

**ВСЕРОССИЙСКАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ОЛИМПИАДА
ШКОЛЬНИКОВ**

Заключительный этап

УСЛОВИЯ ЗАДАЧ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ТУРА

Обязательные задачи

Нижний Новгород, 20 - 26 апреля 1995 г.

ДЕВЯТЫЙ КЛАСС

"Не верь глазам своим".

Козьма Прутков.

9-1-1. Для получения практически чистого водного раствора вещества А очень часто используется следующая методика:

Вещество В $m=2,2$ г медленно при перемешивании засыпается в 9,0 мл 13%-ного ($\rho=1,0905$ г/см³) холодного раствора серной кислоты.

Недостатком этой методики является низкий выход, равный 7% от теории, поэтому была предложена новая методика:

Вещество В медленно при перемешивании засыпается в воду, через которую пропускается ток углекислого газа. Экспериментальный выход - 82%.

Полученный раствор вещества А реагирует с подкисленным раствором перманганата калия, при этом выделяется газ С с плотностью по неону 1,6.

- 1) Определите А, В и С.
- 2) Напишите все упомянутые реакции.
- 3) Укажите основную причину, определяющую низкий выход в 1-ой методике.
- 4) Как изменяется окраска раствора $KMnO_4$ в реакции с раствором вещества А ?
- 5) Рассчитайте, какое количество В необходимо взять (в граммах) во 2-ой методике для получения такого же количества А, что было получено в 1-ом случае.
- 6) Предложите способы получения А и В (в форме химических реакций).
- 7) Как взаимодействует А с O_3 (реакция) ?

9-1-2. В академическом издании "Справочник химика" приводятся следующие характеристики насыщенного пара некоторых веществ:

Вещество	температура, С	давление пара, мм рт.ст.	плотность, г/л
бензол, C_6H_6	80,1	760	2,710
метанол, CH_3OH	49,9	400	0,673
уксусная кислота,	29,9	20	0,126
CH_3COOH	118,1	760	3,110

1) Рассчитайте по приведенным данным молярные массы пара в предположении, что молекулы в паре ведут себя подобно молекулам идеального газа.

2) Как можно объяснить расхождение между теоретическими и найденными Вами значениями молярных масс? Дайте качественное и, по возможности, количественное объяснение этому.

3) Укажите температуры кипения уксусной кислоты при нормальном давлении, а метанола - при давлении 400 мм рт.ст.

4) Оцените усредненное значение энталпии процесса испарения уксусной кислоты (кДж/моль). Как Вы считаете, этот процесс является экзотермическим или эндотермическим?

9-1-3. При взаимодействии 30%-ного раствора плотностью 1,400 г/ cm^3 (раствор 1) с 20%-ным раствором плотностью 1,1757 г/ cm^3 (раствор 11) образуется осадок. Последовательность слияния, соотношение объемов растворов и масса образующегося осадка приведены в таблице (№ 1.2). Масса осадка, образующегося при добавлении раствора 1 к 30 мл 20%-ного раствора бромистоводородной кислоты плотностью 1,1579 г/ cm^3 , также приведена в таблице (№ 3).

№	Объем добавляемого т, г раствора, мл	2	7	12	17	22	27
1	р-р 1, 40 мл	1,723	6,031	10,338	14,646	18,954	23,102
2	р-р 11, 15 мл	1,155	4,043	6,9308	9,819	12,707	12,923
3	р-р НВг, 30 мл	1,243	4,351	7,459	10,567	13,676	16,105

- 1) Определите вещества, находящиеся в растворе 1 и 11;
рассчитайте их концентрацию в растворе (моль/л);
- 2) Напишите уравнения протекающих реакций;
- 3) Определите массу осадка, образующегося при добавлении к 20 мл раствора 1 20%-ного раствора бромистоводородной кислоты (в тех же объемах, что и в условии).

9-1-4. Й.Я.Берцелиус (1779–1848) определил атомные веса многих элементов. Один из примеров он описал следующим образом:

"Хлор. Его атомный вес я устанавливал следующим путем:

- а) При сухой перегонке 100 частей безводного хлората калия выделилось 38,15 части кислорода и осталось 60,85 части хлорида калия.
- б) Из 100 частей хлорида калия было получено 192,4 части хлорида серебра.
- в) Из 100 частей серебра было получено 132,75 части хлорида."

1) Используя современные значения атомной массы кислорода, рассчитайте по результатам Берцелиуса атомные массы хлора, калия, серебра.

2) Какие экспериментальные данные и какие законы могут быть использованы Вами для расчетов атомных масс этих элементов, если предварительно не известно ни одно значение атомной массы?

3) На основе каких химических процессов могут быть получены результаты, соответствующие пункту в)? Напишите уравнения реакций.

