

МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ СССР  
ЦЕНТРАЛЬНЫЙ ОРГКОМИТЕТ ВСЕСОЮЗНОЙ ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ  
И ХИМИЧЕСКОЙ ОЛИМПИАДЫ ШКОЛЬНИКОВ

РЕШЕНИЯ  
ЗАДАНИЙ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ТУРА  
XII ВСЕСОЮЗНОЙ ОЛИМПИАДЫ ШКОЛЬНИКОВ  
ПО ХИМИИ  
13 апреля 1979 г.

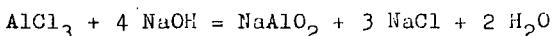
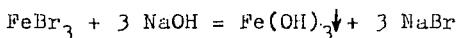
г. КИШИНЕВ

## 8 КЛАСС

### Задача № I

#### I. Выделение бромида железа /III/:

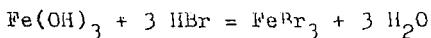
а/ раствор смеси обрабатываем избытком щелочи:



б/ отфильтровываем гидроксид железа.

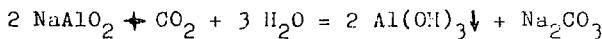
в/ на гидроксид железа действуем бромоводородной кислотой.

Получаем исходный бромид:

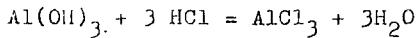


#### II. Выделение хлорида алюминия:

а/ фильтрат, полученный в результате обработки раствора исходной смеси щелочью / $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaF}$ /, обрабатываем углекислым газом / $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ /



б/ отфильтровываем гидроксид алюминия. На гидроксид алюминия действуем хлороводородной кислотой и получаем исходный хлорид алюминия:

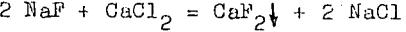


#### III. Выделение фторида натрия:

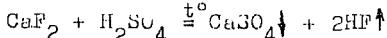
а/ фильтрат / $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaBr}$ / обрабатываем хлороводородной кислотой:



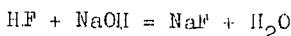
б/ добавляем хлорид кальция, полученный из карбоната кальция и хлороводородной кислоты



в/ отфильтровываем фторид кальция и обрабатываем серной кислотой



г/ выделяющийся фтороводород поглощаем щелочью и получаем исходный фторид натрия:



### Задача № 2

Купоросами называют кристаллогидраты некоторых двухвалентных тяжелых металлов /меди, никеля, железа, цинка/. Число молекул кристаллизационной воды  $n = 5$  или  $7$ . Если  $A$  – атомная масса металла, то  $A + 96$  – молекулярная масса безводного сульфата, а  $C = \frac{18 \cdot n}{A + 96}$  – отношение массы кристаллизационной воды к массе безводной соли, находящимся в одном и том же количестве купороса. Выразим  $C$  через растворимость в воде кристаллогидрата и безводной соли. Пусть  $s_k$  – растворимость кристаллогидрата, а  $s_b$  – растворимость безводной соли. Пусть  $s_b$  граммов безводной соли гидратируются  $X$  г воды. Есть два способа нахождения  $X$ .

Способ 1. Если растворить  $s_k$  граммов купороса в 100 г воды, то  $100 + s_k$  /г/ – масса полученного раствора.

$\frac{100}{100 + s_k}$  – та часть от массы насыщенного раствора, которая приходится на долю используемой для растворения кристаллогидрата воды. /  $s_k - s_b$  / – масса воды, гидратирующей  $s_b$  граммов безводной соли /т.е.  $X$ /, плюс то количество купороса, которое растворимо в этих  $X$  г воды. Тогда

$$X = \frac{100}{100 + s_k} \cdot (s_k - s_b).$$

Способ 2.  $s_b + X$  /г/ кристаллогидрата растворимы в  $100 - X$  г воды. Если в 100 г воды растворяется  $s_k$  г. купороса, то в  $100 - X$  г воды растворяется  $s_b + X$  /г/ купороса, составляем и решаем пропорцию :

$$\frac{100}{100 - X} = \frac{s_k}{s_b + X}, \text{ отсюда } X = \frac{100 / s_k - s_b /}{s_k + 100}.$$

