

МИНИСТЕРСТВО НАРОДНОГО ОБРАЗОВАНИЯ РСФСР

ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ

ХИМИЯ

II этап

1990 г.



ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ. ХИМИЯ. 1990 г.

IV этап  
IX класс

Задачи теоретического тура.

1. При сжигании смеси паров неизвестного углеводорода с азотом и избытком кислорода получено 1,52 л газообразных веществ. После охлаждения до комнатной температуры объем уменьшился до 848 мл, а после пропускания оставшегося газа через 18,2 мл 5%-ного раствора гидроксида натрия (плотность 1,1 г/см<sup>3</sup>) объем сократился еще до 400 мл. (Все объемы даны в пересчете на нормальные условия, давлением паров воды при 20° пренебречь.) Установите формулу углеводорода и вычислите массовые доли веществ в полученном растворе. (8 баллов)

2. При обработке олова концентрированной азотной кислотой при нагревании образуется белый осадок. При растворении меди в концентрированной азотной кислоте и последующем упаривании с концентрированной серной кислотой также выпадает белый осадок, причем жидкость над осадком бесцветна. Объясните описанные явления. Приведите уравнения соответствующих химических реакций. (6 баллов)

3. Предложите варианты пространственных структур молекул и ионов состава  $AX_2$  и  $AX_4$ . Известно, что связь А - Х полярна. Какие из структур соответствуют полярным молекулам, а какие - неполярным? Приведите примеры молекул и ионов для этих типов структур. (12 баллов)

4. При растворении вещества X в избытке раствора кислоты выделилось 11,2 л газа А. При растворении такого же количества вещества X в избытке раствора щелочи выделилось 11,2 л газа В. Плотности газов А и В различаются в 2,59 раза. Определите вещество X и его массу. (7 баллов)

5. Цех синтеза аммиака потребляет в час  $3 \cdot 10^5$  м<sup>3</sup> (н.у.) азотоводородной смеси. Объем смеси, циркулирующей в системе при постоянном давлении, составляет  $3 \cdot 10^4$  м<sup>3</sup> (н.у.). Объемная доля аммиака в смеси, входящей в колонну синтеза, составляет 4%, в выходящей - 16%. Определите массу аммиака, получаемого за один цикл синтеза, число таких циклов в сутки и суточную производительность цеха по аммиаку. (6 баллов)

## РЕСПУБЛИКАНСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ. ХИМИИ. 1990.

## IX класс

## Программированное задание

Фамилия и имя	Школа №	Город, поселок, село	Оценка

В программированном задании нужно обвести кружком буквы, которые по Вашему мнению соответствуют правильным ответам в каждом из 10 вопросов. Время для ответа не более 30 минут.

1. Какое из соединений содержит максимальное количество меди в процентах по массе ?

- А.  $\text{CuSO}_4$     Б.  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$     В.  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$     Г.  $\text{CuSiO}_3$   
 Д.  $\text{CuFeS}_2$     Е. Не знаю

2. Какой металл лучше использовать для получения водорода при взаимодействии с раствором серной кислоты ?

- А. медь    Б. кальций    В. свинец    Г. железо    Д. натрий  
 Е. Не знаю

3. Какова степень окисления азота в сульфате аммония ?

- А. -3    Б. 0    В. +3    Г. +4    Д. +5    Е. Не знаю

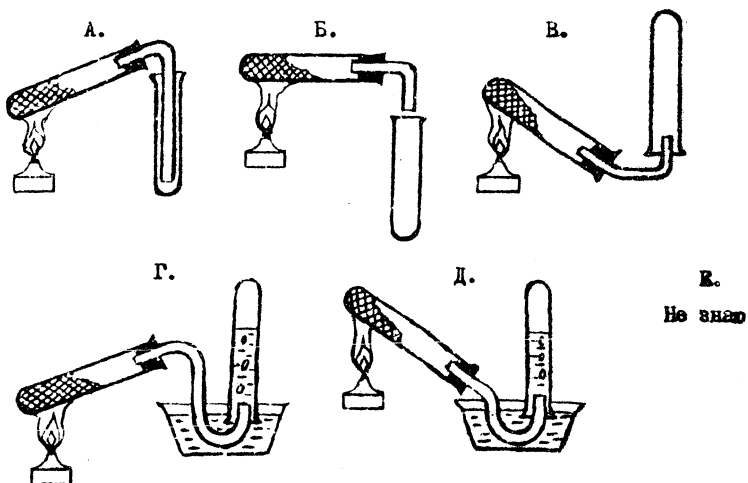
4. Какой, примерно, объем воздуха необходим для полного сгорания 3,4 г сероводорода ?

- А. 3,36 л    Б. 6,72 л    В. 16,8 л    Г. 26,9 л    Д. 33,6 л    Е. Не знаю

5. Во сколько, примерно, раз при  $100^\circ\text{C}$  плотность оксида серы (IV) выше плотности метана ?

- А. 2    Б. 3    В. 4    Г. 5    Д. 6    Е. Не знаю

6. Какой элемент восстанавливается при взаимодействии водного раствора сульфата калия с хлором ?  
 А. калий Б. сера В. водород Г. кислород Д. хлор Е. Не знаю
7. Сколько, примерно, литров углекислого газа /н.у./ выделится при реакции 18 г гидрокарбоната калия с 65 г 10%-ной серной кислоты ?  
 А. 1 л Б. 2 л В. 3 л Г. 4 л Д. 5 л Е. Не знаю
8. С какими веществами может реагировать соляная кислота ?  
 А. гидроксид цинка Б. раствор ортофосфорной кислоты В. медь  
 Г. углекислый газ Д. сульфат натрия Е. Не знаю
9. Сколько молей сульфата алюминия полностью прореагирует с 6 моль хлорида бария ?  
 А. 1 моль Б. 2 моль В. 3 моль Г. 4 моль Д. 5 моль Е. Не знаю
10. Каким из приборов, показанных на схемах, лучше воспользоваться для получения кислорода из перманганата калия ?



