

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

Р Е Ш Е Н И Я
ЗАДАНИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ТУРА
XII ВСЕСОЮЗНОЙ ОЛИМПИАДЫ ШКОЛЬНИКОВ
ПО ХИМИИ

13 апреля 1979 г.

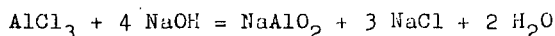
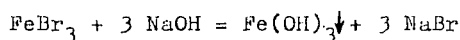
г. КИШИНЕВ

8 КЛАСС

Задача № I

I. Выделение бромиды железа /Ш/:

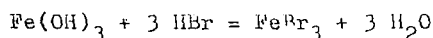
а/ раствор смеси обрабатываем избытком щелочи:



б/ отфильтровываем гидроксид железа.

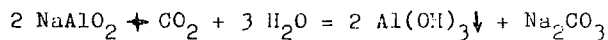
в/ на гидроксид железа действуем бромоводородной кислотой.

Получаем исходный бромид:

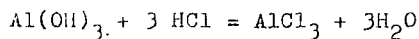


II. Выделение хлорида алюминия:

а/ фильтрат, полученный в результате обработки раствора исходной смеси щелочью / NaAlO_2 , NaCl , NaF /, обрабатываем углекислым газом / $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ /

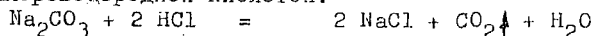


б/ отфильтровываем гидроксид алюминия. На гидроксид алюминия действуем хлороводородной кислотой и получаем исходный хлорид алюминия:

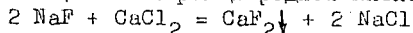


III. Выделение фторида натрия:

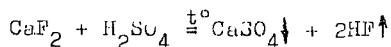
а/ фильтрат / Na_2CO_3 , NaF , NaCl , NaBr / обрабатываем хлороводородной кислотой:



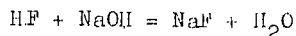
б/ добавляем хлорид кальция, полученный из карбоната кальция и хлороводородной кислоты



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, находящийся 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 I. 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 :

$$\frac{100}{100 - X} = \frac{s_k}{s_b + X}, \text{ откуда } X = \frac{100 / (s_k - s_b)}{s_k + 100}$$

Значит

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

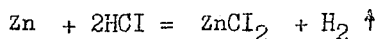
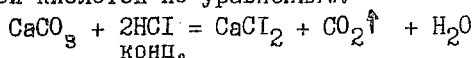
$$A = \frac{9n \cdot s_b \cdot (s_k + 100)}{50 \cdot (s_k - s_b)} - 96$$

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 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:

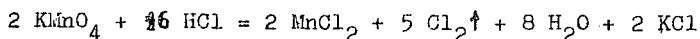


Выделяющийся углекислый газ или водород не реагируют ни с бромной водой, ни с перманганатом калия.

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

Хлористый водород обесцвечивает раствор перманганата калия согласно уравнению:



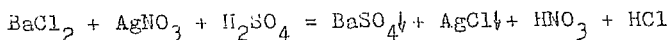
Ток газов CO_2 или водорода и образующегося хлора пробулькивает через вторую склянку и, вследствие малой растворимости брома в воде и его летучести, уносит бром из раствора, обесцвечивая его.

Случай II. 1-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

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

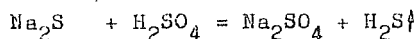
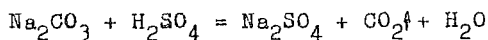
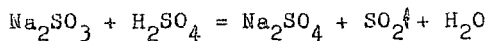
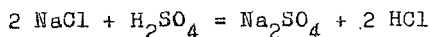
Находим концентрации соляной, азотной и серной кислот:

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

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

Задача № 5

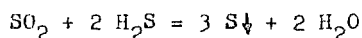
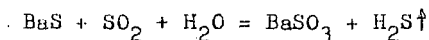
Солями щелочных металлов, из которых выделяется газ при действии концентрированной серной кислоты, могут быть хлориды, сульфиты, карбонаты, сульфиды, так, например:



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

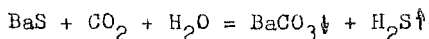
Сернистый газ с сульфидами образует серу /вытесняется

H_2S , который взаимодействует с SO_2 /

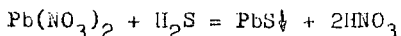


т.е. образование осадка с нитратом свинца не происходит.

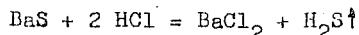
Углекислый газ вытесняет из сульфидов сероводород:



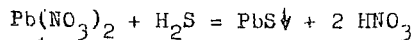
который образует с нитратом свинца черный осадок



Галогеноводороды вытесняют из сульфидов сероводород



который образует с нитратом свинца черный осадок.



