

**ВСЕРОССИЙСКАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ОЛИМПИАДА
ШКОЛЬНИКОВ**

Пятый (Всероссийский) этап

**ЗАДАЧИ ОБЯЗАТЕЛЬНОГО
ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ТУРА**

Самара

19-23 апреля 1996 г.

—1—

Девятый класс

9.1. С твердым веществом X было проделано пять однотипных опытов.

Навеску вещества помещали в фарфоровую лодочку, которую ставили в кварцевую трубку и прокаливали в токе различных газов. На выходе из трубы стоял поглотитель, заполненный некоторым веществом, и определялся состав газа, выходящего из поглотителя. Результаты приведены в таблице.

Газ на входе	Изменение массы вещества, %	Газ на выходе
N ₂	-38,0	N ₂
N ₂ + NH ₃	-51,8	N ₂ + NH ₃
O ₂	-31,1	O ₂
HCl	+ 9,5	-
HCl + Cl ₂	- 100	-

Определите вещество X и объясните результаты экспериментов.

9.2. Фтористый азот может быть получен при взаимодействии аммиака со фтором, однако реакционную смесь следует сильно разбавлять азотом для предотвращения протекания побочных реакций, снижающих выход конечного продукта. При нагревании смеси фтористого азота с углем получается еще один фторид с содержанием азота 26,9%.

- 1) Какова структура молекулы фтористого азота? Одинаков ли валентный угол в молекуле этого соединения и в молекуле аммиака? Дайте обоснованный ответ.

— 2 —

- 2) Сравните полярность молекул аммиака и фтористого азота. Какое из этих соединений кипит при более низкой температуре и почему?
- 3) Имеются ли различия во взаимодействии фтористого азота и хлористого азота с водой? Какие именно? Приведите уравнения реакций.
- 4) Напишите уравнения реакций получения фтористого азота и одной из главных побочных реакций.
- 5) Что представляет собой второй фторид азота, приведите его формулу (учтите, что он диамагнитный) и изобразите структуру Льюиса.
- 6) Рассчитайте плотность последнего соединения при 127°C и давлении 570 мм рт.ст. и напишите уравнение реакции его синтеза.

9.3. В 1875 г. молодой французский ученый, исследуя спектр цинковой обманки, привезенной из Пьерфитта, обнаружил новую спектральную линию, принадлежащую новому элементу. Выделенный металл имел плотность 4,7 г/см³, удельную теплопемкость 0,08 кал·г⁻¹·град⁻¹, его хлорид содержал 60% хлора. Спустя некоторое время первооткрыватель получил странное письмо, автор которого усомнился в правильности определения плотности металла — по его собственной, мало кому известной теории, плотность должна быть около 6 г/см³. Действительно, повторное более тщательное исследование дало величину плотности 5,9 г/см³.

Спустя 100 лет после этого профессор Московского педагогического института В.Н.Иванов-Эмин, исследуя амфотерные свойства этого элемента, обнаружил, что его гидроксид способен растворяться в растворах гидроксида таллия(I). Образующееся при

-3-

этом соединение содержит 68,19% таллия, 18,68% кислорода, 1,50% водорода. При 110°C соединение теряет 3% массы, а при 650°C общая убыль массы достигает 48,9%.

- 1) Какой же элемент был открыт в 1875 г.? Учите, что в соответствии с правилом Дюлонга-Пти молярная теплоемкость примерно равна $6 \text{ кал}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{град}^{-1}$.
- 2) Назовите фамилии первооткрывателя и его корреспондента. На какую теорию ссылался автор письма?
- 3) В 1879 г. этот же ученый открыл еще один редкий элемент, дав ему имя по названию минерала, в котором он был обнаружен. Сам же минерал был назван в честь замечательного русского горного инженера. Что это за минерал, элемент и инженер?
- 4) Установите состав продукта взаимодействия амфотерного гидроксида с гидроксидом таллия(I). Какова схема процесса его термического разложения? Предложите координационную формулу этого соединения, укажите симметрию ближайшего окружения центрального атома.
- 5) Гидроксид растворяют в растворе гидроксида таллия(I). Изобразите схематически на графике зависимость содержания неизвестного металла в растворе от концентрации гидроксида таллия(I). На этом же графике пунктиром изобразите аналогичную кривую для растворения гидроксида алюминия в растворе гидроксида таллия(I). Поясните рисунок.
- 6) Предложите вариант тривиального названия гидроксида таллия(I).