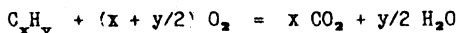
## ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ. ХИМИЯ 1990 г.

## IV этап

## IX класс

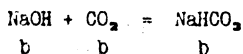
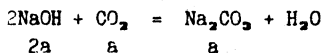
Решение задач теоретического тура.

Задача 1. Горение углеводорода описывается следующим уравнением:



При охлаждении сконденсировалось  $1,52 - 0,848 = 0,672$  л или  $0,03$  моль паров воды, содержащих  $y = 0,06$  моль атомов H, и при пропускании через раствор щелочи поглотилось  $0,848 - 0,400 = 0,448$  л или  $0,02$  моль  $CO_2$ , содержащих  $0,02$  моль атомов C. Следовательно, соотношение  $x:y = 2:6$  или  $1:3$ . Простейшая формула  $CH_3$ . В частице  $CH_3$  на внешнем электронном уровне атома углерода находятся 7 электронов. Для заполнения уровня частицы  $CH_3$ , по аналогии с атомами хлора, должны сдвинуться. Следовательно, молекулярная формула углеводорода  $C_2H_6$ .

Таким образом, было сожжено  $0,01$  моль  $C_2H_6$ , и полученные  $0,02$  моль  $CO_2$  реагировали с раствором щелочи массой  $18,2 \text{ см}^3 \times 1,1 \text{ г/см}^3 = 20 \text{ г}$ , содержащим  $20 \times 0,05/40 = 0,025$  моль NaOH. При этом в растворе протекают следующие реакции:



Пусть при этом образовалось  $a$  моль  $Na_2CO_3$  и  $b$  моль  $NaHCO_3$ .

Тогда  $a + b = 0,02$

$$2a + b = 0,025.$$

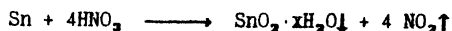
откуда  $a = 0,005$  и  $b = 0,015$ .

Следовательно, в растворе массой  $20 + 0,02 \times 44 = 20,88 \text{ г}$  содержится  $0,005 \times 106 = 0,53 \text{ г } Na_2CO_3$  и  $0,015 \times 84 = 1,26 \text{ г } NaHCO_3$ . Массовые доли растворенных веществ составляют:

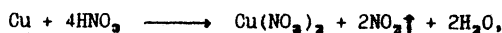
$$\omega_{NaHCO_3} = \frac{1,26}{20,88} = 0,060 = 6,0 \%$$

$$\omega_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{0,53}{20,88} = 0,025 = 2,5 \%$$

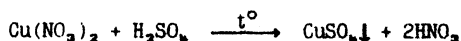
Задача 2. При обработке олова концентрированной азотной кислотой образуется нерастворимая оловянная кислота:



При растворении меди в концентрированной азотной кислоте образуется нитрат меди(II):



который при упаривании с концентрированной серной кислотой переходит в сульфат меди(II), плохо растворимый в концентрированной серной кислоте:



Синюю окраску имеют только гидратированные ионы меди(II), поэтому окраска раствора над сульфатом меди в концентрированной серной кислоте бесцветна.

Задача 3. Молекулы и ионы состава  $\text{AX}_3$  могут иметь 2 типа структуры:

1. Плоский треугольник с атомом А в центре, например:  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{BO}_3^{3-}$ . Везде валентность центрального атома соответствует номеру группы элемента в периодической системе. Молекулы с такой структурой неполярны (дипольный момент равен 0).

2. Тригональная бипирамида, например:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2^{2-}$ ,  $\text{ClO}_2^-$ . Везде валентность (координационное число) центрального атома ниже максимального для данного элемента в соответствии с его положением в периодической системе. Молекулы полярны (дипольный момент не равен 0).

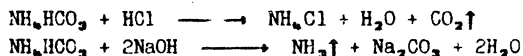
Молекулы состава  $\text{AX}_4$  могут также иметь два типа структуры:

1. Тетраэдр с атомом А в центре, например:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{OsO}_4$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{BF}_4^-$ . Везде валентность (координационное число) центрального атома соответствует номеру группы. Структура максимально симметрична. Молекулы неполярны.

2. Плоский квадрат с атомом А в центре, например:  $(\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4)^{2+}$ ,  $(\text{PtCl}_4)^{2-}$ . Для бинарных соединений этот тип структуры встречается сравнительно редко. Распространен в комплексных соединениях.

**Задача 4.** Можно предположить, что при растворении вещества X в растворе щелочи выделился аммиак (газ В). Тогда молекулярная масса газа А составляет  $17/2,59 = 6,56$  (такого газа не существует) или  $17 \times 2,59 = 44$  - это  $\text{CO}_2$ .

Так как объемы выделившихся газов одинаковы, то исходное вещество X - гидрокарбонат аммония. Реакции растворения:



Гидрокарбоната аммония было взято  $11,2/22,4 = 0,5$  моль, или  $79 \times 0,5 = 39,5$  г.

**Задача 5.** Синтез аммиака в промышленности осуществляется следующим образом. Азотоводородную смесь при определенной температуре и давлении пропускают через колонну с катализатором, часть образовавшегося аммиака отделяют, добавляют азотоводородную смесь до первоначального давления, и полученную смесь веществ вновь пропускают через колонну.

Из уравнения реакции  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$  видно, что объем образующегося аммиака в 2 раза меньше, чем объем азотоводородной смеси, из которой он производится. Следовательно, производительность цеха по аммиаку в сутки составляет  $3 \cdot 10^5 \text{ м}^3/\text{ч} \cdot 24 \text{ ч} = 3,6 \cdot 10^6 \text{ м}^3/\text{сут}$  или

$$\frac{3,6 \cdot 10^6 \text{ м}^3/\text{сут} \cdot 17 \text{ кг/моль}}{22,4 \text{ м}^3/\text{кмоль} \cdot 10^3} = 2732 \text{ т/сут}$$

Пусть за один цикл образуется  $x \text{ м}^3$  аммиака (здесь и далее величины даны в пересчете на н.у.), тогда

$$0,16 \cdot (3 \cdot 10^4 - x) - 0,04 \cdot 3 \cdot 10^4 = x$$

откуда  $x = 3103 \text{ м}^3$ , а масса аммиака, произведенного за цикл, составит

$$\frac{3103 \text{ м}^3 \times 17 \text{ кг/кмоль}}{22,4 \text{ м}^3/\text{кмоль}} = 2355 \text{ кг.}$$

Число циклов за сутки  $n = 2732 \cdot 10^3 \text{ кг} / 2355 \text{ кг} = 1160$  циклов.



## ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ. ХИМИЯ. 1990 г.

## IV этап

## IX класс

Задание экспериментального тура.

Одним из методов количественного анализа смесей является бумажная осадочная хроматография, основанная на химических реакциях взаимодействия разделяемых веществ с осадителем, предварительно нанесенным на бумагу; различие в растворимости образующихся малорастворимых осадков обуславливает их разделение.

Вам выданы фильтровальная бумага, пропитанная раствором соды и высушенная, а также пронумерованные пробирки, в которых находятся растворы смесей хлоридов железа (III) и меди (II) с массовым соотношением веществ 1:1, 1:2, 1:4 и 1:6. Используя метод осадительной хроматографии, определите, какой раствор находится в каждой из пробирок.

Исследование проведите по следующему плану:

1. Капилляром нанесите пробу одного из растворов на фильтровальную бумагу, содержащую осадитель. Для этого опустите капилляр в раствор, а затем прикоснитесь им к поверхности бумаги (капилляр держите вертикально). Раствор из капилляра должен проходить на бумагу до тех пор, пока не образуется пятно диаметром 5 мм.

2. Промойте полученное пятно дистиллированной водой. Для этого опустите в воду чистый капилляр и дотроньтесь им до середины полученного ранее пятна. Вода должна образовать круг диаметром не менее 1,3 см.

3. После того, как научитесь получать четкие хроматограммы с воспроизводимыми результатами, проведите с каждым из приложенных растворов серию из 3 - 4 анализов. Наклейте полученные хроматограммы в тетрадь.

4. Подсчитайте соотношения площадей пятен на каждой хроматограмме и определите средние значения для каждой серии анализов.

5. Сделайте необходимые выводы и объясните полученный результат. Напишите уравнения реакций.

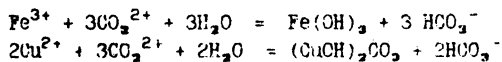
ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ. ХИМИЯ. 1990 г.

IV этап

IX класс

Решение задания экспериментального тура.

При контакте растворов хлоридов железа(III) и меди(II) с бумагой, пропитанной содой, происходит образование гидроксида железа(III) и основного карбоната меди(II):



Произведение растворимости гидроксида железа(III) существенно ниже, поэтому вначале образуется гидроксид железа (бурое пятно). Хлорид меди(II) выносится потоком воды за пределы этого пятна и осажается в виде голубого кольца. Соотношение площадей соответствующих пятен зависит от соотношения концентраций веществ в исходном растворе.

## ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ. ХИМИЯ. 1990 г.

## IV этап

## X класс

Задачи теоретического тура.

1. Энергия образования хлороводорода равна 92,3 кДж/моль. Вычислите возможную максимальную температуру и давление в замкнутом изолированном сосуде при взрыве эквимолекулярной смеси хлора с водородом, находящейся при нормальных условиях (считать, что газы ведут себя как идеальные; теплоемкость двухатомных газов при постоянном объеме принять равной 37,6 Дж/моль и не зависящей от температуры). Мотивируйте свой ответ. (5 баллов)

2. Как сообщают газеты, в центральной части Алжира есть озеро, заполненное ...чернилами. Как оно появилось, если на дне озера не обнаружено никаких красящих веществ, а вода обеих рек, впадающих в озеро, практически бесцветна?

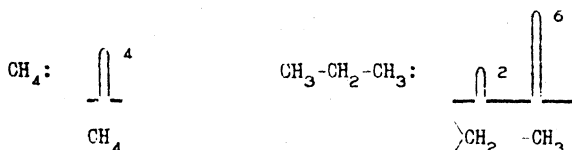
Попытайтесь дать правдоподобное объяснение этому природному феномену, известному в течение столетий. Как можно воспроизвести это явление в лабораторных условиях? (6 баллов)

3. Через 1 л смеси аммиака с кислородом пропущен кратковременный электрический разряд. Аммиак сгорел. Продукты реакции пропущены через 100 мл воды. Объем оставшегося после этого газа составил 0,2 л (объемы всех газов измерены при одинаковых условиях; возможностью взаимодействия продуктов сгорания с исходными газами пренебречь).

Вычислите объемную долю аммиака в смеси (в процентах). (7 баллов)

4. Предложите схему получения циклогексадиена-1,3 из бензола. (9 баллов)

5. Известным методом исследования химической структуры органических соединений является ядерный магнитный резонанс (ЯМР) на протонах (ядрах водорода). Оказывается, то атомы водорода, связанные с различными атомами углерода, то есть имеющими различия хотя бы в одной из остальных химических связей, дают сигнал ЯМР на различной частоте (так называемый химический сдвиг). Интенсивность каждого сигнала пропорциональна количеству атомов водорода данного типа в молекуле исследуемого органического вещества. Известно, что химический сдвиг сигнала ЯМР возрастает в ряду:  $\text{CH}_4 < \text{C}-\text{CH}_3 < \text{C}-\text{CH}_2-\text{C} < =\text{CH} < =\text{CH}_2 < =\text{C} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ | \\ \text{R} \end{smallmatrix} < \text{C}_6\text{H}_6$ . Условились, что на спектрах химический сдвиг возрастает справа налево. Например:



Сколько сигналов и какой интенсивности увидит экспериментатор в спектре каждого из изомеров соединения  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ?

## РЕСПУБЛИКАНСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ ХИМИИ. 1990.

## X класс

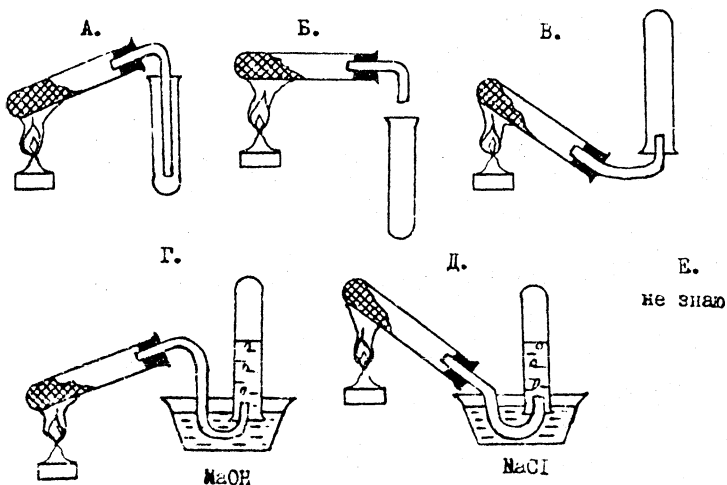
## Программированное задание

Фамилия и имя	Школа №	Город, поселок, село	Оценка

В программированном задании нужно обвести кружком буквы, которые по Вашему мнению соответствуют правильным ответам в каждом из 10 вопросов. Время для ответа не более 30 минут.

- Какое из соединений содержит максимальное количество калия в процентах по массе ?  
 А. сульфат калия    В. нитрат калия    Б. ортофосфат калия  
 Г. карбонат калия    Д. хлорид калия    Е. не знаю
- С какими из соединений будет реагировать оксид кремния при нагревании ?  
 А.  $P_2O_5$     Б.  $H_2O$     В.  $H_2SO_4$     Г. KOH    Д.  $CO_2$     Е. не знаю
- Сколько, примерно, литров углекислого газа /н.у./ выделится при реакции 18 г гидрокарбоната калия с 65 г 10%-й серной кислоты ?  
 А. 1 л    Б. 2 л    В. 3 л    Г. 4 л    Д. 5 л    Е. не знаю
- Какой металл лучше использовать для получения водорода при взаимодействии с раствором серной кислоты ?  
 А. медь    Б. кальций    В. свинец    Г. железо    Д. натрий    Е. не знаю
- Какой объем воздуха, примерно, необходим для полного сгорания 3,4 г сероводорода ?  
 А. 3,4 л    Б. 6,7 л    В. 16,8 л    Г. 26,9 л    Д. 33,6 л    Е. не знаю

6. Моль какого вещества в одном литре воды будет давать максимальное количество ионов в растворе ?  
А. хлорид алюминия    Б. бромид магния    В. нитрат натрия  
Г. гидрокарбонат бария    Д. ортофосфат железа(III)    Е. не знаю
7. Сколько молей сульфата алюминия полностью прореагирует с 6 моль хлорида бария ?  
А. 1 моль    Б. 2 моль    В. 3 моль    Г. 4 моль    Д. 5 моль    Е. не знаю
8. Какой элемент окисляется при горении черного пороха ?  
А. калий    Б. азот    В. кислород    Г. сера    Д. углерод    Е. не знаю
9. Изменится ли равновесие системы при синтезе аммиака из азота и водорода при понижении давления и в какую сторону ?  
А.  $\leftarrow$  влево    Б. не изменится    В.  $\rightarrow$  вправо    Е. не знаю
10. Каким из приборов, показанных на схемах, лучше воспользоваться для получения углекислого газа при разложении малахита ?



## ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ. ХИМИЯ. 1990 г.

## IV этап

## X класс

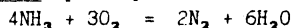
Решение задач теоретического тура.

Задача 1. Вся теплота реакции  $1/2 \text{H}_2 + 1/2 \text{Cl}_2 = \text{HCl} + 92,3 \text{ кДж/моль}$  расходуется на нагревание 1 моль  $\text{HCl}$ .  $Q = C_v \cdot \Delta T$ , откуда  $\Delta T = Q/C_v = 92300/37,6 = 2455^\circ$ . Давление в момент окончания взрыва может быть вычислена по уравнению газового состояния  $pV = nRT$  или с использованием мольного объема газа: если 1 моль газа при 273К и давлении 1 атм занимает объем 22,4 л, то при  $T = 273 + 1455 = 2728\text{К}$  он будет занимать объем, равный  $22,4 \cdot 2728/273 = 223,8 \text{ л}$ . Следовательно, давление в момент окончания взрыва должно стать равным  $223,8/22,4 = 10 \text{ атм}$ .

Задача 2. Классические чернила получали при взаимодействии растворов солей железа с органическими соединениями – фенолами, кислотами и пр. Одна из рек протекает через места, богатые железными рудами и содержит заметное количество соединений железа; вторая протекает через болотистые или богатые гниющей растительностью места и содержит заметные количества гумусовых кислот, имеющих спиртовые, карбоксильные и фенольные группы. При слиянии вод этих рек образуются комплексные соединения железа, имеющие интенсивную окраску.

В лаборатории достаточно взять раствор соли железа(III) и добавить к нему раствор фенола или ароматической оксикислоты (салициловой, галловой и пр).