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 металл щелочной /из щелочноземельных можно предположить лишь Ba, так как Ba(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 " n " эквивалентов "окисного" кислорода, то средний эквивалент кислорода в полученной смеси равен

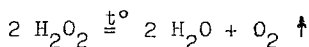
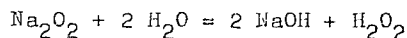
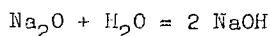
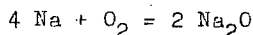
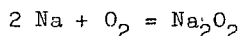
$\frac{16 + 8n}{n + 1}$ /г/. По содержанию кислорода в продуктах горения средний его эквивалент равен $\frac{40,0}{60,0} \cdot \Xi_x$, где Ξ_x -

эквивалент металла /он может быть равен 7 ; 23 ; 39 ; 84,5 ;

133 ; $\frac{137}{2}$ /. Верно равенство:

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

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



Твердый осадок после упаривания – NaOH.

9 КЛАСС

Задача № 1

1. Восстановление оксидов азота водородом.
2. Окисление кислородом /или озонном/ водородных соединений азота: аммиака, гидразина, гидразингидрата, гидроксиламина, азотистоводородной кислоты, азиды 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 $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2$ 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 пероксидом 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 "дымит" и возгорается хлорид алюминия, потерю массы гидроксида алюминия от действия карбоната натрия и низкую реакционную способность сильно прокаленного оксида алюминия, в отличие от свежесажденного 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 видоизменениях. Свойства продукта реакции указывает на то, что речь идет об элементах фосфора и кислорода.

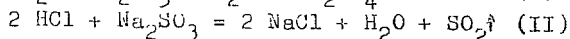
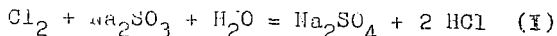
Оксид фосфора /У/ существует в виде двух кристаллических модификаций: одна – летучая, с молекулярной кристаллической решеткой; другая – нелетучая, с атомной кристаллической решеткой.

Задача № 4

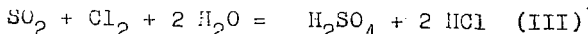
Если давление водяных паров над кристаллогидратом или раствором выше, чем давление водяных паров, содержащихся в воздухе /парциальное давление/, то происходит потеря воды веществом. В противоположном случае вещество поглощает воду. Таким образом, терять воду будет кристаллогидрат сульфата натрия, а расплываться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

Задача № 5

Уравнения химических реакций:



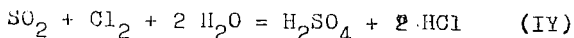
"Возврат" диоксида серы в новую порцию раствора:



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 выделиться $3x$ 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, выделяющийся в реакции /II/, может реагировать с содержащимся в смеси хлором:



Однако, это не повлияет на общее количество выделившегося 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:

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

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 /IV/.

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

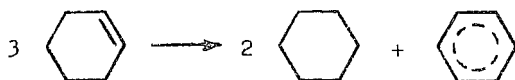
30 - процентной кислоты потребуется 29,6 мл \approx 30 мл. Возможно, что в процессе нагревания третьего осадка он превратится в Fe_3O_4 и Mn_2O_3 . Тогда кислоты потребуется меньше. Однако для гарантии растворения предусматривается количество кислоты в расчете на максимальные степени окисления металлов.

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

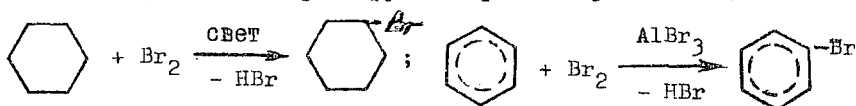
70 КЛАСС

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

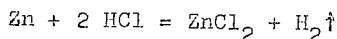
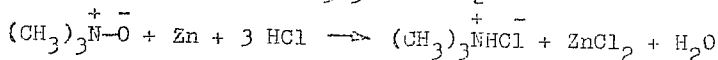
По объёму выделившегося водорода и массе прореагировавшего цинка определяется эквивалент "А" /37,5/.

Молекулярная масса "А" = 37,5 · х, где х = 1, 2, 3 и т.д.

Но $37,5 < \text{M}(\text{CH}_3)_3\text{N} = 59 < 75$; $\Delta \text{M} = 16$; в "А" входит один атом кислорода и поэтому "А", содержащее фрагмент триметиламина, имеет формулу $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{O}^-$. Семиполярность связи обуславливает окислительную способность и полярность

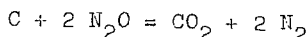
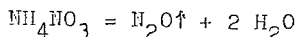
молекул "А". Соединения четырехвалентного азота имеют тетраэдрическое строение.

Скорость окисления $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ больше, чем для пиридина, 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

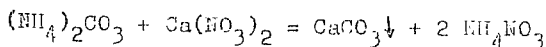
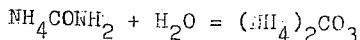
Исходя из описанных свойств осадка, это карбонат кальция. Газ без запаха - углекислый газ. В фильтрате содержится нитрат аммония.



