).

Тогда 1 —  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , 2 — растворимая соль бария:  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , ...; 3 — гидрокарбонат натрия или калия (аммония); 4 —  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (или растворимый гидросульфат, например, натрия или калия ).

	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	$\text{BaCl}_2$	$\text{NaHCO}_3$	$\text{H}_2\text{SO}_4$
$\text{Ba}(\text{OH})_2$	-	-	↓	↓
$\text{BaCl}_2$	-	-	↓, ↑	↓
$\text{NaHCO}_3$	↓	↓, ↑	-	↑
$\text{H}_2\text{SO}_4$	↓	↓	↑	↓



3. Реакции с нитратом серебра:



$\text{BaX}_2 + 2 \text{AgNO}_3 = 2 \text{AgX} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  ( где X = Cl, Br, I; с нитратом бария реакции не будет)

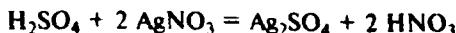


*Всероссийская Олимпиада школьников по химии*

*Четвертый этап*

*Решения теоретического тура*

С серной кислотой возможно образование осадка сульфата серебра (умеренно растворим):



Аналогично с гидросульфатом:



**Задача 4 (автор А.И. Жироев).**



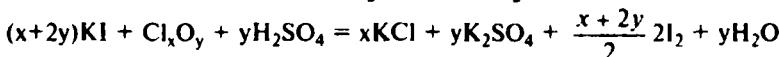
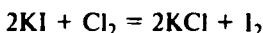
При взаимодействии раствора гидроксида натрия с раствором нитрата ртути (II) образуется гидратированный оксид ртути (избыток гидроксида натрия и порядок сливания предохраняет продукт от загрязнения основными солями).

По реакции для получения 100 г оксида ртути требуется:

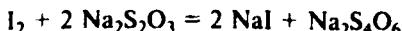
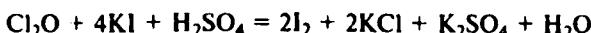
149,86 г нитрата ртути или 1498,6 г раствора;

36,93 г гидроксида натрия или  $369,3 \cdot 1,3 = 480,1$  г раствора.

1. При взаимодействии оксида ртути с хлором в качестве газообразного продукта может получиться вещество, содержащее в своем составе хлор и кислород (оксид хлора) общего состава  $\text{Cl}_x\text{O}_y$  ( $x=1,2$ ;  $y=$  ;  $x$  и  $y$  — целочисленные). Степень окисления хлора в таком соединении  $2y/x$  (т.е.  $2y \geq x$ ), молярная масса равна  $35,45x + 16y$ .

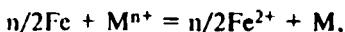
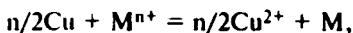


Откуда  $x = 2y$ , следовательно состав оксида:  $\text{Cl}_2\text{O}$ .



**Задача 5 (автор Д.Е. Сидоров).**

1. Если бы в растворе протекали реакции:



то значение  $A_f(\text{M}) \approx 0$ , т.е. осаждение металла на пластинке не происходит. Реально этот случай мог бы соответствовать взаимодействию металлов с солями ртути, которая бы полностью стекала, не осаждаясь на пластинках. Но тогда в растворах оставались бы только соль меди (II) и соль железа (II), что не соответствует условию.

Значит масса пластинок изменяется (уменьшается) за счет химического растворения металлов.

Количество растворенных металлов составляет:

$$2,94 : 63,546 = 0,0463 \text{ (моль Cu)},$$

$$2,58 : 55,847 = 0,0462 \text{ (моль Fe)}.$$

Т.к. в результате реакции в растворе остается только одно вещество (в одном случае), окислителем может быть только соль железа (III), что вполне соответствует окраске раствора. Тогда молярная масса растворенного вещества будет равна:  $15 : (2 \cdot 0,0462) = 162,3 \text{ (г/моль)}$ .  $(163,3 - 55,9) : 3 = 35,48 \text{ (г/моль)}$  может соответствовать хлорид-иону. Т.о. А –  $\text{FeCl}_3$ .

2.  $2\text{FeCl}_3 + \text{Cu} = 2\text{FeCl}_2 + \text{CuCl}_2$  (раствор I);



В растворе I (общая масса 52,94 г) содержится 0,0926 моль  $\text{FeCl}_2$  (11, г) и 0,0463 моль  $\text{CuCl}_2$  (6,22 г).

