

ВСЕРОССИЙСКАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ОЛИМПИАДА

ШКОЛЬНИКОВ

Пятый (заключительный) этап

ЗАДАНИЯ ОБЯЗАТЕЛЬНОГО ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ТУРА

Белгород

21-28 апреля 1998 г.

9 класс

Задача 1

При нагревании смеси оксида фосфора (V) и хлорида фосфора (V) была получена бесцветная жидкость (I). Действием жидкости I на сухой нитрит натрия был получен окрашенный газ (II), при пропускании которого через раствор хлорида олова (IV) в четыреххлористом углероде выпадает желтый кристаллический осадок (III), содержащий по данным химического анализа 30,33% олова и 54,34% хлора.

1. Определите состав I, II, III.
2. Напишите реакции образования I, II, III.
3. Напишите реакции взаимодействия I и II с водой
4. Определите окраску II, если при облучении синим светом (440-520нм) за 10 мин разлагается 10% II.
5. Приведите два способа получения II (химические реакции с указанием условий их проведения).

Задача 2

Два металла А и Б находятся в одной группе Периодической системы Д.И. Менделеева. Если металл А использовать в качестве анода при электролизе 40%-ного раствора сдкого натра и по завершении процесса добавить в электролит твердого едкого кали, то из раствора выделяется соединение I, изоструктурное перманганату калия. На титрование иода, который выделяется при взаимодействии 19,8 мг соединения I с иодидом калия в кислой среде, идет 10,0 мл 0,04 М раствора тиосульфата натрия.

Если пластинку металла Б массой 1,17 г поместить в 36,5 г 10%-ной соляной кислоты, то через некоторое (достаточно продолжительное) время пластинка растворится, при этом выделится 269 мл водорода (н.у.). Концентрация кислоты при этом снижается до 5,8% (потери, связанные с испарением раствора и растворимостью водорода, малы).

При проведении электролиза воды, насыщенной углекислым газом, анод, сделанный из металла Б, разрушается и осаждается кристаллогидрат соли II, содержащий около 26% металла Б.

- 1.** Что представляют собой металлы А и Б?
- 2.** Установите формулы соединений I и II.
- 3.** Какими лабораторными способами еще можно получить I и II (уравнения реакций с указанием условий их проведения)?
- 4.** Что за явление сопровождает растворение Б в соляной кислоте?
- 5.** Вычислите массу раствора после полного растворения Б в кислоте.

Задача 3

В “Основах химии” Д.И. Менделеева читаем: “Так как выше 900 °С окись азота уже разлагается, то многие тела горят в окиси азота. Так, например, зажженный фосфор продолжает гореть в окиси азота, но сера и уголь тухнут в ней... Множество тел, не могущих гореть в окиси азота, весьма легко горят в закиси азота”.

В современной прессе (от 18 октября 1997 г) говорится о разработке новых дыхательных смесей для водолазов: “Азот из смесей придется убирать, т.к. на глубине он начинает действовать как наркотик, превращаясь в закись азота или веселящий газ”.

- 1.** Не производя расчетов, укажите, в каком случае выделяется большее теплоты при сгорании веществ — в кислороде или закиси азота? Ответ аргументируйте.
- 2.** Зная энталпии образования окиси азота, двуокиси серы и углекислого газа (+91, -297 и -393 кДж/моль, соответственно), рассчитайте тепловые эффекты реакций взаимодействия серы и углерода с окисью азота.
- 3.** Определите энталпию образования закиси азота из простых веществ, если сгорание 1 г фосфора в закиси азота сопровождается выделением 31,1 кДж теплоты, а в окиси азота — выделением 31,9 кДж.
- 4.** Почему сера и углерод горят в закиси азота, но гаснут в окиси?
- 5.** Насколько верны слова Менделеева о строении молекулы закиси азота: “Кислород, так сказать, располагается между атомами азота”? Приведите структурные (или электронные) формулы окиси и закиси азота и укажите валентный угол в молекуле закиси азота

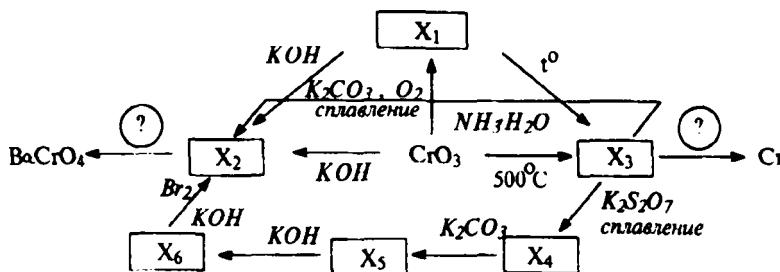
Пятый этап

Задания обязательного теоретического тура

6. Как объяснить близость многих физических свойств окиси азота и углекислого газа (близкие температуры тройных точек, растворимость в воде, потенциалы ионизации и др.)?
7. Приведите по два примера получения окиси и окиси азота в лаборатории.
8. В чем автор современной статьи прав и в чем он ошибается?
9. Как можно различить между собой окись азота и кислород?