Значит

$$C = \frac{X}{s_b} = \frac{100 (s_k - s_b)}{s_b (s_k + 100)} = \frac{18 \cdot n}{A + 96}, \text{ откуда}$$

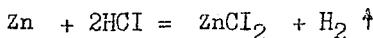
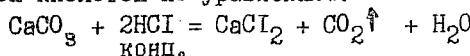
$$A = \frac{9n \cdot s_b \cdot (s_k + 100)}{50 \cdot (s_k - s_b)} - 96$$

при  $n = 5$ ,  $A = 14,6$ . Такого металла нет. При  $n = 7$ ,  $A = 58,8$  это атомная масса никеля. Значит были взяты  $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NiSO}_4$ . /Формально может быть и кобальт, имеющий близкую по значению атомную массу./

Задача № 3

Если пропускать сухой воздух через склянки с бромной водой и раствором перманганата калия, соединенные в любой последовательности, наблюдается обесцвечивание раствора брома из-за его большой летучести при пропускании тока газа.

Карбонат кальция или цинк взаимодействуют с хлороводородной кислотой по уравнениям:

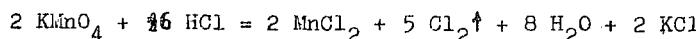


Выделяющийся углекислый газ или водород не реагируют ни с бромной водой, ни с перманганатом калия.

Учитывая, что для получения газов была взята концентрированная хлороводородная кислота, следует иметь в виду, что углекислый газ или водород уносят из реакционной среды системы хлористый водород.

Случай I. I-я склянка содержит раствор перманганата калия, 2-я - бромную воду.

Хлористый водород обесцвечивает раствор перманганата калия согласно уравнению:



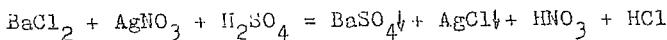
Ток газов  $\text{CO}_2$  или водорода и образующегося хлора пробулькивает через вторую склянку и, вследствие малой растворимости брома в воде и его летучести, уносит бром из раствора, обесцвечивая его.

Случай II. I-я склянка содержит бромную воду, 2-я - раствор перманганата калия.

Смесь углекислого газа или водорода и хлористого водорода поступает в склянку с бромной водой, при этом хлористый водород растворяется в воде, а углекислый газ или водород уносит бром из раствора, происходит обесцвечивание. Химическое взаимодействие между раствором перманганата калия и смесью углекислого газа или водорода и брома во второй склянке отсутствует. Обесцвечивание раствора не наблюдается.

#### Задача № 4

Уравнение происходящей реакции:



Из данных условия находим количества молей вещества, вступающих в реакцию:  $\text{BaCl}_2$  – 0,01 моль,  $\text{AgNO}_3$  – 0,01 моль и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 0,015 моль. В избытке /см. уравнение реакции/ серная кислота в количестве 0,005 моль.

В осадок выпадают соли сульфат бария и хлорид серебра, причем по уравнению реакции можно определить количество выпавших солей в осадок:

$\text{BaSO}_4$  – 0,01 моль, а  $\text{AgCl}$  – 0,01 моль.

Общая масса осадка:

$$233 \cdot 0,01 + 143,5 \cdot 0,01 = 2,33 + 1,435 = 3,765 \text{ г}$$

В растворе остаются: серная кислота в количестве 0,005 моль, азотная кислота в количестве 0,01 моль и соляная кислота в количестве 0,01 моль

Пренебрегаем объемом выпавшего осадка, находим объем раствора

$$100 \text{ мл} + 100 \text{ мл} + 150 \text{ мл} = 350 \text{ мл}$$

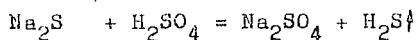
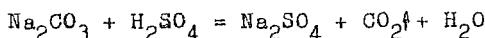
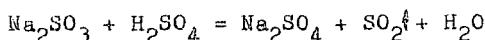
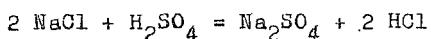
Находим концентрации соляной, азотной и серной кислот:

$$\text{Концентрация HCl} = \text{концентрации HNO}_3 = \frac{0,01 \cdot 1000}{350} = 0,0286 \text{ моль/л}$$