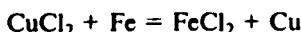
$$\omega(\text{FeCl}_2) = 11,7 : 52,94 = 0,221 (22,1\%)$$

$$\omega(\text{CuCl}_2) = 6,22 : 52,94 = 0,117 (11,7\%)$$

3. В растворе II (общая масса 52,58 г) содержится 0,139 моль  $\text{FeCl}_2$  (17,6 г)

$$\omega(\text{FeCl}_2) = 17,6 : 52,58 = 0,335 (33,5\%).$$

4. В растворе I металлическое железо будет восстанавливать (вытеснять) медь:



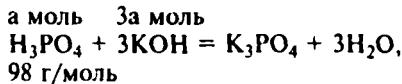
Изменение массы железной пластинки будет равно:

$$2,94 - 2,58 = 0,36 \text{ (г)}, \text{ масса пластиинки незначительно, но увеличится.}$$

**Задача 6 (автор Э.Г. Злотников)**

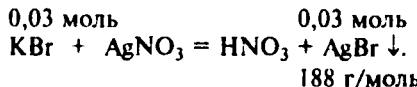
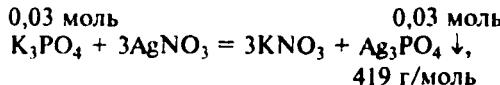
1. Так как молярные массы ортофосфорной кислоты и бромида аммония одинаковы, то равные массы этих веществ составляют равное число моль.

Пусть "а" — число моль этих веществ в растворе.



$$n(\text{KOH}) = 94.1.064 \cdot 0.0672 / 56 = 0.12 \text{ (моль);}$$

$$3a + a = 0.12; a = 0.03.$$



$$\text{масса осадка} = 0,03 \cdot 419 + 0,03 \cdot 188 = 12,57 + 5,64 = 18,21 \text{ г.}$$

$$\omega(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = 12,57 / 18,21 = 69,03\%; \omega(\text{AgBr}) = 30,97\%.$$

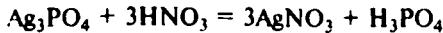
2. Осадок фосфата и бромида серебра может растворяться в растворе тиосульфата (за счет образования прочных комплексов тиосульфата с ионами серебра, что используется в фотографических процессах):



Аналогичным образом возможно растворение в растворах цианидов:



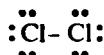
Происходит растворение и в концентрированной азотной кислоте:



## Десятый класс

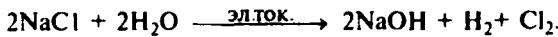
**Задача 1. (автор А.А. Сибиркин)**

1. Речь идёт о хлоре  $\text{Cl}_2$ , на что указывает белесовато-зеленоватый цвет тумана, факт первого применения химического оружия (вряд ли станут специально производить химическое оружие, если неизвестно, окажется ли газовая атака как тактический военный приём эффективным средством борьбы с противником) и то, что вещество не горит. Успешность газовой атаки стимулировала работы по синтезу и испытанию боевых отравляющих веществ. Так случилось, что именно на реке Ипр спустя два года (12 июля 1917 года) было снова применено уже специально произведённое химическое оружие, которое получило название иприта. Структурная (графическая) формула хлора:



2. Систематическое название: дихлор. Тривиальное название: хлор. Историческое название: окись мурджа.
3. Главный промышленный способ получения хлора — электролиз водного раствора хлорида натрия:

Электрод —  $\text{Hg}$  (амальгама). Условия: раствор концентрированный, разделенное катодное и анодное пространства.



4. Взаимодействие хлора с водой:



Взаимодействие хлора с водным раствором щёлочи:



5. Хлор поглощают водным раствором карбоната или гипосульфита (часто их применяют совместно):



**Задача 2. (автор А.А. Сибиркин)**

1. Соединение С представляет собой, по-видимому, гидрид некоторого элемента, термический распад которого приводит к образованию чистого простого вещества. В таком случае атомная масса элемента может быть оценена по формуле  $18n$ , где  $n$  — валентность элемента. Для  $n=4$  атомная масса элемента составляет 72. Элемент — германий (атомная масса 72,79), широко используемый в новой технике.

A — Ge

B —  $\text{Na}_2[\text{Ge}(\text{OH})_6]$  — гексагидроксогерманат (IV) динатрия;

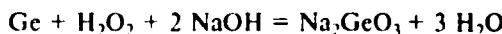
$\text{Na}_2\text{GeO}_3$  — метагерманат натрия (триоксогерманат (IV) динатрия);

C —  $\text{GeH}_4$  — герман, тетрагидрид германия, гидрид германия (IV);

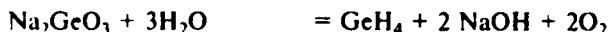
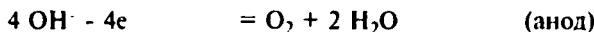
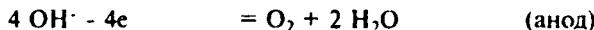
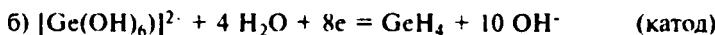
D —  $\text{GeCl}_4$  — тетрахлорид германия, хлорид германия (IV);

E —  $\text{GeO}_2$  — диоксид германия, оксид германия (IV)

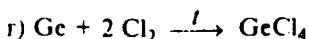
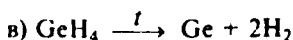
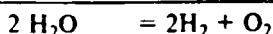
2. a)  $\text{Ge} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{NaOH} = \text{Na}_2[\text{Ge}(\text{OH})_6]$ , или



Образование других анионных форм германия тоже возможно ( $\text{GeO}_4^{4-}$ )



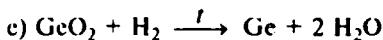
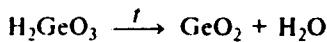
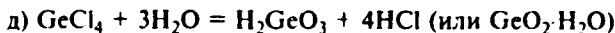
На катоде наряду с  $\text{GeH}_4$  выделяется большое количество водорода:



*Всероссийская Олимпиада школьников по химии*

*Четвертый этап*

*Решения теоретического тура*



3. Германий применяется для изготовления полупроводниковых элементов.