Задача 3. При сгорании аммиака образуется азот:



Оставшийся газ может представлять собой или смесь азота с избытком кислорода, либо чистый азот, так как аммиака должен полностью раствориться в воде. Если в исходной газовой смеси было  $x$  л аммиака и  $y$  л кислорода ( $x + y = 1$ ), то при реакции с избытком кислорода прореагирует  $3x/4$  л кислорода и образуется  $x/2$  л азота. Объем газа после реакции составит  $(y - 3x/4 + x/2) = (y - x/4) \text{ л}$ . Решение системы уравнений

$$x + y = 1$$

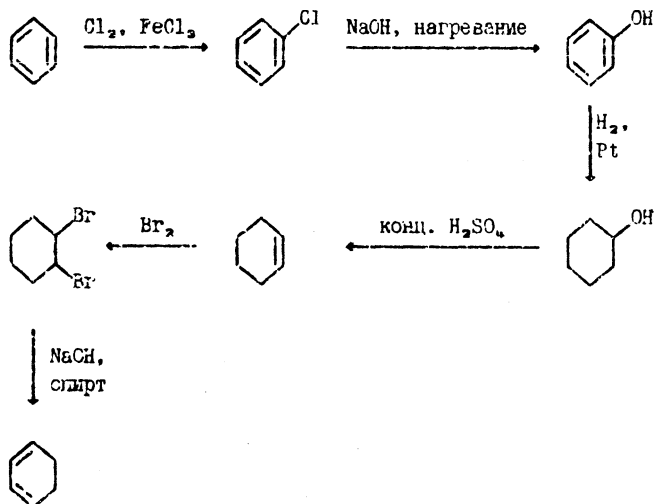
$$y - x/4 = 0,2$$

дает  $x = 0,64$  и  $y = 0,36$ , то есть аммиака в смеси значительно больше, чем кислорода, что противоречит предположке о составе смеси. Если в из-

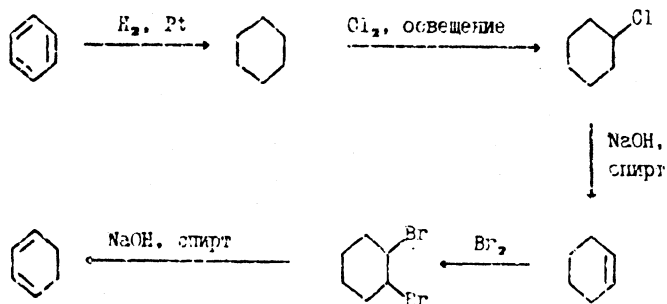
бытке был аммиак, то 0,2 л азота было получено при реакции 0,4 л аммиака с 0,3 л кислорода. а остальные  $1 - 0,7 = 0,3$  л аммиака поглотились водой, то есть исходная смесь содержала 0,7 л или 70% аммиака по объему.

Задача 4. Возможно несколько путей синтеза, например:

Путь 1:



или путь 2:

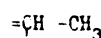
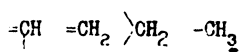
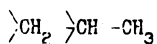
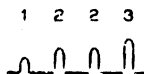
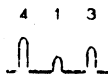
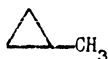


и т.д.



Прямое гидрирование бензола до циклогексана-1,3 невозможно, так как бензол гидрируется труднее, чем продукты его частичного гидрирования. Дегидрирование циклогексана (и циклогексена) в циклогексадиен-1,3 также невыгодно, так как процесс идет с преимущественным образованием более устойчивого бензола.

Задача 5. Соединение  $C_4H_8$  имеет 6 различных изомеров:



ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ. ХИМИЯ. 1990 г.

IV этап

X класс

Задание экспериментального тура.

Раньше гидроксид натрия получали реакцией раствора соды с избытком гидроксида кальция. На чем основан этот процесс и от чего зависит практический выход гидроксида натрия? Используя выданные Вам реактивы, осуществите этот процесс экспериментально. Определите выход щелочи, используя раствор соляной кислоты известной концентрации и два индикатора – метилоранж и фенолфталеин.

## ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ. ХИМИЯ. 1990 г.

## IV ЭТАП

## X КЛАСС

Решение задания экспериментального тура.

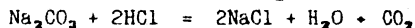
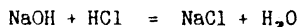
Процесс описывается следующим уравнением:



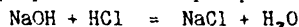
и основан на том, что образующийся карбонат кальция значительно менее растворим, чем гидроксид кальция. Реакция гетерогенная и протекает не до конца. Выход гидроксида натрия зависит от степени адсорбции солей на твердой фазе, продолжительности кипячения и степени измельчения гидроксида кальция.

После окончания реакции в растворе находится смесь  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaOH}$ . Для их раздельного определения необходимо провести титрование раствора с двумя различными индикаторами - метилоранжем и фенолфталеином.

При титровании с метилоранжем фиксируется полнота протекания следующих реакций:



При титровании с фенолфталеином щелочь реагирует полностью, а карбонат превращается в гидрокарбонат, не изменяющий окраски индикатора:



Если на эти титрования пошло соответственно  $V_1$  и  $V_2$  мл раствора кислоты, то

$$C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot C_{\text{HCl}}}{C_{\text{аликв}}}$$

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{(V_1 - 2(V_1 - V_2)) \cdot C_{\text{HCl}}}{C_{\text{аликв}}}$$

где  $C_{\text{аликв}}$  - объем раствора, взятый для титрования.

Выход гидроксида натрия:

$$\omega = \frac{2C_{\text{NaOH}}}{2C_{\text{NaOH}} + C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}$$

**Методика эксперимента.** Выданную навеску соды ( $\approx 7$  г) растворить в 50 мл воды в круглодонной колбе объемом не менее 100 мл, добавить 6 г  $\text{Ca(OH)}_2$  и кипятыльники для более равномерного кипения смеси. Дальнейшую работу по получению щелочи проводить в защитных очках. Закрепить колбу в штативе над асбестовой сеткой. Вставить в горло колбы воронку и кипятить в течение 1 часа, добавляя воду по мере выкипания. Затем смесь охладить, осадок отфильтровать.

**Внимание!** В процессе нагревания реакционную смесь иногда "бросает". в связи с этим необходимо использовать кипятыльники, а также закрывать горло колбы воронкой для предотвращения выброса реакционной смеси.

Для определения выхода гидроксида натрия с использованием выданного раствора соляной кислоты (0,3 М) необходимо, в первую очередь, оценить объем аликвоты (раствора для титрования), исходя из ориентировочной концентрации веществ в растворе и имеющегося оборудования. Раствор  $\approx 7$  г соды в 50 мл воды имеет концентрацию порядка 1,4 моль/л. Предпочтительно, чтобы концентрации титруемого раствора и титранта были сопоставимы. Следовательно, полученный раствор целесообразно разбавить приблизительно в 5 раз. Для этого необходимо отобрать пипеткой пробу раствора (из оценочного расчета 10 мл на каждые 50 мл объема мерной колбы) и довести раствор до метки дистиллированной водой.

