

**XXVI МЕНДЕЛЕЕВСКАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ОЛИМПИАДА**

**ЗАДАНИЯ ПЕРВОГО ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ТУРА**

**САМАРА  
15–23 апреля  
1992**

## Первый теоретический тур

### ЗАДАЧИ 9 КЛАССА

9—1. Вещество А массой 4,0 г полностью прореагировало с водой. Газообразные продукты реакции окислили избытком кислорода и пропустили продукты их окисления в 120 г раствора гидроксида натрия с массовой долей растворенного вещества 20%. В результате получен раствор с массовой долей щелочи 2,77%. Если к этому раствору прилит 100 г 49%—ной серной кислоты, из него выделится 5,6 л газа (н.у.) плотностью по водороду 22.

1. Определите состав вещества А.
2. Напишите уравнения реакций.
3. Укажите, в каких условиях протекает взаимодействие А с водой.

9—2. При 293К к 100 мл неизвестной жидкости А, представляющей собой 1%—ный по массе раствор индивидуального вещества Б, добавили равный объем воды. В результате взаимодействия выделилось 6,67 л (н.у.) двухатомного горючего газа В. С помощью чистого бумажного фильтра отделили нерастворимые в воде вещества, получили 90 мл фильтрата, представляющего собой водный раствор вещества Г. Установите:

1. Что представляет собой жидкость А и вещества Б, В, Г?
2. Для каких целей и почему используется в лаборатории жидкость А?

9—3. Можно ли осуществить превращения галогенов  $A_2$  и  $B_2$ , представленные следующей схемой:



1. Для каких пар галогенов осуществимы такие взаимные превращения?

2. Напишите уравнения соответствующих реакций и укажите условия их протекания.

9—4. При синтезе гипобромита натрия из эквивалентных количеств гидроксида натрия (водный раствор, 5°C) и брома выпало 2,2 г кристаллогидрата. Оставшийся раствор прокипятили и оттитровали нитратом серебра. На титрование его солой части израсходовано 26,7 мл 0,010 М раствора нитрата серебра. Какова формула вещества, выпавшего в осадок, если выход по этой методике равен 52%?

9—5. В книге А.Воскресенского "Техника лабораторных работ" приводится описание методики приготовления "индикаторной бумаги", предназначеннной для экспресс—анализа наличия в воздухе одного очень ядовитого вещества. Эта методика заключается в следующем:

Фильтровальную бумагу сначала смачивают 10%—ным раствором хлорида алюминия, а затем раствором селенистой кислоты. Сразу после этого бумагу обрабатывают газообразным сероводородом до тех пор, пока она не приобретет светло—желтый цвет. После промывания и высушивания бумага пригодна для обнаружения в воздухе ядовитого вещества, под действием которого она сначала становится серой, а затем чернеет. При этом степень пачкания зависит от концентрации ядовитого вещества в воздухе.

1. Объясните роль всех веществ, используемых при приготовлении "индикаторной бумаги".

2. Для обнаружения какого ядовитого вещества используется эта бумага?

3. Приведите уравнения всех указанных в задаче химических процессов.

9—6. Неизвестное вещество массой 1,00 г, прокалили в токе кислорода. Твердый остаток, масса которого 0,70 г, растворили в воде.

Полученный раствор имеет щелочную реакцию, и для его нейтрализации потребовалось 61 мл 2%—ной серной кислоты ( $\rho = 1,01$  г/мл). Отходящие газы пропустили над избытком нагретой меди. Оставшиеся 560 мл газа (н.у.) с плотностью по водороду 18 пропустили в раствор NaOH. При этом поглотилось 280 мл, а непоглощенный газ имеет плотность по водороду 14.

1. Какое вещество было взято?
2. Как его можно синтезировать?
3. Напишите уравнения всех описанных реакций.

## ЗАДАЧИ 10 КЛАССА

10–1. При синтезе гипобромита натрия из эквивалентных количеств гидроксида натрия (водный раствор, 50°C) и брома выпало 2,2 г кристаллогидрата. После отделения осадка раствор прокипятили и оттитровали нитратом серебра. На титрование его солой части ушло 26,7 мл 0,010 М раствора нитрата серебра.