Диоксид германия — компонент оптических материалов, прозрачных в ИК области.

*Задача 3. (автор А.Р. Буданов)*

1. Замечаем, что сумма массовых процентов Na, X и O не равна 100. Разница составляет для соли I — 0,7%, для соли II — 0,8%, для соли III — 0,9%, для соли IV — 2,3%. Очевидно, все приведенные соли содержат также водород.

Определим простейшие формулы солей:

$A$ , г/моль	Na	H	X	O
<b>Соль I</b>				
$\omega_m .\%$	32,4	0,7	21,8	45,1
$\omega_m / A$	1,4	0,7	?	2,8
целые кратные	2	1	?	4
<b>Соль II</b>				
$\omega_m .\%$	36,5	0,8	24,6	38,1
$\omega_m / A$	1,6	0,8	?	2,4
целые кратные	2	1	?	3
<b>Соль III</b>				
$\omega_m .\%$	20,7	0,9	27,9	50,5
$\omega_m / A$	0,9	0,9	?	3,2
целые кратные	2	2	?	7
<b>Соль IV</b>				
$\omega_m .\%$	26,1	2,3	35,2	36,4
$\omega_m / A$	1,13	2,3	?	2,3
целые кратные	1	2	?	2

*Всероссийская Олимпиада школьников по химии*

*Четвертый этап*

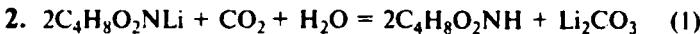
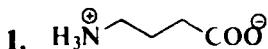
*Решения теоретического тура*

Таким образом, простейшие формулы солей  $\text{Na}_2\text{HX}_n\text{O}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HX}_m\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{X}_k\text{O}_7$ ,  $\text{NaH}_2\text{X}_h\text{O}_2$ .

Легко видеть, что элемент X — фосфор. расчет приводит к окончательным формулам солей  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ . Этим солям соответствуют кислоты  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ,  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_2$ .

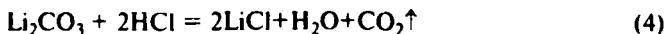
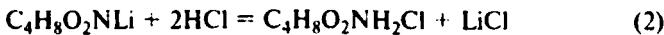
2.	Кислота	Строение	Название	Соли
	$\text{H}_3\text{PO}_4$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{O}=\text{P} \\   \\ \text{OH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	ортофосфорная (фосфорная)	дигидроорт- фосфат натрия
	$\text{H}_3\text{PO}_3$	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{O}=\text{P} \\    \\ \text{OH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	фосфористая	гидро фосфит натрия
	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	$\begin{array}{cc} \text{OH} & \text{OH} \\   &   \\ \text{O}=\text{P} & -\text{O}-\text{P}=\text{O} \\   &   \\ \text{OH} & \text{OH} \end{array}$	гирофосфорная	дигидропиро- фосфат натрия
	$\text{H}_3\text{PO}_2$	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{O}=\text{P} \\   \\ \text{H} \end{array}$	фосфорнова- тистая	гипофосфит натрия

*Задача 4. (автор Д.М. Жилин)*



Таким образом, примеси — 4-аминобутановая кислота и карбонат лития (последний нерастворим).

3. При взаимодействии с  $\text{HCl}$  происходят следующие реакции:



Из условия, что при взаимодействии со щелочью смеси, полученной после обработки исходного препарата  $\text{HCl}$ , среда раствора должна быть нейтральной, следует:

*Всероссийская Олимпиада школьников по химии*

*Четвертый этап*

*Решения теоретического тура*



Сама 4-аминобутановая кислота реагировать со щелочью может, но образующиеся продукты сделают среду щелочной.

Поскольку единственное нерастворимое вещество, присутствующее в грязном препарате карбонат лития, в 1,00 г препарата содержится 0,064 г  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .

$$v(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 0,064/73,8 = 0,000865 \text{ (моль)},$$

Из уравнения (1)

$$v(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{NH}) = 2v(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 2 \cdot 0,000865 = 0,00173 \text{ (моль)},$$

Так как в препарате присутствует неизвестное количество воды, обозначим за  $x$  число моль основного препарата, то есть  $v(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{NLi}) = x$ .

Примем за  $y$  число моль  $\text{HCl}$ , пошедшее суммарно на реакции (2)-(4).

Из условия следует, что для реакции с 1,00 г препарата было введено 0,01(л) 1(моль/л) = 0,01(моль)  $\text{HCl}$ .