Для титрования взять 10 мл раствора из мерной колбы, перенести в коническую колбу на 100 мл, добавить 1 каплю раствора индикатора и титровать кислотой до перехода окраски раствора в красную (для метилоранжа) или бесцветную (для фенолфталеина).

Каждое титрование необходимо проводить 2 - 3 раза.

На основании полученных результатов рассчитать выход гидроксида натрия.

## ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ. ХИМИЯ. 1990 г.

IV этап  
XI классЗадачи теоретического тура.

1. Энергия образования связей C1-C1, C-C1, H-C1, C-H при стандартных условиях составляют 239, 310, 431 и 402 кДж/моль связей соответственно. Оцените возможные максимальные значения температуры и давления при взрыве эквимольной смеси метана с хлором в теплоизолированном сосуде, предполагая, что: а) хлор полностью вступил в реакцию, б) газы ведут себя как идеальные, в) теплоемкости при постоянном давлении не зависят от температуры и для идеальных двухатомных газов равны 38 Дж/моль, для метана 44, для хлорметана 49, для дихлорметана 59,5, для трихлорметана 74, для тетрахлорметана 92 Дж/моль, г) потерями тепла на нагревание сосуда можно пренебречь. (12 баллов)

2. Учащийся получал анилин восстановлением нитробензола. В результате эксперимента он получил желтоватую жидкость, при исследовании свойств которой он установил следующее: а) маслянистые капли жидкости постепенно исчезают при добавлении большого объема 3%-ного раствора гидроксида калия, б) при добавлении жидкости к 20-ной серной кислоте выпадает белый осадок, в) при добавлении жидкости к концентрированной азотной кислоте на стенках пробирки появляется окрашенное вещество, г) при добавлении к эмульсии жидкости в воде небольшого количества бромной воды окраска исчезает и раствор становится прозрачным, д) при встряхивании жидкости с разбавленным водным раствором перманганата калия окраска постепенно меняется и появляется темный осадок, е) при добавлении водного раствора хлорида железа(III) появляется бурая окраска. На основании проведенных опытов учащийся усомнился в том, что ему удалось получить анилин. Он попросил образец анилина и повторил с ним те же опыты.

Удалось ли учащемуся получить анилин и какие явления он наблюдал при исследовании образца сравнения? Дайте мотивированный ответ. (14 баллов)

3. В результате электролиза 120 мл раствора нитрата меди (массовая доля соли 25,6%, плотность раствора 1,25 г/см<sup>3</sup>), проведенного с использованием угольных электродов, на аноде выделилось 3,36 л газа (нормальные условия). По окончании электролиза электроды оставлены в растворе на несколько часов до прекращения изменения их массы. Вычислите массовые доли веществ, содержащихся в образовавшемся растворе. (Восстановлением анионов на катоде пренебречь.) (14 баллов)

4. Газообразные продукты полного сгорания смеси этанола с анилином в избытке кислорода пропущены через 22,7 мл раствора гидроксида калия (массовая доля щелочи 33,6%, плотность раствора 1,32 г/см<sup>3</sup>). При этом щелочь полностью прореагировала, и в образовавшемся растворе массовая доля средней соли равна массовой доле кислой соли. Газ, оставшийся не поглощенный щелочью, занимает объем 1120 мл, и после пропускания над раскаленной медью его объем уменьшается в 5 раз (объемы даны в пересчете на нормальные условия). Вычислите состав исходной смеси органических веществ (в граммах). (13 баллов)

5. Смесь двух газов в отношении 2:1 по объему имеет плотность по воздуху 0,115 и может полностью прореагировать с избытком кислорода в присутствии платины. Исходную смесь нагрели в присутствии платины.

Определите равновесный состав полученной смеси. (8 баллов)

## РЕСПУБЛИКАНСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ. ХИМИЯ. 1990.

## XI класс

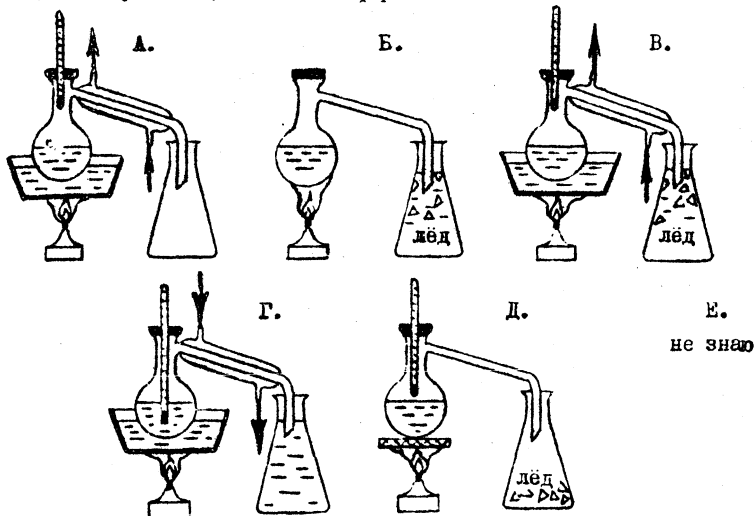
## Программированное задание

Фамилия и имя	Школа №	Город, поселок, село	Оценка

В программированном задании нужно обвести кружком буквы, которые по Вашему мнению соответствуют правильным ответам в каждом из 10 вопросов. Время для ответа не более 30 минут.