Задача 4

На схеме приведены превращения красного вещества.



1. Напишите уравнения реакций превращений, приведенных на схеме.
2. Укажите условия и реагенты, обозначенные знаком “вопрос”.

Задача 5

Ниже идет речь о веществах, состоящих не более чем из двух элементов. Про них известно:

Свойство вещество	окраска (н.у.)	плотность (н.у.), г/см ³	T _{пл.} , °C	T _{кип.} , °C	содержание одного из элементов, %
A	красно-коричневый	1,82	-20,5	153	26,4
B	зеленый	3,23	1350	-	41,8
C	фиолетовый	3,00	разлагается	-	32,4
D	желтый	2,9·10 ⁻³	-101,03	-34,1	0,0

Всероссийская Олимпиада школьников по химии-1998

Пятый этап

Задания обязательного теоретического тура

Они могут подвергаться превращениям:



- 1.** Какие элементы входят в состав A, B, C, D ?
- 2.** Определите состав A, B, C, D. Напишите уравнения реакций, соответствующие приведенным схемам.
- 3.** Изобразите строение A в газовой фазе.
- 4.** Предскажите липольные моменты для A и D.
- 5.** На сколько хорошо растворим D в A при н.у. ?

Задача 6

Пробу темно-красной жидкости объемом 1,50 мл (пл. 3,24 г/см³) добавили к 65 мл 1М раствора гидроксида натрия, при этом получился бесцветный раствор. Добавление избытка раствора нитрата бария привело к образованию 2,436 г белого осадка. Нейтрализованный фильтрат был обработан избытком раствора нитрата серебра, при этом образовалось 8,995 г осадка, 4,300 г которого растворяются в концентрированном растворе аммиака.

- 1.** Определите состав исходной жидкости.
- 2.** Определите составы осадков.
- 3.** Напишите уравнения реакций.
- 4.** Какие процессы могут происходить при нагревании белого осадка (уравнения реакций)?

10 класс

Задача I

Пожилой колхозник из российской глубинки Григорий Тимофеевич Смекалкин за небольшую плату снабжал все окрестные деревни верным снародьем от мышей и крыс. Такое положение дел не устраивало жадного односельчанина Константина Афанасьевича Тужилкина, которого постоянно одолевали грызуны. И тогда Тужилкин решил подкараулить Смекалкина и узнать секрет приготовления порошка. Выяснилось, что Смекалкин черпал из заброшенного карьера какой-то белый порошок и помешал его в русскую печку. После этого Смекалкин смешивал его с равным объемом другого белого порошка, который он покупал в продовольственном магазине. Не долго думая, Тужилкин старательно с теми же порошками повторил такую процедуру сам. Но порошок, приготовленный Тужилкиным, не приводил к снижению поголовья мышей.

Загадку порошка Смекалкина решил выяснить народный умелец Мифодий Фофанович Бестолковкин. Смесь, приготовленную Смекалкиным он прокалил в избытке аргона при 2000 °С. Полученный твердый остаток он поместил в избыток разбавленной соляной кислоты. При этом часть порошка растворилась и выделилось 3548 мл газа (н.у.) с плотностью по воздуху 1,000. Фильтрованием он отделил 1,44 г твердого остатка, а осторожным выпариванием раствора и просушиванием кристаллов при 300–400 °С получил 19,98 г продукта.

1. Что представлял собой порошок, взятый из карьера? Какой порошок покупали Смекалкин и Тужилкин в продовольственном магазине?
2. Объясните принцип действия на мышей и крыс порошка, приготовленного Смекалкиным.
3. Почему порошок Тужилкина не действовал на грызунов?
4. Рассчитайте массовые доли каждого из компонентов в твердом остатке, полученном Бестолковкиным после прокаливания. (Содержанием примесей в исходных порошках можно пренебречь.)

Задача 2

Перед вами — статья из журнала "Химия и Жизнь", №5, 1997, с. 45.

"В некоторых странах, например в Индии, Таиланде и Мексике, питьевая вода бывает загрязнена мышьяком — он попадает туда с отходами горнодобывающей промышленности. В Индии местные органы власти даже раздают населению таблетки с соединениями хлора: эти вещества переводят высокотоксичный арсенит-ион в менее ядовитый арсенат-ион. Правда, при этом сам хлор создает дополнительную угрозу для здоровья.