Учитывая, что по данным титрования концентрация сильных кислот (т.е.  $\text{HCl}$  и  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{NH}_2\text{Cl}$ ) составила 0,00184 моль/литр, определим суммарное количество их 0,0184(л) · 0,1(моль/л) = 0,00184 (моль).

$$v(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{NH}_2\text{Cl}) = v(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{NH}) + v(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{NLi}), \text{ а } v(\text{HCl}) = 0,01 - y.$$

Составим систему уравнений по уравнениям (2)-(6)

$$\begin{cases} 2 \cdot 0,000865 + 0,0017 + 2x = y \\ x + 0,00173 + 0,01 - y = 0,00184 \end{cases}$$

Решая, получаем  $x = 0,00643$  моль.

$$v(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 0,000865 \text{ моль} \quad m(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 0,064 \text{ г} \quad \omega = 6,4\%$$

$$v(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{NH}) = 0,00173 \text{ моль} \quad m(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{NH}) = 0,179 \text{ г} \quad \omega = 17,9\%$$

$$v(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{NLi}) = 0,00643 \text{ моль} \quad m(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{NLi}) = 0,700 \text{ г} \quad \omega = 70\%$$

Остальные 100%-6,4%-17,9%-70% = 5,7% составляет вода.

Примечание: В решении атомная масса лития принята за 6,9 г/моль.

Если принять  $A(\text{Li})=7$  г/моль, то  $\omega(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{NLi})=70,1\%$ ,  $\omega(\text{H}_2\text{O})=5,6\%$ .

4. Нужно было оттитровать кислотой до нейтральной реакции раствор препарата, от которого отделен осадок  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Это позволило бы сразу определить содержание основного компонента.

**Задача 5. (автор Н.Ш. Пиркулиев)**

1. Ионы  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ .
2.  $\text{RCOH} + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{RCOONH}_4 + 2\text{NH}_4\text{NO}_3 + 2\text{Ag}\downarrow + \text{NH}_3$
3.  $\text{HCOH} + 4[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 4\text{NH}_4\text{NO}_3 + 4\text{Ag}\downarrow + 2\text{NH}_3$   
 $\text{HCOH} + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{HCOONH}_4 + 2\text{NH}_4\text{NO}_3 + 2\text{Ag}\downarrow + \text{NH}_3$
4.  $\text{HCOOH} + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 2\text{NH}_4\text{NO}_3 + 2\text{Ag}\downarrow$   
 $2\text{HCOOH} + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3 = \text{HCOONH}_4 + \text{HCOOAg} + \text{NH}_4\text{NO}_3$   
 $2\text{HCOOH} + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HCOONH}_4 + \text{Ag}_2\text{O}\downarrow + 2\text{NH}_4\text{NO}_3$
5.  $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Ag}^+ + 2\text{OH}^-$   
 $[\text{Ag}^+] [\text{OH}^-] = 2 \cdot 10^{-8}$

С другой стороны, если растворимость оксида серебра велика ( $>10^{-6}$  моль/л), то  $[\text{Ag}^+] = [\text{OH}^-]$ . В противном случае концентрация  $[\text{OH}^-] = 10^{-7}$  (из  $\text{H}_2\text{O}$ ).

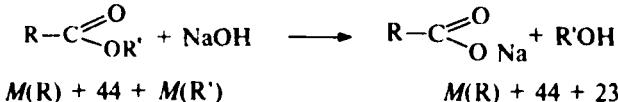
Будем считать исходя из предположения, что растворимость  $\text{Ag}_2\text{O}$  достаточно велика. Тогда  $[\text{Ag}^+]^2 = 2 \cdot 10^{-8}$ , из чего следует, что

$[\text{Ag}^+] = 1,4 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Предположение оправдалось.

$1,4 \cdot 10^{-4}$  моль/л  $[\text{Ag}^+]$  соответствует  $0,7 \cdot 10^{-4}$  моль/л  $\text{Ag}_2\text{O}$ , что в свою очередь соответствует  $0,7 \cdot 10^{-4}$  (моль/л)  $\cdot 232$ (г/моль) = 0,016 г/л

**Задача 6. (автор А.А. Сибиркин)**

1. По уравнению реакции



Поскольку по условию масса сложного эфира меньше массы натриевой соли, то  $M(\text{R}') < 23$ , а значит,  $\text{R}'$  может содержать только один атом углерода и иметь формулу  $\text{CH}_3$ . Таким образом, в ходе гидролиза образовался метанол.

Опираясь на уравнение реакции, получим:

$$\frac{1,0000}{M(R) + 44 + 15} = \frac{1,1356}{M(R) + 44 + 23}$$

Откуда  $M(R) = 0$ . Следовательно,  $\text{COOCCH}_3$  — простейшая формула сложного эфира, для которой возможен единственный вариант молекулярной формулы  $\text{CH}_3\text{O}-\text{CO}-\text{CO}-\text{OCH}_3$  (диметиловый эфир щавелевой кислоты).