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 "А". Эквивалентная масса "А" равна 39 и $M = 39 \cdot x / 78$ или кратное 39 /.

Если "А" - карбонат аммония / $M = 96$, г-экв = 48 / , то его эквивалентная масса больше на 9 единиц / г-экв воды / , чем определенная выше, т.е. "А" - дегидратированный карбонат аммония - карбамат аммония NH_4CONH_2 / $M = 78$ /.

В водном растворе он постепенно гидролизуется до карбоната аммония:



Задача № 4

Так как "А" получается из VI и VII, то "А" - это бинарное соединение, содержащее металл VI.

Эквивалент VI определяется из данных по электролизу:

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

металл VI – литий. С литием реагируют следующие простые газообразные вещества: H_2 , O_2 , O_3 , N_2 , Cl_2 , F_2 .

Оксид, хлорид и фторид не выделяют газ при действии воды. Значит, VII – 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 Li_3N

При действии воды на него получаются $LiOH$ (II) и NH_3 (III). Следовательно, IV – это H_2 / т.к. при взаимодействии IV и N_2 получится NH_3 /. Вещество III – оксид лития Li_2O , что следует из стехиометрии реакции: $2 LiOH = III + H_2O$

Вещество V – гидрид лития LiH , что видно из реакции Li_2O с H_2 : при этом образуется $LiOH$, т.е. водород окисляется. Ни Li (+I), ни O (-2) не могут окислять водород.

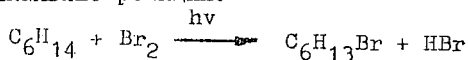
Следовательно, вещество V содержит водород в степени окисления -I, т.е. V – это гидрид лития LiH .

Помимо NH_3 , азот и водород образуют соединения N_2H_4 /гидразин/ и HN_3 /азотистоводородная кислота/.

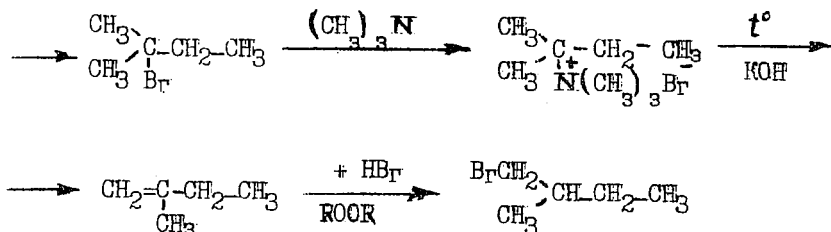
Задача № 5

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

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



В альдегидах и кетонах соседние с карбонильной группой связи C-H 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 / электрофильное присоединение с последующим отщеплением галогеноводорода /:



Задача № 7.

Состав железной окалины Fe_3O_4 и свинцового сурика Pb_3O_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.

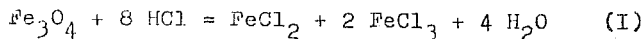
Это может быть установлено с помощью физических методов исследования структуры веществ / рентгенография, электронография /.

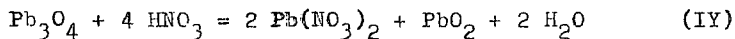
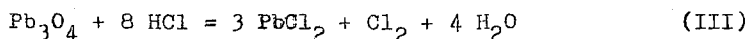
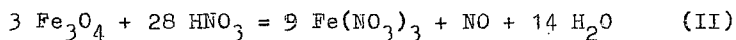
Учитывая, что оксид железа /III/ обладает слабовыраженными амфотерными свойствами, а у оксида свинца /IV/ преобладают кислотные свойства, соединения Fe_3O_4 и Pb_3O_4 могут рассматриваться как феррит /III/ железа /II/ - $\text{Fe}(\text{FeO}_2)_2$ и ортоплюмбат /IV/ свинца /II/ - $\text{Pb}_2(\text{PbO}_4)$.

Задача № 8

Перевод: "Определите состав смеси Fe_3O_4 и Pb_3O_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 /II/."

Пусть в смеси x моль Fe_3O_4 и y моль Pb_3O_4 , по уравнениям реакций :





с x моль Fe_3O_4 прореагирует $8x$ моль HCl и $28x/3$ моль HNO_3 ,
а с y моль Pb_3O_4 прореагирует соответственно $8y$ моль HCl и
 $4y$ моль HNO_3 . Решая алгебраическую систему уравнений :

$$\begin{cases} 8x + 8y = 0,24 \\ 28x/3 + 4y = 0,2267 \end{cases} \quad , \text{ получаем, что в смеси содержалось}$$

$x = 0,02$ моль Fe_3O_4 / 3,2 г или 30,6% / и

$y = 0,01$ моль Pb_3O_4 / 7,25 г или 69,4% /.