а концентрация серной кислоты в 2 раза меньше и равна 0,0143 моль/л

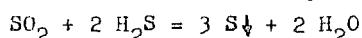
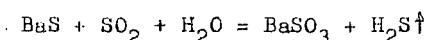
Задача № 5

Солями щелочных металлов, из которых выделяется газ при действии концентрированной серной кислоты, могут быть хлориды, сульфиды, карбонаты, сульфиды, так, например:



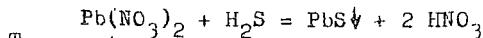
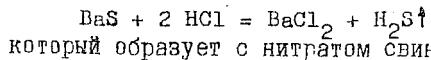
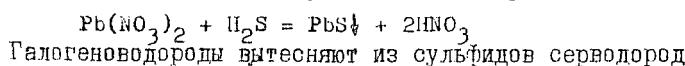
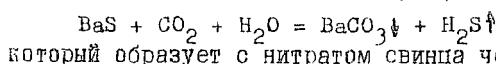
Растворимыми солями щелочно-земельных металлов, удовлетворяющими требованию задачи, являются только сульфиды, так как другие растворимые соли не будут выделять газы при взаимодействии с галогеноводородами, сернистым газом и углекислым газом.

Сернистый газ с сульфидами образует серу /вытесняется  $\text{H}_2\text{S}$ , который взаимодействует с  $\text{SO}_2$  /



т.е. образование осадка с нитратом свинца не происходит.

Углекислый газ вытесняет из сульфидов сероводород:



Таким образом солями щелочных металлов могут быть галогениды и карбонаты; солями щелочно-земельных металлов - сульфиды бария.

Задача № 6

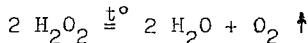
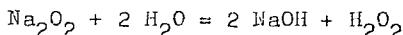
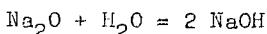
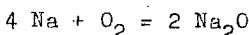
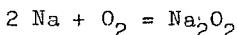
Судя по тому, что продукты горения полностью растворимы в воде, а при горении образуются два кислородных соединения, можно предложить, что металлы щелочной /из щелочноземельных можно предположить лишь Ba, так как  $\text{Ba}/\text{OH}_2$  умеренно растворима в воде/. Кислородные соединения могут быть окисью и перекисью, надперекисью /озониды при горении не образуются/. В воде растворимы лишь окиси и перекиси, кроме перекиси бария. Значит продукт горения — смесь окиси /эквивалент кислорода 8/ и перекиси /эквивалент кислорода 16/. Если на один эквивалент перекисного кислорода приходится " " и " эквивалентов "окисного" кислорода, то средний эквивалент кислорода в полученной семи равен

$$\frac{16 + 8n}{n + 1} \text{ г/}. \text{ По содержанию кислорода в продуктах горения средний его эквивалент равен } \frac{40,0}{60,0} \cdot \varrho_x, \text{ где } \varrho_x =$$

эквивалент металла /он может быть равен 7 ; 23 ; 39 ; 84,5 ; 133 ;  $\frac{137}{2}$  /. Верно равенство:

$$\frac{16 + 8n}{n + 1} = 2/3 \varrho_x, \text{ отсюда } n = \frac{24 - \varrho_x}{\varrho_x - 12} \quad n > 0$$

значит  $12 < \varrho_x < 24$ , т.е. металл натрий,  $\varrho_x = 23$ .



Твердый осадок после упаривания — NaOH.

## 9 КЛАСС

### Задача № 1

1. Восстановление оксидов азота водородом.
2. Окисление кислородом /или озоном/ водородных соединений азота: амиака, гидразина, гидразиногидрата, гидроксиламина, азотистоводородной кислоты, азида аммония и др.
3. Окисление водородных соединений азота пероксидом водорода.
4. Взаимодействие водородных соединений азота с оксидами и кислородными кислотами азота.
5. Разложение нитрита аммония.  
Применяется в газообъемном анализе реакция  $N_2O + H_2$  для получения азота – разложение нитрита.  
Для удаления  $NO$  из выхлопных газов азотнокислотных заводов используют реакцию с  $NH_3$ .  
В ракетной технике – реакцию гидразина с кислородом, с пероксилом водорода, азотной кислотой.