Ученые из Исследовательского центра по обработке промышленных отходов и контролю за загрязнением природной среды в Сиднее предложили бороться с мышьяком по-другому. Они научились окислять арсенит-ион, облучая воду солнечным светом. При этом ультрафиолетовые лучи способствуют протеканию реакции арсенита с растворенным в воде кислородом. Затем полученное соединение переводится в осадок. ("New Scientist", 1996, № 2060, p.22).

1. Какие арсениты натрия могут существовать? Напишите хотя бы две формулы.
2. Присутствие какого арсенит-иона наиболее вероятно в питьевой воде? Ответ обоснуйте.
3. Какие соединения хлора могут входить в таблетки, которые раздают населению в Индии? Для каждого соединения укажите необходимые свойства и формулу. Напишите уравнение реакции арсенитов с этими соединениями.
4. Как применять эти таблетки?
5. Какое соединение получается при реакции арсенита с растворенным в воде кислородом? Напишите уравнение реакции.
6. Предложите дешевый и безопасный способ, позволяющий перевести образующееся соединение в осадок. Напишите уравнения реакций.

Задача 3

В старинной английской книге приводится следующий рецепт приготовления жавелевой воды: “Фунт соды обрабатывают в керамической посуде пинтой кипятка. Отдельно размешивают полфунта хлорной извести в двух пинтах холодной воды, настаивают в течение часа и сливают отстой с осадка. Объединив полученные растворы, выдерживают их некоторое время, а затем декантируют. Полученную жавелевую воду хранят в темном месте”.

1. Какие компоненты содержатся в воде, полученной по приведенному рецепту? Какой компонент можно назвать действующим началом жавелевой воды? Почему при хранении на воздухе хлорная известь теряет способность растворяться в воде? В случае необходимости приведите уравнения реакций.
2. Жавелевая ли вода получается по английскому рецепту?
3. Что такое жавелевая вода и почему она так называется?
4. Оцените массовую долю активного компонента в полученной жавелевой воде, с учетом того, что в пинте $\approx 1,3$ фунта.
5. Качество белильных материалов оценивают обычно по количеству хлора, выделяемого под действием соляной кислоты. Содержание такого “активного хлора” выражают в английских (%) или французских градусах (°f). В первом случае речь идет о процентном отношении массы выделившегося хлора к массе хлорной извести, а во втором – о числе литров хлора, выделяемого из одного килограмма извести. Выведите формулу для пересчета французских градусов в английские и установите содержание “активного хлора” в образце белильной извести состава $3\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl}\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Напишите уравнение реакции взаимодействия жавелевой воды с соляной кислотой.
6. Белильные растворы лучше получать электролизом раствора поваренной соли. В частности, 10%-ный раствор соли легко дает белильную жидкость, содержащую 1% “активного хлора”. Запишите уравнения происходящих при электролизе процессов, укажите условия проведения электролиза.

Всероссийская Олимпиада школьников по химии-1998

Пятый этап

Задания обязательного теоретического тура

тролиза и установите, какая доля пожаренной соли подвергается электролизу, считая выход по току 100%. Как изменится качественный состав продуктов электролиза, если взять 1% раствор хлорида натрия?

Задача 4

Существует больше двух десятков изомерных соединений состава C_4H_8O , устойчивых при обычных условиях.

1. Напишите структурные формулы (по одному примеру), отвечающие максимально возможному числу классов соединений с этой молекулярной формулой.
2. Пусть три изомерных вещества этого состава (по вашему собственному выбору) находятся в смеси в одном сосуде. Предложите химические способы обнаружения каждого из них в смеси. Напишите соответствующие уравнения реакций и укажите аналитические признаки, использованные для доказательства наличия каждого из соединений в смеси.

Задача 5

Если смесь трех индивидуальных углеводородов охладить от 25 °C до 0 °C, то ее объем уменьшается в 1,092 раза. К этой смеси добавлен кислород в количестве, строго необходимом для полного сгорания, и смесь подожжена электрическим разрядом. При температурах выше 100 °C объем продуктов сгорания равен объему исходной смеси, а при охлаждении постепенно уменьшается и при 0 °C составляет 40% от объема исходной смеси. 11,2 мл смеси (н.у.) полностью поглощаются избытком бромной воды и при этом вступает в реакцию 0,16 г брома, а исходная смесь не выделяет осадка при пропускании через водно-аммиачный раствор соли серебра.