1. Приведите уравнения химических реакций.

2. Какова формула вещества, выпавшего в осадок, если выход гипобромита натрия по этой методике равен 52%?

10–2. Из раствора, полученного смешением при низкой температуре двух окрашенных хлоридов, один из которых содержит металл А, выделили 36,5 г бесцветной соли В. После растворения ее в воде был получен кислый раствор, при частичной нейтрализации которого выделилось 2,24 л газа с  $D_{H_2} = 19$ . При пропускании через оставшуюся суспензию сероводорода выпадает 20,2 г окрашенного осадка, содержащего 60,4% металла А.

1. Установите металл, зашифрованный буквой А.

2. Определите состав исходных хлоридов и соли В.

3. Запишите уравнения реакций в ионном виде, учитывая, что твердая фаза в суспензии имеет нестехиометрический состав.

10–3. Эта задача основана на результатах эксперимента, проведенного в Рижском техническом университете.

Газообразный хлор пропущен при нагревании над 0,300 г простого вещества А. В приемнике, охлажденном льдом, сконденсировалось 1,06 г твердого розового вещества Б.

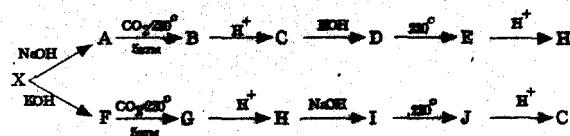
Если вещество Б нагреть в токе азота, который затем пропустить через избыток раствора иодида калия, то раствор при этом потемнеет. Для его титрования был использован 0,120 молярный раствор тиосульфата натрия.

Белое вещество В, образовавшееся при нагревании Б, растворили в небольшом количестве воды. Жидкость отогнали до образования сухого остатка Г, а отгон разбавили водой до объема 150,0 мл.

(раствор Д). 20 мл раствора Д оттитровали 0,100 М раствором гидроксида натрия. При нагревании выше 400°C вещества Г в сосуде остается 0,403 г белого вещества Е, после прокаливания которого в токе водорода образуется 0,300 г исходного вещества А.

1. Определите вещества, зашифрованные буквами А–Е, запишите их формулы с учетом возможных степеней окисления. Напишите уравнения всех протекающих реакций.
2. Какой объем раствора тиосульфата натрия пошел на титрование раствора КI?
3. Какой объем раствора NaOH необходим для титрования порции раствора Д?
4. Для чего при нагревании вещества Б необходимо азот? Чем его можно заменить?

10–4. В приведенной ниже схеме все реакции с нагреванием проводились в инертной атмосфере и в герметичных сосудах:



1. Расшифруйте схему, указав соединения А–J и исходное X.
2. Из какого соединения (из указанных) и как можно получить аспирин (ортоАцетоксифениловую кислоту) в одну стадию?

10–5. Образец смеси двух односатомных спиртов предельного ряда массой 1,38 г пропущен при температуре 350°C над 2,52 г оксида меди (II). При этом получилось 1,92 г меди. При взаимодействии летучих продуктов реакции с избытком горячего водно–аммиачного раствора оксида серебра выделилось 8,64 г металла.

Определите, какие спирты входили в состав смеси и каково их содержание в смеси (в процентах по масс.).

10-6. Раствор, полученный из 0,500 г жидкости X и 100 мл воды, дающий реакцию серебряного зеркала, оттитровали 0,5299 М раствором гидроксида натрия. Для его полной нейтрализации потребовалось 18,50 мл щелочи.

Продукты горения того же количества X в кислороде полностью поглощаются в 4 раза большим количеством гидроксида натрия, чемшло на титрование. После этого в растворе остается только карбонат натрия.

1. Что представляет собой вещество X, если его молярная масса не превышает 200 г/моль?
2. Напишите уравнения всех упомянутых реакций.
3. Предложите способ синтеза X.