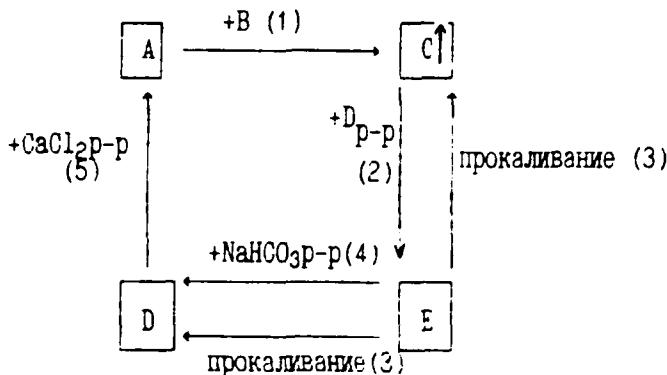
9-1-5. Произведением растворимости, малорасторимого вещества называется константа, равная произведению равновесных концентраций (моль/л) его ионов в насыщенном растворе. Например, для CuS и Ag₂S:

$$\text{CuS}_{\text{TB.}} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-} \quad K_P^{\text{CuS}} = [\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}]$$

$$\text{Ag}_2\text{S}_{\text{TB.}} \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{S}^{2-} \quad K_P^{\text{Ag}_2\text{S}} = [\text{Ag}^+]^2[\text{S}^{2-}] \text{ и т.п.}$$

Рассчитайте концентрации ионов в растворе, полученному при слиянии 200 г 5%-ного раствора сульфата цинка и 150 г 3%-ного раствора сульфида бария. Гидролиз при взаимодействии можно не учитывать. Плотности растворов принять равными единице. Произведения растворимости для сульфида цинка и сульфата бария равны $1,6 \times 10^{-24}$ и $1,1 \times 10^{-10}$, соответственно.

9-1-6. На представленной ниже схеме условно изображены реакции веществ, зашифрованных буквами:



Вещества в квадратах (A, D, E) представляют соли, B - концентрированную кислоту, вещество C - газ (при обычных условиях). Известно также, что соль E выпадает из раствора при охлаждении, а при реакции равных объемов 1 M растворов E и гидрокарбоната натрия образуется раствор, последующее выпаривание которого дает только соль D.

1) Определите соли, зашифрованные буквами.

2) Напишите уравнения реакций для процессов, отмеченных на схеме цифрами.

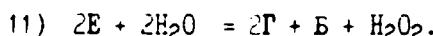
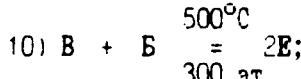
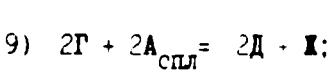
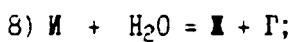
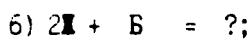
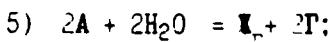
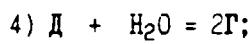
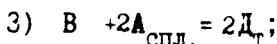
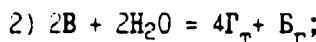
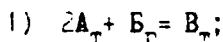
ДЕСЯТЫЙ КЛАСС

10-1-1. В прошлом веке датский ученый Юлиус Томсен получил расчетную формулу для вычисления теплового эффекта (изменения энталпии) растворения $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в воде с образованием раствора, содержащего n моль воды и 1 моль CuCl_2 :

$$\Delta H = 3,35 - 21,02 \cdot (n - 10) / (n + 11,24) \text{ кДж.}$$

Постройте график зависимости изменения мольной энталпии растворения хлорида меди(II) при 20°C (при этой температуре насыщенный раствор содержит 74,5 г гидрата на 100 г воды) от содержания воды в образующемся растворе и объясните характерные особенности этого графика. Рассчитайте тепловой эффект растворения при бесконечном разбавлении.

10-1-2. Химия какого элемента представлена зашифрованными буквами уравнениями? Запишите эти уравнения реакций. Приведите необходиимые обоснования.



10-1-3. Навеску 3,000 г порошка золотистого цвета поместили в избыток концентрированной азотной кислоты и нагревали в течение часа. На растворение было израсходовано 16,940 г 63,0%-ной азотной кислоты. В процессе реакции выделялся бурый газ, образовался густ-

белый раствор и белый осадок, который отфильтровали. Полученный раствор нейтрализовали и разделили на две равные части. При обработке первой части избытком серной кислотой выделилось 0,0440 г белого осадка, чернеющего при погружении в концентрированный раствор сульфида калия. После приливания ко второй части фильтрата избытка раствора сульфида калия выделилось 1,8410 г черного осадка.

1. Определите качественный и количественный состав исходного вещества.

2. Запишите уравнения проведенных реакций.

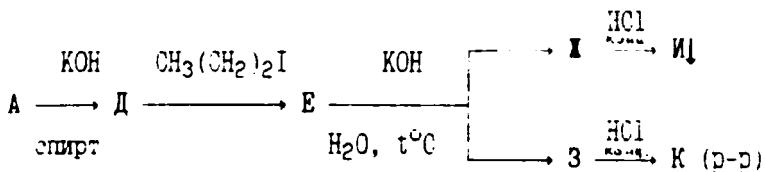
10-1-4. При сгорании органического вещества А, не обесцвечивающего подкисленный раствор перманганата калия, в качестве газообразных продуктов образуется смесь Б и Е, причем объем В - в 16 раз больше, чем Б.