1. Установите, какие углеводороды входят в состав смеси.
2. Вычислите, чему равны объемные доли каждого из них в смеси с кислородом при полном сгорании.
3. Изобразите пространственно строение этих соединений.

Всероссийская Олимпиада школьников по химии-1998

Пятый этап

Задания обязательного теоретического тура

- 4.** Установите, сколько может существовать различных молекул дизамещенных производных этих углеводородов.

Задача 6

Твердое при комнатной температуре вещество А содержит 50%(моль) углерода и 50%(моль) водорода. Оно не реагирует с водным раствором перманганата калия, а при действии бихромата калия в 30%-ной серной кислоте образует только кислоту Б, содержащую 58,5% углерода и 3,7% водорода. Выделения газа при этом не наблюдается. При нагревании кислоты Б она плавится, после чего теряет воду и образует вещество В. Если А обработать нитрующей смесью при слабом нагревании, то среди многочисленных продуктов реакции нитрования преобладают 3 соединения (Г, Д, Е), с трудом поддающиеся разделению, в соотношении 1:1:1 по массе. Все эти соединения содержали 49,5% углерода, 3,1% водорода и 14,4% азота. При окислении любого из соединений Г, Д и Е кислым раствором бихромата образовывалось только одно вещество – кислота Ж.

- Укажите формулы соединений А-Ж.

11 класс

Задача 1

Когда дела идут хорошо, что-то должно случиться в самом ближайшем будущем

Второй закон Чизхолма

При нагревании легколетучего соединения А в запаянной ампуле с иодоводородной кислотой образовалась жидкость В, содержащая 85,2% иода, не смешивающаяся с водой. Жидкость В прокипятили с водным раствором гидрокарбоната калия до образования однородного раствора. Из этого раствора перегонкой выделили жидкость С, при сгорании 7,73 мг которой образовалось только 1,314 мг диоксида углерода и 0,897 мг воды.

1. Установите формулу вещества А и напишите уравнения проведенных реакций.
2. Изобразите структурные формулы всех изомерных ароматических соединений состава C_7H_8O и напишите уравнения реакций, которые могут происходить при взаимодействии этих соединений с иодоводородной кислотой.

Задача 2

Когда дела идут хуже некуда, в самом ближайшем будущем они пойдут еще хуже.

Первое следствие 2-го закона Чизхолма

Бледно-розовое вещество А в количестве 1,50 г растворили в воде и к раствору добавили избыток водного раствора аммиака, что привело к выпадению белого осадка, темнеющего на воздухе. Осадок разделили на две равные части. После прокаливания первой части в токе азота ее масса составила 12,8% от массы исходного А, а после прокаливания второй части в токе кислорода (500°C) масса составила 15,7% от массы А.

Вещество, полученное после прокаливания осадка в токе кислорода, сплавили с кислой солью Б. Один из продуктов реакции — золотисто-желтые кристаллы В (масса 0,67 г) при нагревании выделяют 33,26 мл газа Г с плотностью 1,55 г/л (745 мм рт ст, 20°C)

1. Определите А, Б, В, Г. Напишите уравнения реакций.
2. Предложите вещества, способные при нагревании разлагаться с выделением газа Г. Как получают газ Г в промышленности?
3. Как называется природный минерал, состав которого аналогичен составу вещества, полученному при прокаливании осадка в токе кислорода?

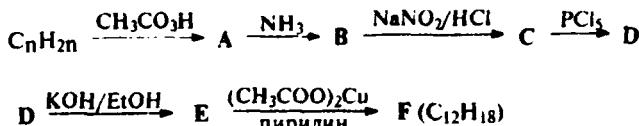
Задача 3

Если Вам кажется, что ситуация улучшается,

значит Вы чего-нибудь не заметили

Второе следствие 2-го закона Чизхолма

Гомолог этилена, имеющий в спектре ПМР один сигнал, подвергли следующим превращениям:



1. Что такое гомолог?
2. Определите строение исходного алкена.
3. Расшифруйте цепочку превращений.
4. Приведите механизм превращения вещества В в С.
5. Как получить исходный алкан из ацетона?
6. Как превратить исходное вещество C_nH_{2n} в ацетон?

Задача 4

*Если Вам непонятно какое-то слово в техническом тексте,
не обращайте на него внимание.*

Текст полностью сохраняет смысл и без него.