### Задача № 2

Алюминий (А) реагируя с хлором (Б), превращается в хлорид (В). При взаимодействии хлорида алюминия с карбонатом выпадает осадок гидроксида алюминия (Г), переходящий при прокаливании в оксид.

Помимо цепочки превращений, необходимо в ответе объяснить, почему "дымят" и возгорается хлорид алюминия, потерю массы гидроксида алюминия от действия карбоната натрия и низкую реакционную способность сильно прокаленного оксида алюминия, в отличие от свежесаженного гидроксида алюминия.

### Задача № 3

Указание на состав продукта реакции позволяет сделать вывод о том, что все 4 исходные вещества состоят из двух элементов. Следовательно, речь идет об аллотропных вилюизменениях. Свойства продукта реакции указывает на то, что речь идет об элементах фосфора и кислороде.

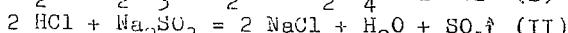
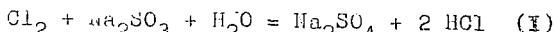
Оксид фосфора /У/ существует в виде двух кристаллических модификаций: одна – летучая, с молекулярной кристаллической решеткой; другая – нелетучая, с атомной кристаллической решеткой.

### Задача № 4

Если давление водяных паров над кристаллогидратом или раствором выше, чем давление водяных паров, содержащихся в воздухе /парциальное давление/, то происходит потеря воды веществом. В противоположном случае вещество поглощает воду. Таким образом, терять воду будет кристаллогидрат сульфата натрия, а расплываться — кристаллогидрат хлорида кальция и нитрат аммония.

### Задача № 5

Уравнения химических реакций:



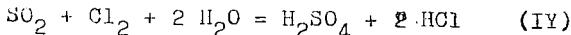
"Возврат" диоксида серы в новую порцию раствора:



Сравним уравнения /II/ и /III/. Пусть в исходном растворе содержалось  $x$  моль хлора. Поскольку объем второй порции раствора утроен, то и хлора в ней больше в 3 раза —  $3x$ . Тогда и диоксида серы должно было выпасть  $3x$  моль, для чего хлороводорода должно прореагировать  $6x$  моль. Однако по уравнению /I/  $x$  хлора дает дополнительно  $2x$  моль хлороводорода.

Таким образом, в исходном растворе на  $x$  моль хлора приходилось  $6x - 2x = 4x$  моль хлороводорода, т.е. молярное отношение газов — 1:4.

Диоксид серы, выпавшийся в реакции /I/, может реагировать с соперкающимся в смеси хлором:



Однако, это не повлияет на общее количество выпавшего диоксида, так как кислоты, получившиеся по реакции /IV/, дадут с избытком сульфита эквивалентные количества диоксида серы.

### Задача № 6

Наличие в сплаве золота и платины исключается. Масса осадка, выпавшего в третьей пробе, практически равна массе растворенного в ней сплава:

$$7,65 : 5 = 1,54 \text{ /г/}$$

Отсюда следует, что компоненты сплава могут включать свинец и металлы, следующие за ним в ряду напряжений. Все остальные металлы либо не высаживаются железом, либо растворяются в серной кислоте.

Окраска растворов указывает на присутствие меди. Характер осадка в пятой пробе указывает на присутствие свинца и на отсутствие других предполагаемых металлов.

Следовательно, в первой пробе образуется осадок хлоридов свинца и серебра. В четвертой — смесь серебра с оксидом меди. Во второй пробе выделилось только серебро.

Содержание серебра проще всего рассчитать по результатам анализа второй пробы  $\frac{0,86}{1,54} \cdot 100\% = 56\%$

Можно также составить систему алгебраических уравнений, учитывая массу образца, а также данные первой и четвертой проб.

Введенный в раствор при его нейтрализации цинк не мешает определениям.

### Задача № 7

Содержание солей в каждой порции раствора:

Сульфата железа —  $x$  моль,

Сульфата марганца —  $y$  моль,

Хлорида олова —  $z$  моль.