10-7. Если в медный реактор поместить смесь трех газов, причем один из них взять в избытке, то в результате реакции образуется газ A. Если использовать избыток другого газа, то образуется смесь газов A, B и C. Содержание третьего газа и материал реактора влияют только на скорость реакции. Если B нагреть до 100°C, то устанавливается равновесие B ⇌ nD (Kp=8,8 атм.). Для идентификации полученных газов использовались данные, приведенные в таблице:

Газ	Содержание элементов, %		$D_{H_2}$	Межатомные расстояния, нм		Угол		Угол поворота от заслон. конфиг.	Метод
	x	y		x-y	x-x	y-x-y	y-x-x		
A				0,137	-	102,2°	-	-	ЭД, МВ
B					0,149	103,1°	101°	64,2° 180°	ЭД, МВ
C	42,42	57,58	33		0,121 0,123		114,5° 110°	180°	ЭД, МВ, ИК, ЯМР
D								-	

где ЭД – дифракция электронов, МВ – микроволновая, ИК – инфракрасная спектроскопия, ЯМР – ядерный магнитный резонанс.

1. Запишите молекулярные формулы газов А, В, С, Д.
2. Заполните цифрами пропуски в таблице. Для межатомных расстояний допустима ошибка  $\pm 0,005$  нм, углов  $\pm 2^\circ$ .
3. Изобразите структурные формулы А, В, С и Д.
4. Запишите уравнения реакций и изобразите строение катионов и анионов образовавшихся солей:



5. Укажите состав равновесной смеси В  $\rightleftharpoons nD$ , если общее давление равно 1 атм.

6. Установите состав и изобразите структуры исходных газов, если один из них по строению аналогичен А, в другом есть связь х-х (0,110 нм), а третий – простое вещество, сильный окислитель.

Городу-организатору

**ЗАДАЧИ 11 КЛАССА**

Олимпиады посвящается

11—1. Стружки серебристо—белого, быстро тускнеющего на воздухе металла X внесли в токе аргона в раствор 0,3000 г 1,2—диiodэтана в тетрагидрофуране



В результате энергичной реакции часть стружек растворилась с выделением легкого горючего газа и образовался зеленый раствор Y. Если вместо диодэтана использовать эквимолярное количество диодметана, то образуются те же продукты, но объем выделившегося газа вдвое меньше.

Раствор Y очень реакционноспособен. Так, при добавлении воды его окраска мгновенно меняется на малиновую, затем выделяется 11,92 мл (и.у.) водорода, а раствор обесцвечивается и выпадает бледно—желтый осадок Z. Прокаливание Z на воздухе ведет к образованию почти бесцветного порошка V массой 0,1856 г.

Реакция Y с ацетоном также ведет к обесцвечиванию раствора и выделению желтого осадка W, после гидролиза которого из органической фазы можно выделить продукт T, содержащий 52% углерода, 11,8% водорода и дающий при сгорании лишь воду и углекислоту.

1. Определите вещества T, V, W и Z.
2. Запишите уравнения описанных реакций.
3. Что, по—Вашему, получится при действии на Y ацетона и бромметилбензола одновременно?

11—2. Для получения ненасыщенных соединений из галогенпроизводных углеводородов часто используют спиртовый раствор щелочи при повышенной температуре. Продукты, как правило, более летучие, чем исходное вещество, отгоняются в ходе реакции из реакционной смеси.

Однако, в некоторых случаях образующийся дистиллят (после удаления следов спирта—растворителя) оказывается инертным как к холодному водному раствору перманганата калия, так и к раствору брома в тетрахлорметане.

1. Какие классы галогенпроизводных углеводородов удовлетворяют последним условиям?
2. Запишите необходимые уравнения реакций, иллюстрирующие Ваш ответ.

11—3. Раствор кислоты А в воде с концентрацией 0,1 М и объемом 10 мл поместили в сосуд для измерения объемов газов с трубкой, в которой может свободно перемещаться невесомый поршень. Когда в раствор поместили 1 мг металла В, выделился газ, и поршень поднялся на 3,9 см. Затем в тот же сосуд поместили металл С, и поршень поднялся еще на 7,8 см. После этого сосуд долго встряхивали. Поршень опустился до исходного уровня, а в сосуде были обнаружены лишь 1 мг металла В и раствор сульфата цинка с концентрацией чуть меньше 0,1 М.