1. Какое из соединений содержит максимальное количество азота в процентах по массе ?  
 А. концентрированная аммиачная вода      Б. нитрат аммония  
 В. нитрид натрия      Г. нитрит лития      Д. карбамид      Е. не знаю
2. Какой из углеводородов с нормальной цепью будет иметь самую высокую температуру кипения ?  
 А. бутан      Б. пропан      В. гептан      Г. пентан      Д. гексан  
 Е. не знаю
3. Сколько, примерно, литров углекислого газа /н.у./ выделится при реакции 18 г гидрокарбоната калия с 65 г 10%-й серной кислоты ?  
 А. 1 л      Б. 2 л      В. 3 л      Г. 4 л      Д. 5 л      Е. не знаю
4. Сколько молей перманганата калия необходимо для окисления 3 моль этилена в водном растворе ?  
 А. 1 моль      Б. 2 моль      В. 3 моль      Г. 4 моль      Д. 5 моль      Е. не знаю
5. Какая кислота является самой сильной в водном растворе ?  
 А. аминоуксусная      Б. бромуксусная      В. пропионовая  
 Г. уксусная      Д. дихлоруксусная      Е. не знаю

6. Какой элемент восстанавливается при взаимодействии водного раствора сульфата калия с хлором ?  
 А. калий Б. сера В. водород Г. кислород Д. хлор Е. не знаю
7. Сколько кг уксусного альдегида можно получить по реакции Кучерова из 2,5 м<sup>3</sup> /н.у./ ацетилена, если выход составляет 80% ?  
 А. 1 кг Б. 2 кг В. 3 кг Г. 4 кг Д. 5 кг Е. не знаю
8. Сколько структурных изомеров может существовать у соединения состава  $C_3H_9N$  ? Напишите их формулы строения и названия.  
 А. 1 Б. 2 В. 3 Г. 4 Д. 5 Е. не знаю
9. Сколько, примерно, литров воздуха /н.у./ необходимо для полного сгорания 1 литра бутана ?  
 А. 6,5 л Б. 13,0 л В. 19,5 л Г. 32,5 л Д. 65 л Е. не знаю
10. Каким из приборов, показанных на схемах, лучше воспользоваться для получения диэтилового эфира из этанола ?

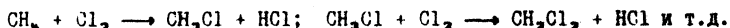




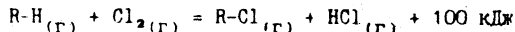
## ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ. ХИМИЯ. 1990 г.

IV ЭТАП  
XI КЛАССРешение задач теоретического тура.

Задача 1. При взрыве смеси метана с хлором образуется смесь хлорпроизводных метана (атомы хлора при радикальном процессе могут разрывать связи C-H как в исходном метане, так и в продуктах хлорирования):

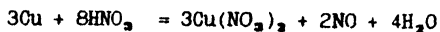


На разрыв связей C-H и Cl-Cl затрачивается  $239 + 402 = 641$  кДж на моль каждого из газов. При образовании связей H-Cl и C-Cl выделяется  $431 + 310 = 741$  кДж/моль. Тепловой эффект реакции замещения составляет  $741 - 641 = 100$  кДж на моль каждого из реагирующих соединений. При отсутствии теплообмена вся теплота расходуется на нагревание продуктов реакции:  $Q = C_p \cdot \Delta T$ . Максимальная температура будет достигнута при минимальных теплоемкостях. В ряду  $\text{CH}_3\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{CHCl}_3 - \text{CCl}_4$  при введении каждого следующего атома хлора теплоемкость возрастает на величину от 10 до 18 Дж/моль, которая существенно больше, чем при переходе от  $\text{CH}_4$  к  $\text{CH}_3\text{Cl}$  (5 Дж/моль). Поэтому образование полихлорпроизводных будет увеличивать теплоемкость в целом, несмотря на то, что часть метана (или  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ) не вступит в реакцию. Из возможных сочетаний продуктов реакций минимальной теплоемкостью будет обладать смесь  $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$ . На нагревание смеси 1 моль  $\text{CH}_3\text{Cl}$  и 1 моль  $\text{HCl}$  на  $1^\circ$  будет затрачено  $38 + 49 = 87$  Дж. За счет тепла, выделяющегося при реакции



при взрыве температура возрастет не более, чем на  $100 \text{ кДж} / 87 \text{ Дж/град}$ , т.е. на  $1149^\circ$ . Давление в замкнутом сосуде (при постоянном объеме) может быть рассчитано по уравнению газового состояния  $pV = nRT$  или с использованием объединенного уравнения Менделеева-Клапейрона:

$$p = nRT/V = 2 \cdot 0,082 \cdot (1149 + 273) / 44,8 = 5,2 \text{ атм.}$$

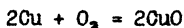
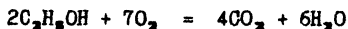


На электроде осело 0,2 моль меди; в растворе содержится 0,4 моль кислоты, способной растворить 0,15 моль или 9,6 г меди с образованием 0,15 моль или 28,2 г нитрата меди ( $M = 188$ ) и выделением 0,1 моль или 3 г NO ( $M = 30$ ). Массовая доля нитрата меди в получившемся растворе будет составлять

$$\omega = \frac{28,2}{132,2 + 9,6 - 3} = 0,203 \text{ или } 20,3\%,$$

а массовая доля воды  $100 - 20,3 = 79,7\%$

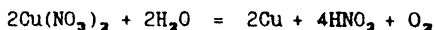
Задача 4. В задаче описаны следующие процессы;



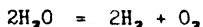
Объем образовавшегося азота  $1120/5 = 224$  мл, что соответствует  $224/22400 = 0,01$  моль  $\text{N}_2$ , полученных из 0,02 моль анилина ( $M = 93$ ). В смеси было  $93 \cdot 0,02 = 1,86$  г анилина. При его сгорании образовалось  $0,02 \cdot 6 = 0,12$  моль  $\text{CO}_2$ . Положим, что в исходной смеси содержалось  $x$  моль этанола ( $M = 46$ ). Тогда из него получено  $2x$  моль  $\text{CO}_2$ , а всего образовалось  $(2x + 0,12)$  моль  $\text{CO}_2$ . Из этого количества  $a$  моль прореагировало с  $a$  моль  $\text{KOH}$  и дало  $a$  моль  $\text{KHC}\text{O}_3$  ( $M = 100$ ) или  $100a$  г. Оставшаяся часть  $b$  прореагировала с  $2b$  моль  $\text{KOH}$  и дала  $b$  моль или  $138b$  г  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ( $M = 138$ ). По условию  $100a = 138b$ , или  $a = 1,38b$ . Общее количество  $\text{CO}_2$ , составляющее  $2x + 0,12 = a + b = 2,38b$  моль, вступило в реакцию с  $a + 2b = 3,38b$  моль  $\text{KOH}$  ( $M = 56$ ). Взято  $22,7 \cdot 1,32 = 30$  г раствора  $\text{KOH}$ , содержащего  $30 \cdot 0,036/56 = 0,18$  моль  $\text{KOH}$ , то есть  $3,38b = 0,18$  откуда  $x = (2,38b - 0,12)/2$ ;  $b = 0,053$  и  $x = 0,003$ . Итак, в смеси содержалось 0,003 моль или  $46 \cdot 0,003 = 0,14$  г этанола.