Система алгебраических уравнений:

$$\begin{cases} 152x + 151y + 190z = 19,33 & / \text{масса смеси} / \\ 233/x + y/ = 21,0 & / \text{масса сульфатов} / ; x + y = 0,09 \\ 88x + 87y + 151z = 12,4 & / \text{масса сульфидов} / \end{cases} / I / / II / / III /$$

При осаждении избытком щелочи в осадке образуются гидроксиды железа /II/ и марганца /II/, которые при последующих операциях окисляются до трех- и четырехвалентного состояний соответственно.

Получится 0,04 моль гидроксида железа /III/ или 0,02 моль соответствующего ему оксида, а также 0,05 моль гидроксида марганца /IV/ или оксида марганца /V/.

В этом случае общий расход соляной кислоты /по хлороводороду/ составит 0,28 моль, или 10,2 г.

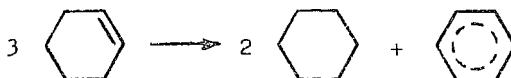
30% - процентной кислоты потребуется 29,6 мл  $\approx$  30 мл. Возможно, что в процессе нагревания третьего осадка он превратится в  $Fe_3O_4$  и  $Mn_3O_4$ . Тогда кислоты потребуется меньше. Однако для гарантии растворения предусматривается количество кислоты в расчете на максимальные степени окисления металлов.

Решение упростится, если атомные массы железа и марганца посчитать равными. Однако уменьшится точность ответа.

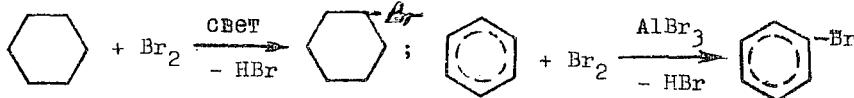
#### 70 КЛАСС

##### Задача № 1

В присутствии катализаторов циклогексен превращается в смесь бензола и циклогексана /необратимый катализ по Н.Д.Зелинскому/. Суммарный состав смеси совпадает с составом взятого вещества.



Бензол и циклогексан реагируют с бромом в различных условиях:



Образование только одного монобромпроизводного исключает предположение о реакциях с уменьшением размера цикла или образования бициклических структур.

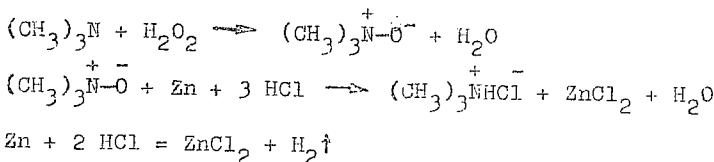
##### Задача № 2

По объёму выделившегося водорода и массе прореагировавшего цинка определяется эквивалент "A" /37,5/.

Молекулярная масса "A" = 37,5 · x, где x = 1, 2, 3 и т.д.  
Но  $37,5 < M_{(CH_3)_3N} = 59 < 75$ ;  $\Delta M = 16$ ; в "A" входит один атом кислорода и поэтому "A", содержащее фрагмент trimethylамина, имеет формулу  $(CH_3)_3N^+ \rightarrow O^-$ . Семиполярность связи обуславливает окислительную способность и полярность

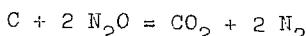
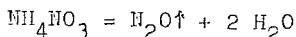
молекул "A". Соединения четырехвалентного азота имеют тетраэдрическое строение.

Скорость окисления  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  больше, чем для пирицина, т.к. в последнем случае атом азота связан с ненасыщенным атомом углерода и электронная плотность на нём / и, следовательно, способность к окислению / ниже.



#### Задача № 3

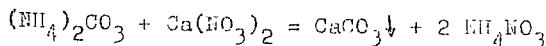
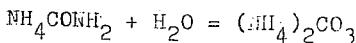
Исходя из описанных свойств осадка, это карбонат кальция. Газ без запаха – углекислый газ. В фильтрате содержится нитрат аммония.



Естественно предположить, что исходная соль – карбонат аммония. При реакции прореагировало 0,1 моль /0,2 г-экв./ нитрата кальция с 0,2 г-экв /7,8 г/ вещества "A". Эквивалентная масса "A" равна 39 и  $M = 39 \cdot x / 78$  или кратное 39 /.