1. Определите вещества А—С.

2. Запишите уравнения описанных реакций и прокомментируйте их.

11—4. Навеску органической жидкости массой 0,5000 г растворили в воде. Полученный кислый раствор, дающий реакцию серебряного зеркала, оттитровали 18,50 мл раствора едкого натра с концентрацией 0,5299 М.

Продукты сгорания такого же количества исходной жидкости в избытке кислорода полностью поглощаются в 4 раза большим объемом того же раствора едкого натра, причем в растворе остается только карбонат натрия.

1. Что собой представляет неизвестная жидкость, если ее молярная масса не превышает 200 г/моль?

2. Напишите уравнения всех упомянутых реакций.

3. Предложите способ синтеза исходной жидкости.

11—5. Два элемента Х и У образуют друг с другом несколько газообразных соединений (1—5). Если в среде азота провести реакцию между некоторой одновалентной кислотой и двухатомным газом, то образуется соединение 1 (плотность по водороду 30,5, доля Х по массе 68,85%), в состав которого остаток кислоты сохраняется как структурная единица. При нагревании 1 до 50—60°C образуются соединение 2 и простое вещество, молекулы которого содержат кратные связи. Если повысить затем температуру этой смеси до 120—150°C, образуется соединение 3, а мольная доля простого вещества возрастает в 1,2 раза. Соединение 3 взаимодействует с медью с образованием соли и газа 4, который при 100°C заметно диссоциирует до парамагнитного соединения 5.

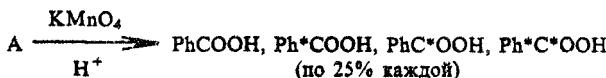
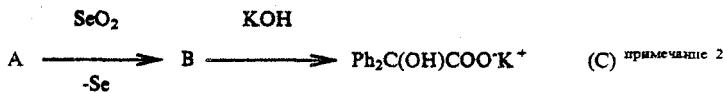
1. Определите элементы Х и У.

2. Приведите формулы соединений 1—5.

3. Запишите уравнения упомянутых в условии реакций.

4. Изобразите структурные формулы кислоты, простого вещества и соединений 1—5.

11—6. При взаимодействии "меченого"  $\alpha$ -бромацетофенона  $\text{Ph}^*\text{C}^*\text{OCH}_2\text{Br}$  с фенилмагнийбромидом  $\text{PhMgBr}$ <sup>примечание 1</sup> (тетрагидрофuran, кипячение) получается с высоким выходом вещество А. Известно, что А может участвовать в следующих превращениях:



1. Укажите строение веществ А—С.
2. Прокомментируйте описанные превращения.
3. Расставьте "метки" в С.

Примечание 1 Группировки, содержащие изотоп углерода  $^{14}\text{C}$ , помечены \*.  
 $\text{Ph}$  — обозначение радикала  $\text{C}_6\text{H}_5$ .

Примечание 2 Метки в соединении С опущены.

11—7. В состав неизвестной соли Х входят сульфат-анионы и координационно—насыщенные комплексные катионы, содержащие два одинаковых лигандов. Лицанд представляет собой ароматический гетероциклик. По данным элементного анализа Х содержит 55,75% углерода, 3,12% водорода, 10,65% азота, 3,10% серы по массе и при сжигании дает 20,90% твердого остатка.

При добавлении к водному раствору Х стехиометрического количества интратата бария образуется смесь двух нерастворимых в воде веществ, масса которых равна массе исходных реагентов. Обработка выпавшего осадка избытком разбавленной серной кислоты приводит к уменьшению его массы в 5,544 раза, а раствором соляной кислоты — в 2,488 раза. Оставшиеся после обработки кислотами осадки не изменяют своей массы при прохаливании.

1. Определите состав соли Х.
2. Предложите структуры для лиганда и комплексного катиона.

Спечатано на РПИ предприятие "ОПТИМА" Зах49 Тир. 300