**Задача 2.** По всей вероятности, у нас не удалось получить анилин, так как образец сравнения будет давать те же результаты: а) анилин — слабое основание и мало растворим в воде, но в большом количестве разбавленного раствора щелочи он будет растворяться, как и в большом количестве воды; б) сульфат фениллония относительно мало растворим в воде в отличие от хлорида; поэтому при действии серной кислоты выпадает осадок; в) азотная кислота не только нитрует анилин, но и окисляет его с образованием окрашенных соединений; образующаяся частично соль нитрофениллония нерастворима в концентрированной азотной кислоте; г) бромирование анилина протекает через стадии образования моно- и диброманилинов, растворимых в образующейся бромоводородной кислоте; поэтому при недостатке брома не происходит образование осадка триброманилина, хотя раствор обесцвечивается; д) анилин легко окисляется раствором перманганата, который в нейтральной среде восстанавливается до нерастворимого в воде черно-коричневого гидратированного оксида марганца(IV); е) хотя анилин и слабое основание, но он смещает равновесие гидролиза солей железа(III), вызывая образование основных солей. Вместе с тем использованные реакции и условия их проведения нехарактерны для анилина, и их выбор следует признать неудачным.

**Задача 3.** Электролиз раствора нитрата меди протекает по уравнению:



Если нитрат меди подвергнется полному разложению, то при продолжении электролиза раствора азотной кислоты пойдет разложение воды:



Масса исходного раствора составляла  $120 \cdot 1,25 = 150$  г, и он содержал  $150 \cdot 0,256/188 = 0,2$  моль  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ . На аноде выделилось  $3,36 \text{ л} / 22,4 = 0,15$  моль кислорода. При полном разложении соли меди выделится 0,1 моль  $\text{O}_2$ , следовательно, еще 0,05 моль  $\text{O}_2$  образовалось благодаря разложению 0,1 моль воды (1,8 г). В растворе образовалось 0,4 моль азотной кислоты ( $M = 63$ ) или 25,2 г. Масса раствора составляет:

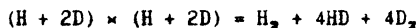
$$150 - 0,2 \cdot 64 (\text{Cu}) - 0,1 \cdot 2 (\text{H}_2) - 0,15 \cdot 32 (\text{O}_2) = 132,2 \text{ г}$$

Массовая доля кислоты  $25/132,2 \approx 0,19$  или 19%, то есть получилась достаточно разбавленная азотная кислота, в которой будет растворяться медь, выделившаяся на катоде:

Задача 5. Из плотности по воздуху следует, что средняя молекулярная масса исходной газовой смеси составляет  $0,115 \cdot 29 = 3,33$ . Очевидно, что один из компонентов водород ( $M = 2$ ), а второй имеет  $M = 4$  — гелий или дейтерий. Так как смесь может полностью прореагировать с кислородом, то это дейтерий.

Исходная смесь содержит  $D_2$  и  $H_2$  в соотношении 2:1. При нагревании этой смеси в присутствии платины будет образовываться HD, причем в равновесном состоянии атомы в молекулах  $H_2$ , HD и  $D_2$  будут распределяться статистически.

В системе на один атом H приходится два атома D. При формальном анализе статистического распределения в системе получаем:



Таким образом, состав равновесной смеси  $H_2 : HD : D_2 = 1 : 4 : 4$ .  
Возможны и другие пути получения того же результата.

## ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ. ХИМИЯ. 1990 г.

IV этап

XI класс

Задание экспериментального тура.

Вам выданы два раствора. Первый раствор содержит  $\text{KIO}_3$ , а второй - сульфит натрия, серную кислоту и крахмал. Объясните явления, наблюдаемые при сливании этих растворов. Экспериментально изучите зависимость скорости (продолжительности) реакции от концентрации растворов.

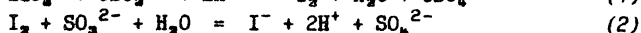
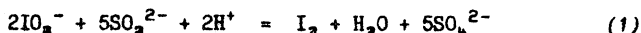
## ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ. ХИМИЯ. 1990 г.

## IV этап

## XI класс

Решение задания экспериментального тура.

Схему процесса можно упрощенно представить двумя уравнениями:



В течение некоторого времени после сливания раствор остается бесцветным, затем наблюдается его резкое посинение по всему объему.

Это связано с тем, что реакция (2) идет быстрее реакции (1), поэтому выделяющийся по реакции (1) иод "не успевает" окрасить крахмал. Но как только весь сульфит-ион окислится до сульфат-иона, выделяющийся иод окрасит крахмал по всему объему раствора.

Для изучения зависимости скорости реакции от концентрации  $\text{KIO}_3$  необходимо из выданного раствора приготовить 3 - 5 разбавленных растворов с концентрацией в 1,5 - 4 раза меньше исходной. Затем к раствору  $\text{KIO}_3$  объемом 10 мл необходимо прибавить равный объем раствора сульфита натрия и интенсивно перемешать, одновременно начиная отсчет времени по секундомеру. После проведения аналогичных экспериментов со всеми приготовленными растворами  $\text{KIO}_3$  необходимо построить зависимость времени окончания реакции (посинения раствора) от концентрации  $\text{KIO}_3$ .

Аналогичную серию экспериментов провести с раствором сульфита натрия.