Если "A" – карбонат аммония /  $M = 96$ , г-экв = 48 /, то его эквивалентная масса больше на 9 единиц / г-экв воды /, чем определенная выше, т.е. "A" – дегидратированный карбонат аммония – карбамат аммония  $\text{NH}_4\text{CONH}_2$  /  $M = 78$  /.

В водном растворе он постепенно гидролизуется до карбоната аммония:



#### Задача № 4

Так как "A" получается из УІ и УІІ, то "A" – это бинарное соединение, содержащее металлы УІ.

Эквивалент УІ определяется из данных по электролизу:

$$\vartheta = \frac{0,52 \cdot 96500}{2 \cdot 3600} = 6,97 \text{ / A} = 7,14, 21, 28 \text{ /}$$

металлы УІ — литий. С литием реагируют следующие простые газообразные вещества:  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{F}_2$ .

Оксид, хлорид и фторид не выделяют газ при действии воды. Значит, УІІ — это азот, т.к. нитрид лития не выделяет газ при растворении в избытке кислоты / в отличие от гидрида, пероксида и озонида /. Итак, "А" — нитрид лития  $\text{Li}_3\text{N}$

При действии воды на него получается  $\text{LiOH}$  (ІІ) и  $\text{NH}_3$  (ІІІ). Следовательно, ІІУ — это  $\text{H}_2$  / т.к. при взаимодействии ІІУ и  $\text{N}_2$  получится  $\text{NH}_3$  /. Вещество ІІІ — оксид лития  $\text{Li}_2\text{O}$ , что следует из стехиометрии реакции:  $2 \text{LiOH} = \text{III} + \text{H}_2\text{O}$

Вещество У — гидрид лития  $\text{LiH}$  — что видно из реакции  $\text{Li}_2\text{O}$  с  $\text{H}_2$ : при этом образуется  $\text{LiOH}$ , т.е. водород окисляется. Ни  $\text{Li}$  (+I) ни  $\text{O}$  (-2) не могут окислять водород.

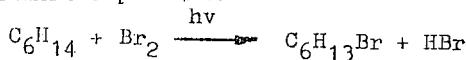
Следовательно, вещество У содержит водород в степени окисления -І, т.е. У — это гидрид лития  $\text{LiH}$ .

Помимо  $\text{NH}_3$ , азот и водород образуют соединения  $\text{N}_2\text{H}_4$  /гидразин/ и  $\text{NH}_3$  /азотистоводородная кислота/.

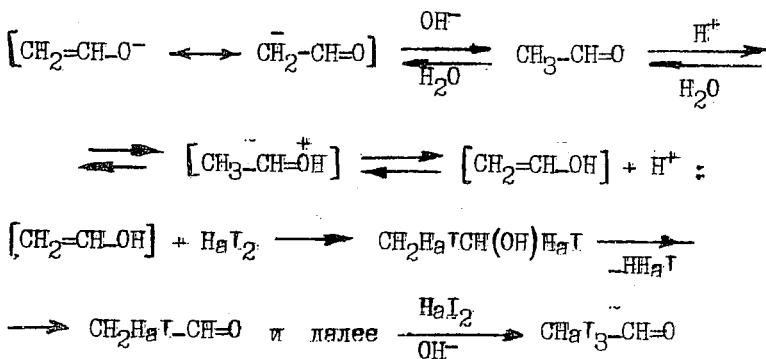
### Задача № 5

Свободнорадикальное бромирование алканов экзотермично, т.к. энергия образующихся связей С-Br и Н-Br больше, чем энергия разрыва связей С-Н и Br-Br.

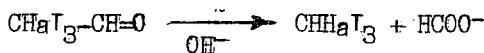
В случае иода /  $E_{\text{C}-\text{H}} + E_{\text{I}-\text{I}} < E_{\text{C}-\text{I}} + E_{\text{H}-\text{I}}$  / процесс эндотермичен; устойчивость иодидов меньше устойчивости алканов, и иодирование не происходит: иод ингибирует свободнорадикальные реакции.