- 2.** Согласно механизму реакции медленной стадией является присоединение  $\text{OH}^-$  к углеродному атому сложноэфирной группировки. Значит,

$$v_0 = k \cdot [\text{диметилоксалат}] \cdot [\text{OH}^-]$$

$$v_1 = k \cdot 3[\text{диметилоксалат}] \cdot 4[\text{OH}^-] = 12 v_0.$$

При увеличении концентраций реагирующих веществ скорость реакции возрастет в 12 раз.

- 3.** В ПМР-спектре содержится единственный сигнал, поскольку диметилоксалат содержит шесть идентичных атомов водорода, которые проявляют себя в электромагнитном поле одинаковым образом.

### Одиннадцатый класс

#### *Задача 1. (автор С.С. Чуранов)*

Разложение веществ при нагревании может сопровождаться выделением кислорода (оксиды, соли высших кислородсодержащих кислот), углекислого газа (карбонаты), азота, его оксидов и некоторых других газов. Окраска соединений часто указывает на то, что они образованы переходными металлами. Соединение В не может быть карбонатом или нитратом, поскольку оксиды переходных металлов, образующиеся при разложении карбонатов и нитратов, не растворяются в воде. Разложение А и В не зависит от их совместного присутствия. Соединение С разлагается без выделения газа (изменение характера растворимости исходного вещества и продуктов его нагревания), а в присутствии соединения В или продуктов его разложения распадается по другому пути с выделением того же газа, то есть либо В, либо продукты его распада катализируют распад С по другому направлению. Если предположить, что при

*Всероссийская Олимпиада школьников по химии*

*Четвертый этап*

*Решения теоретического тура*

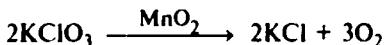
разложении всех веществ выделяется кислород, то окрашенным веществом В может быть перманганат калия:



В этом случае 0,158 г  $\text{KMnO}_4$  (0,001 моль) действительно выделят 0,0005 моль  $\text{O}_2$  (11,2 мл). При разложении перманганата образуется манганат, раствор которого окрашен в темно-зеленый цвет и постепенно диспропорционирует с образованием осадка и исходного перманганата, дающего раствору красно-фиолетовую окраску:



Второй продукт разложения  $\text{KMnO}_4$  — диоксид марганца  $\text{MnO}_2$  — является катализатором разложения хлората калия с выделением кислорода:



0,002 моль  $\text{KClO}_3$  при разложении выделят до 0,003 моль  $\text{O}_2$  (т.е. до 67,2 мл), что в сумме с  $\text{O}_2$  из 0,158 моль  $\text{KMnO}_4$  даст до 78,4 мл  $\text{O}_2$ .

В отсутствии катализатора хлорат калия разлагается (диспропорционирует), образуя малорастворимый перхлорат калия:



Соединение А отщепляет 0,0005 моль  $\text{O}_2$  (0,001 моль атомов О) на 0,217 г вещества, то есть на 1 атом кислорода приходится 217 а.е.м. молекулярной массы А или 201 а.е.м. второго компонента соединения, что соответствует атомной массе ртути Hg. Разложение оксида ртути не зависит от присутствия продуктов распада перманганата калия:



А — оксид ртути, В — перманганат калия, С — бертолетова соль, разложение которой без катализатора дает малорастворимый перхлорат, а разложение в присутствии диоксида марганца (продукта распада перманганата) дает кислород.

**Задача 2. (авторы И.Г. Рябинкин, С.В. Дружинин)**

1. Прежде всего напрашивается решение: кристаллы А —  $\text{KMnO}_4$ . Однако это решение неверно, так как оно не проходит по расчету.



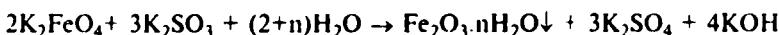
*Всероссийская Олимпиада школьников по химии*

*Четвертый этап*

*Решения теоретического тура*

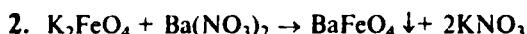
По уравнению с 0,474 г сульфита калия может прореагировать 0,316 г перманганата калия, что не соответствует условию задачи. Дополнительные данные:  $MnO_2$  не растворяется в разбавленной (2М) растворе азотной кислоты.

Тогда А — соль, содержащая калий (по окрашиванию пламени), окислитель (реакция с сульфитом), образующая нерастворимую соль бария. Цвет продукта реакции с сульфитом калия бурый (D). Можно предположить, что D —  $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ . Тогда А —  $K_2FeO_4$  — феррат калия. Расчет показывает, что это соединение удовлетворяет условию задачи:

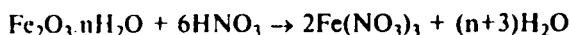
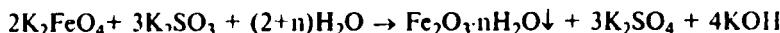


$$M_A = \frac{0,396}{\frac{2 \cdot 0,474}{158 \cdot 3}} = 198 \text{ (г/моль).}$$

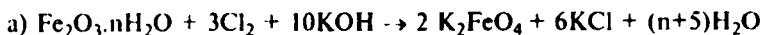
Итак: А —  $K_2FeO_4$ ; В —  $BaFeO_4$  (точнее  $BaFeO_4 \cdot H_2O$ ); С —  $O_2$ ; D —  $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ .



( $BaFeO_4$  изоморфен  $BaSO_4$ )



3. Получение  $K_2FeO_4$



б) Анондное окисление железа:



в) Щелочное плавление (реакция дает очень маленький выход):



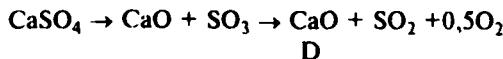
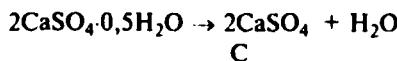
*Задача 3. (авторы А.И. Курамшин, А. Синицкий)*

- На первой стадии при нагревании А (переход А→В) средняя потеря массы составляет  $1,003 - 0,845 = 0,158 \text{ г}$ , что соответствует  $\frac{0,158 \cdot 100}{1,003} = 15,7\%$ . Соединение В устойчиво в интервале температур

## Четвертый этап

## Решения теоретического тура

120-160°C и при дальнейшем нагревании теряет  $0,845-0,792=0,053$  (г), что составляет в среднем еще  $0,053 \cdot 100 / 1,003 = 5,3\%$  от массы исходного вещества. Если при переходе A→B и B→C выделяется одно и то же соединение X и соотношение количества выделенного вещества составляет  $0,158 : 0,053 = 2,98 : 1$  ( $\approx 3 : 1$ ), то можно предположить, что происходит ступенчатое разложение A. В указанном интервале температур не может происходить разложение природных карбонатов, нитратов или сульфатов (природные сульфиды, алюмосиликаты, фосфаты и большинство других минералов не отщепляют летучих продуктов). Если с учетом температуры разложения, близкой к температуре кипения воды, предположить, что X – H<sub>2</sub>O, то A и B представляют собой кристаллогидраты различного состава, и из общей потери массы при переходе A в C ( $15,7 + 5,3 = 21\%$  H<sub>2</sub>O и 79% безводного соединения C) на 1 моль H<sub>2</sub>O ( $M=18$ ) приходится около 67,7 а.е.м. (в этом случае найти подходящее значение для формулы C не удается). Если в состав исходного кристаллогидрата входят две молекулы воды (A – двуводный кристаллогидрат), то величина молекулярной массы A около 135,4 близка к величинам молекулярных масс CaSO<sub>4</sub> и KHSO<sub>4</sub>,  $M=136$ ). В природе достаточно распространены гидраты CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, одним из которых является минерал селенит. Химическое поведение A качественно и количественно согласуется с поведением хорошо известного дигидрата — гипса:



2. A – гипс, B – алебастр (“полуводный гипс”), C – жженый гипс, ангидрит, D – негашеная известь.
3. В результате разложения  $0,792 / 136 = 0,0058$  моль CaSO<sub>4</sub> может быть получено 0,0058 моль CaO ( $M=56$ ) массой m(D)=0,326 г.

*Всероссийская Олимпиада школьников по химии*

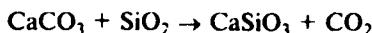
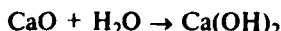
*Четвертый этап*

*Решения теоретического тура*

4. Алебастр применяется в медицине и строительстве ("гипсовые" повязки, лепные изделия), поскольку он в смеси с водой превращается в твердый (затвердевание полужидкой смеси) двуводный гидрат



Оксид кальция при взаимодействии с водой образует гидроксид (гашеная известь, "пушонка"), широко используется в строительстве (приготовление "строительного раствора", побелка) и в сельскохозяйственных работах



(очень медленный процесс, упрощенно объясняющий упрочнение  
кладки со временем)

5. Академик В.И. Вернадский (1863-1945 гг.) наиболее известен своими работами в области минералогии, кристаллографии, геохимии, биогеохимии, радиоэкологии, гидрогеологии, а также как автор концепции ноосферы.

*Задача 4. (автор И.А. Леенсон)*

При комнатной температуре (25°C или 298К) 1 моль газа занимает 24,5 л. За сутки вы пропускаете через легкие

7,5 л/мин·60 мин·24 = 10800 л или  $10800/24,5 = 440,8$  моль воздуха.

В этом воздухе содержится  $441,7 \cdot 0,21 = 92,6$  моль или 2268 л кислорода (здесь и далее объемы газов приведены при 298К).

Сжигание глицерина в вашем организме протекает по уравнению



Тепловой эффект реакции легко рассчитать:

$$\Delta H_{\text{сжиг}} = \Delta H_{\text{гли}} - 4 \Delta H_{\text{H}_2\text{O}} - 3 \Delta H_{\text{CO}_2} = 1667 \text{ кДж}$$

на 1 моль глицерина или 476,2 кДж на 1 моль кислорода.

За сутки вы потребляете  $11300/476,2 = 23,7$  моль или 580,2 л кислорода.