Закон Купера

В фотографии и кинематографии в настоящее время чаще всего используют светочувствительные материалы на основе бромида серебра. Экспонированные фотоматериалы обычно подвергают двухступенчатой обработке: сначала скрытое изображение проявляют действием проявите-

Всероссийская Олимпиада школьников по химии-1998

Пятый этап

Задания обязательного теоретического тура

ля, представляющего собой водный раствор органического вещества, например, пара-аминофенола, соды (поташа), сульфита и бромида натрия (калия), а затем фиксируют полученное изображение, например, раствором "тиосульфита" натрия. Фотоматериалы на базе соединений серебра достаточно дороги. Черно-белые фильмокопии, негативы и растворы, содержащие серебро, на производственных предприятиях подлежат сдаче для регенерации серебра. Фоточувствительность обладают также соединения золота (еще дороже), меди и некоторые органические соединения.

1. Напишите уравнения реакций, протекающих в процессах проявления и фиксирования бромосеребряных фотоматериалов названными выше растворами и укажите роль входящих в них реагентов.
2. Предложите способы регенерации серебра из отработанных фотоматериалов и фоторастворов. Напишите необходимые уравнения реакций, приводящих к получению серебра.
3. Можно ли регенерировать серебро из цветных фильмокопий? Ответ мотивируйте.
4. Какие реагенты могли бы быть предложены для проявления и фиксирования фотоматериалов на базе соединений меди? Ответ мотивируйте необходимыми уравнениями реакций.
5. Приведите 1-2 примера органических фоточувствительных веществ.
6. Вычислите массу серебра, которое можно выделить из 1 л отработанного фиксажа исходной концентрации 1М, если произведение растворимости бромида серебра равно $5 \cdot 10^{-13}$. Расчет выполните для случая, когда фиксирование проводят раствором тиосульфата (константа образования тиосульфатного комплекса серебра $2,9 \cdot 10^{13}$) и для случая, когда фиксирование проводят раствором аммиака (константа образования аммиачного комплекса $1 \cdot 10^7$).

Задача 5

Начинать поиски надо с самого неподходящего места.

Закон поиска

Исследуя мусорные контейнеры химического факультета N-ского университета, юный химик нашел ампулу с темно-коричневым порошком (вещество А). Для того чтобы выяснить, что же попало к нему в руки, он решил исследовать его химические свойства. Вещество А нерастворимо в воде, но переходит в раствор при взаимодействии с горячими растворами кислот и щелочей. Продукт реакции А с концентрированной соляной кислотой (вещество В) — гигроскопичные кристаллы бледно-желтого цвета, содержащие хлор (34,47% по массе) и водород (2,18% по массе). Вещество В хорошо растворимо в воде, взаимодействует с растворами щелочей. Водный раствор В реагирует с раствором хлорида калия. При этом единственным твердым продуктом реакции является соединение С (содержание хлора 37,57%). При осторожном добавлении к желтому водному раствору В солянокислого гидразина наблюдалось выделение газа и образование ярко-красного раствора. После упаривания этого раствора в сухом остатке находится только твердое вещество D — желто-оранжевый порошок, нерастворимый в воде и в растворах кислот и щелочей. Нагревание А на воздухе при температуре выше 250 °С также приводило к образованию D.

1. Определите вещества А–D, запишите уравнения реакций, упомянутых в условии задачи. Объясните наблюдения юного химика.
2. Приведите по крайней мере три химические реакции, в результате которых D можно перевести в раствор.

Задача 6

*Ничего нельзя сказать о глубине лужи,
пока не попадешь в нее сам.*

Закон Миллера

Нагревание вещества А до 650 °С привело к его полному разложению с образованием газа с плотностью по водороду 19,3. Пропускание газа через трубку с оксидом иода (V) приводит к увеличению плотности по водороду до 22 (объём при этом не изменяется). Дальнейшее пропускание через раствор щелочи ведет к уменьшению объема в 3 раза (плотность не меняется).

Оставшийся газ Б представляет собой индивидуальное соединение, воспламеняющееся при контакте с раствором брома в CCl_4 и дающее желтый взрывчатый осадок при пропускании в аммиачный раствор оксида серебра.

Взаимодействие Б с амидом натрия в жёстких условиях приводит к образованию широко используемого органического растворителя, одним из продуктов гидролиза которого является уксусная кислота.

При хранении Б медленно превращается в основном в соединение Х (имеет в спектре ПМР 3 сигнала). Наряду с Х также образуются Y и Z.

При растворении 2,32 г А в 100 мл воды образуется раствор, для нейтрализации которого необходимо 20 мл 2M раствора гидроксида калия.

Известно, что вещество А способно присоединить только 1 моль брома.

1. Определите вещество А, состав газа, образовавшегося в результате разложения А, а также вещества Б, Х, Y и Z. Напишите уравнения всех упомянутых реакций.

2. Растворим ли газ Б в воде?

3. Предложите возможный механизм взаимодействия Б с амидом натрия.