В альдегидах и кетонах соседние с карбонильной группой связи С-Н активированы в результате электроноакцепторного влияния карбонильной группы. При действии кислот и оснований могут обратимо образовываться в незначительных количествах енолы, которые быстро и необратимо реагируют с галогенами / электрофильтное присоединение с последующим отщеплением галогеноводорода /:



При избытке галогена и высокой концентрации щёлочи может образоваться бромо- или иodoформ:

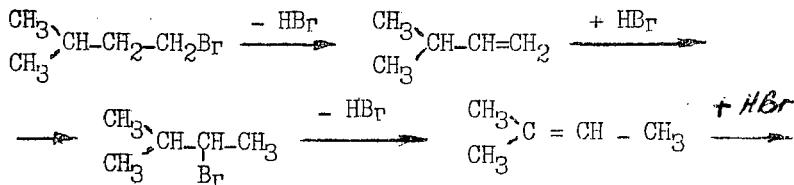


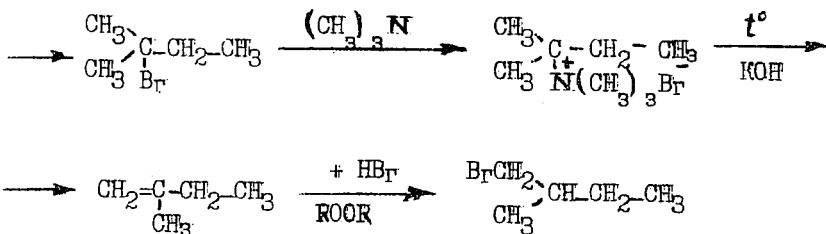
### Задача № 6.

Тот факт, что скорость реакции пропорциональна количеству добавляемой щёлочи, указывает на то, что гидролиз первичных галогенобутанов осуществляется при нуклеофильной атаке гидроксид-иона.

В концентрированной серной кислоте нуклеофильным агентом является вода. Её атака по атому углерода, несущему частичный положительный заряд, облегчается при возрастании этого заряда за счет протонирования атома фтора / атомы брома менее склонны к образованию водородных связей, протонируются хуже и скорость гидролиза не увеличивается под действием серной кислоты/.

Синтез изомерных бром-2-метилбутанов проводится по схеме:





Задача № 7

Состав железной окалины  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и свинцового сурика  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  являются постоянными и не зависят от способов получения.

Их физические свойства постоянны, отличаются от свойств смесей оксидов этих металлов того же количественного состава и, следовательно, более вероятно, что указанные вещества являются соединениями, а не смесями.

Это может быть установлено с помощью физических методов исследования структуры веществ / рентгенография, электронография /.

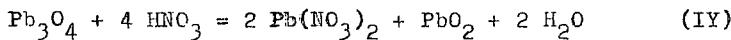
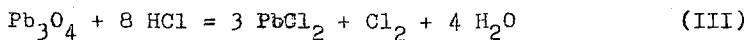
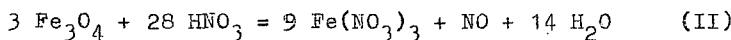
Учитывая, что оксид железа /III/ обладает слабовыраженными амфотерными свойствами, а у оксида свинца /IV/ преобладают кислотные свойства, соединения  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  могут рассматриваться как феррит /III/ железа /II/ -  $\text{Fe}(\text{FeO}_2)_2$  и ортоцлюмбат /IV/ свинца /II/ -  $\text{Pb}_2(\text{PbO}_4)$ .

### Задача № 8

Перевод: "Определите состав смеси  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  / в процентах по массе/, если известно, что с одним и тем же её количеством может прореагировать 0,24 моль хлороводорода в растворе или 0,2267 моль азотной кислоты / с выделением оксида азота //I//."

Пусть в смеси  $x$  моль  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $y$  моль  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , по уравнениям реакций :





с  $x$  моль  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  прореагирует  $8x$  моль HCl и  $28x/3$  моль  $\text{HNO}_3$ , а с  $y$  моль  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  прореагирует соответственно  $8y$  моль HCl и  $4y$  моль  $\text{HNO}_3$ . Решая алгебраическую систему уравнений:

$$\begin{cases} 8x + 8y = 0,24 \\ 28x/3 + 4y = 0,2267 \end{cases}$$

получаем, что в смеси содержалось

$x = 0,02$  моль  $\text{Fe}_3\text{O}_4 / 3,2$  г или 30,6% / и

$y = 0,01$  моль  $\text{Pb}_3\text{O}_4 / 7,25$  г или 69,4% /.