При этом вы выдыхаете  $23,7 \cdot 3/3,5 = 20,3$  моль или 497,3 л CO<sub>2</sub>.

*Всероссийская Олимпиада школьников по химии*

*Четвертый этап*

*Решения теоретического тура*

В выдыхаемом воздухе остается  $2268 - 580,2 = 1687,8$  л кислорода.

Общий объем выдыхаемого воздуха  $10800 - 580,2 + 497,3 = 10717,1$  л.

Объемная доля в нем кислорода составляет  $1687,8 \cdot 100 / 10717,1 = 15,7\%$ .

Объемная доля  $\text{CO}_2$  составляет  $497,3 \cdot 100 / 10717,1 = 4,6\%$ .

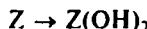
**Задача 5. (автор С.А. Круподер)**

Если 1 моль смеси прореагировал с 1 моль  $\text{HBr}$ , то в молекулах А и В (обозначим Z) имеется либо по одной связи  $\text{C}=\text{C}$ , либо по одному малому циклу. Вещество D, очевидно, диол.

Тогда в смеси или 2 алкена, или алкен + циклоалкан. Имеем:

$$4,2\text{г} \quad 8,25\text{г}$$

$$4,2\text{г} \quad 5,5\text{г}$$



$$M \text{ г} \quad (M+81) \text{ г}$$

$$M \text{ г} \quad (M+34) \text{ г}$$

$$M = 84 \text{ г/моль}$$

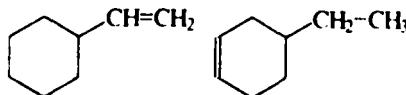
$$M = 110 \text{ г/моль}$$

$$\text{C}_6\text{H}_{12} - 0,05 \text{ моль}$$

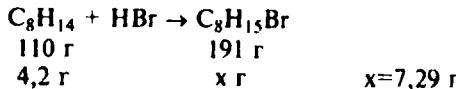
$$\text{C}_8\text{H}_{14} - 0,04 \text{ моль}$$

Возникает противоречие: несовпадение формул и количеств веществ свидетельствует о том, что оба исходные вещества по разному реагируют с  $\text{HBr}$  и  $\text{KMnO}_4$ .

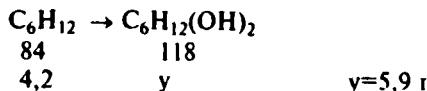
Рассмотрим случай для  $\text{C}_8\text{H}_{14}$ . Если мы имеем дело с двумя алкенами, то углеводороды А и В должны содержать помимо  $\text{C}=\text{C}$  связи еще и один цикл. Один из примеров:



Однако оба эти изомера при реакции с  $\text{HBr}$  образуют 7,29 г вещества С



Рассмотрим случай для  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ . В случае двух алкенов в реакции с  $\text{KMnO}_4$  имеем:



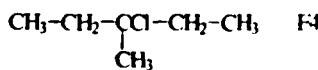
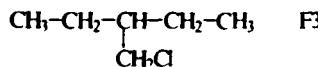
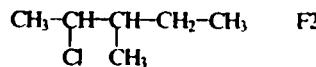
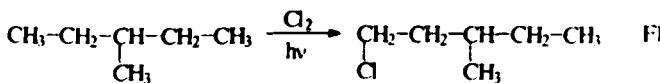
*Всероссийская Олимпиада школьников по химии*

*Четвертый этап*

*Решения теоретического тура*

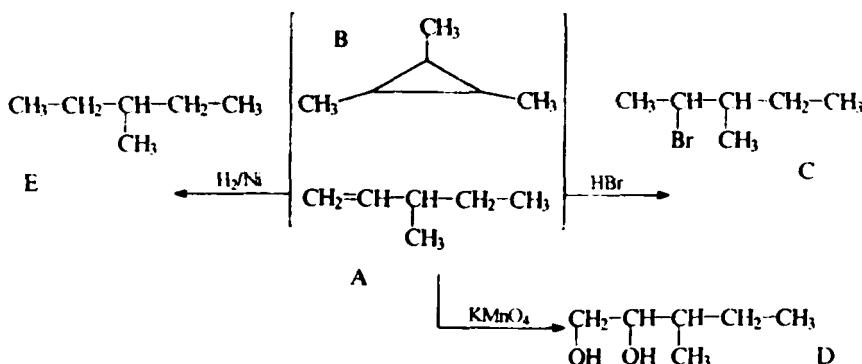
Полученная величина не соответствует количеству вещества D. Из этого следует, что углеводороды A и B представляют смесь алкена (A) и циклоалкана (B), причем диол образует только алкан. Количество алкена A в смеси  $5,5 \times 84 / 118 = 3,92$  г (93,2%), циклоалкана B — 6,8%.

Вещество E — один из изомеров гексана. Перебор возможных изомеров показывает, что только 3-метилпентан при монохлорировании образует 4 изомера.