Если же А обработать раствором кислоты, то получившееся соединение Г при сгорании дает столько же В и совсем не образует Б.

12,02 г А растворили в 1 л гексана. Полученный раствор поместили в цилиндр, дно которого представляет собой полупроницаемую мембрану, непроницаемую

для молекул А. Цилиндр поместили в гексан. Вскоре было замечено, что уровень жидкости в цилиндре стал подниматься. Чтобы препятствовать этим изменениям к раствору нужно приложить давление 2 атм ($T = 298K; R = 8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$).

Из А можно получить следующие соединения:



1. Определите А-К и запишите уравнения реакций.

2. Запишите уравнения реакций, с помощью которых можно получить вещество А из И и укажите условия их проведения.

10-1-5. Арилгидразиды дизамещенных оксикарбоновых кислот и их производные представляют собой чрезвычайно интересные соединения. Среди них выявлены стимуляторы роста растений, вещества, обладающие анальгетическим и противотуберкулезным действием. Некоторые соединения проявили себя как ингибиторы коррозии.

Получение представителей этого класса соединений относится к тонкому органическому синтезу и содержит несколько стадий. В качестве одного из исходных веществ для синтеза, например, фенилгидразида ди(п-толил)гликоловой [гидроксиуксусной] кислоты используется диэтилоксалат, а на одной из стадий проводится реакция Гриньара.

Представляют интерес и химические свойства этих соединений. При взаимодействии фенилгидразида ди(п-толил)гликоловой кислоты с хлористым ацетилом получается толькоmonoацетильное производное.

1. Предложите схему синтеза дифенилгидразида ди(п-толил)гликоловой кислоты. Запишите уравнения химических реакций, лежащих в основе синтеза.

2. По какому атому будет проходить реакция замещения дифенилгидразида ди(п-толил)гликоловой кислоты с хлористым ацетилом? Запишите уравнение реакции.

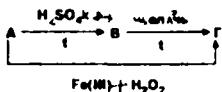
11 класс. Задачи, обязательные для решения

11-1-1. При бромировании на свету неизвестного предельного углеводорода может образоваться максимум 15 дигромпроизводных, содержащих атомы брома при неэквивалентных атомах углерода, однако основным продуктом реакции из пятнадцати упомянутых является лишь один дигромид А. Взаимодействие с цинком 20,0 г дигромида А приводит к образованию ациклического углеводорода и 17,5 г бромида цинка.

1. Установите структуру исходного углеводорода.
2. Запишите уравнения описанных в задаче реакций.

11-1-2. Углеводород А представляет собой жидкость, не обесцвечивающую кислый раствор перманганата калия. Озонолиз А и последующий восстановительный гидролиз дает продукт Б состава $C_2H_2O_2$, причем количество образовавшегося Б в 3 раза превышает количество прореагированного А.

Вещество А используется в следующем синтезе:



Молекула В содержит только один атом серы.

Под действием концентрированной азотной кислоты или нитрующей смеси вещество Г окисляется с выделением нитрозных газов. Если же предварительно растворить Г в избытке конц. H_2SO_4 , а затем нагревать раствор при 90°C несколько часов, то образуется продукт, содержащий 2 атома серы в молекуле. При добавлении нитрующей смеси к этому веществу окисления не происходит, а образуется соединение Д ($C_6H_3N_3O_7$), которое выпадает из смеси при разбавлении водой и охаждении раствора в виде желтых кристаллов.

1. Определите вещества А - Д.
2. Напишите уравнения происходящих реакций

11-1-3. Органическое вещество А обладает следующими свойствами. Сгорание 2,324 г А дает 7,73 л смеси двух газов ($T = 100^\circ\text{C}$, $P = 1$ атм), охлаждение которой до $23,5^\circ\text{C}$ ($P = 1$ атм.) приводит к уменьшению объема в 1,74 раза. Вещество А реагирует с KMnO_4 , давая единственный органический продукт Б, но не обесцвечивает раствора брома в CCl_4 . Если к полученному соединению Б добавить избыток NH_2OH , то образуется хорошо выделяемое вещество В, причем из 2,324 г А можно получить не более 2,758 г В.

1. Определите А и нарисуйте его структурную формулу.
2. Поясните результаты описанных химических экспериментов.
3. Запишите уравнения описанных реакций.

11-1-4. При электролизе водного раствора медной соли некоторой органической кислоты на катоде выделилось 1,28 г металла, а на аноде было получено 1,57 л газа (20°C , 745 мм рт. ст.). При пропускании этого газа через раствор гидроксида калия его объем уменьшается на 62,5%, а пропускание исходного газа через бромную воду ведет к уменьшению объема на 6,25%. Плотность по водороду непоглощенной части газа составляет соответственно 24,2 и 23,4.

1. Установите молекулярную формулу и название соли, подвергнутой электролизу.
2. Объясните результаты эксперимента. Запишите схемы реакций, протекающих на электродах.
3. Как изменится объем анодного газа, если его пропустить через нейтральный водный раствор перманганата калия?