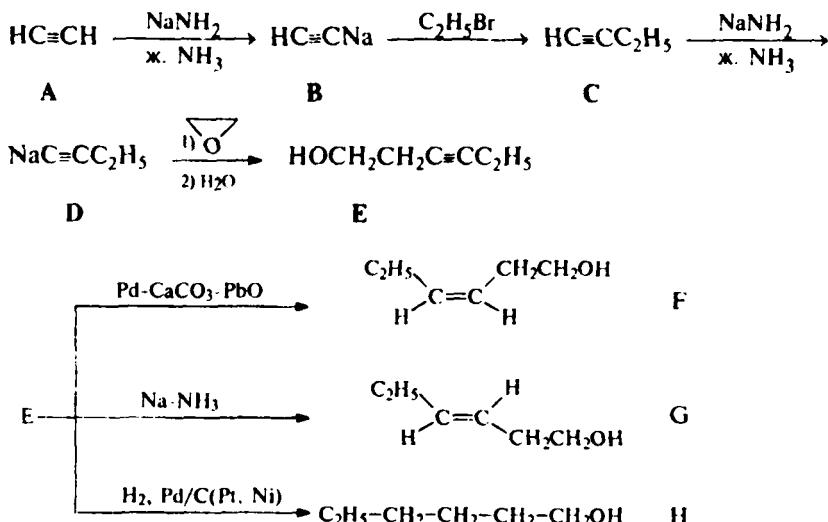
Циклоалкан, при гидрировании образующий 3-метилпентан, а при действии HBr — 2-бром-3-метилпентан, должен иметь структуру 1,2,3- trimетилциклогексана.

Таким образом, A — 3-метилпентен-1; B — 1,2,3- trimетилциклогексан; C — 2-бром-3-метилпентан; D — 3-метилпентан-1,2-диол; E — 3-метилпентан.



**Задача 6 (М.Д. Решетова)**

1. Газообразный углеводород, образующий солеобразные соединения с амином натрия, может быть либо ацетиленом, либо низшим алкином. То, что после алкилирования этилбромидом он снова способен давать соль при действии амида натрия, доказывает, что это ацетилен. Тогда Е также содержит тройную связь. При восстановлении алкинов в зависимости от условий может происходить либо полное гидрирование на мелкораздробленных металлах (например, на Pd-С или на никеле Ренся), либо частичное с образованием алkenов. Последнее протекает на "отравленных" катализаторах (например, катализатор Линдлара Pd-CaCO<sub>3</sub>-PbO или Pd-BaSO<sub>4</sub> в присутствии хинолина) или в присутствии гомогенных катализаторов (например, катализатор Уилкинсона RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, при этом образуются цис-алкены. Восстановление алкинов щелочными металлами в аминах (Na-NH<sub>3</sub>, Li-RNH<sub>2</sub>) приводит в транс-алкенам.



**А** — ацетилен (этин); **В** — ацетиленид натрия (этинилнатрий); **С** — бутин-1; **Д** — бутин-1-илнатрий; **Е** — гексин-3-ол-1; **Ф** — цис-гексен-3-ол-1; **Г** — транс-гексен-3-ол-1; **Н** — гексанол-1.

2. -3. Методы получения ацетиlena — пиролиз метана и взаимодействие карбива кальция с водой. Карбид кальция в свою очередь получают восстановлением CaCO<sub>3</sub> углем в электропечи. Источником CaCO<sub>3</sub>

*Всероссийская Олимпиада школьников по химии*

*Четвертый этап*

*Решения теоретического тура*

служат природные минералы — мел, известняк и другие осадочные породы, которые часто содержат примеси фосфаты и сульфаты. Их восстановление углем дает фосфиры и сульфиры, которые при гидролизе превращаются в фосфины и сероводород. Для удаления этих примесей ацетилен обычно пропускают через водный раствор сульфата меди:



4. Ацетилен — эндотермическое соединение (теплота образования -227 кДж/моль), он способен легко взрываться, особенно при повышенном давлении, в жидком и твердом состоянии. Поэтому ацетилен хранят растворенным в ацетоне под давлением в баллонах, заполненных пористой массой.

5. Для “спирта листьев” ( $M=100$ ), 70 кг составляют  $70 \cdot 1000 / 100 = 700$ (моль).

При 80%-ных выходах на каждой стадии бутина-1 потребуется  $\frac{700}{(0,8)^3} = 1367$ (моль), а 100%-ного амида натрия на стадию C→D потребу-

ется  $\frac{1367 \cdot (100\% + 10\%)}{100\%} = 1504 \approx 1500$ (моль). Для получения 1360 моль

бутина-1 потребуется  $1360 / (0,8)^2 = 2125$ (моль) ацетилена и  $\frac{2125 \cdot 100}{100} = 2337,5 \approx 2340$ (моль) чистого  $\text{NaNH}_2$ .

Суммарное количество необходимого 100%-ного  $\text{NaNH}_2$   $2340 + 1500 = 3840$ (моль) или  $3840 \cdot 39 = 149760 \approx 150000$ , т.е. 150 кг.

Технического (75%-ного)  $\text{NaNH}_2$  потребуется  $150 \cdot 100 / 75 = 200$ (кг).