9.4. Оксид металла массой 3,299 г при интенсивном охлаждении (-80°C) обработали азотным ангидридом, одновременно пропуская озон. При последующем нагревании в вакууме до 40°C удается

— 4 —

возогнать 0,933 г бесцветного кристаллического вещества, являющегося нитратом, со степенью окисления металла, отличающейся от исходной в оксиде на единицу. Выход нитрата составил 12% от теоретически возможного.

Небольшое количество полученного нитрата с целью изучения процесса термического разложения нагрели на воздухе до 100°C. При этом получен продукт светло-зеленого цвета, а при пропускании выделившихся при этом газов через крепкий раствор щелочи объем газовой смеси уменьшился на 2/3.

При дальнейшем нагревании светло-зеленый порошок непрерывно терял вес вплоть до 350°C. На одной из промежуточных стадий часть продукта растворили в воде. Прозрачный раствор разделили на две равные части. Одну часть обработали щелочью и прокипятили со сплавом Деварда (Al, Cu, Zn), выделившийся при этом аммиак поглощен 100 мл раствора соляной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л. Избыток кислоты нейтрализован 35 мл раствора едкого кали с концентрацией 0,2 моль/л. Вторая половина способна реагировать с 12 мл раствора перманганата калия в кислой среде с концентрацией 0,01 моль/л.

Окончательный продукт термического разложения является смешанным оксидом, содержащим суммарно 82,77% металла в двух степенях окисления.

- 1) Химия какого элемента рассмотрена в задаче?
- 2) Установите состав всех соединений, упомянутых в задаче.
- 3) Приведите схему процесса термического разложения исходного нитрата, напишите уравнения всех реакций.

-5-

9.5. Два твердых вещества, взаимодействуя друг с другом, образуют смесь двух газов с плотностью по воздуху 4,21. После пропускания газовой смеси через воду объем смеси уменьшился на $1/3$, а плотность изросла на 7,42%.

- 1) Определите, какие газы образовались в результате взаимодействия твердых веществ.
- 2) Какие вещества могут находиться в воде после пропускания газовой смеси?
- 3) Напишите уравнения всех описанных реакций.

9.6. При действии 50%-ного раствора серной кислоты на насыщенный водный раствор роданида аммония (NH_4CNS) образуется газ X с плотностью по воздуху 2,07 (температура кипения -50°C , температура плавления -139°C). Влажный газ быстро гидролизуется, образуя смесь газообразных продуктов, плотность которой в 1,54 раз меньше плотности X. При нагревании X до 300°C образуется газ, плотность которого в 2,14 раз меньше плотности X, и простое вещество. Смесь X с воздухом взрывоопасна в пределах концентраций X 11,9-28 объемных процентов.

- 1) Определите состав X.
- 2) Напишите уравнения получения и гидролиза X.
- 3) Напишите уравнение реакции, происходящей при взрыве X с воздухом.
- 4) Какими веществами может быть загрязнен X при получении? Предложите способы очистки X от примесей (в форме уравнений химических реакций).

-6-

Десятый класс

10.1. На соль серебра, содержащую 80,6% серебра и 10,4% азота (по массе), подействовали бромом. При этом выделился газ, относительная плотность которого по воздуху равна 1,8. Этот газ пропустили через 5%-ный раствор горячей серной кислоты. При охлаждении из раствора выпали бесцветные кристаллы.

Навеску полученных кристаллов массой 0,02 г растворили в 5 мл 10%-ной серной кислоты и добавили 5 мл воды. Эту смесь оттитровали 0,0055 М раствором перманганата калия (до появления бледно-розовой окраски). Анализ повторили три раза. На титрование было израсходовано в среднем 11,54 мл титранта.

1. Определите формулу соли серебра.
2. Напишите уравнения описанных реакций.
3. Определите формулу выпавшего кристаллического вещества.
4. Напишите уравнения реакций выделившегося газа со щелочью, водородом, бромом.

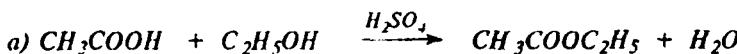
10.2. При действии фтора на иодид палладия (II) образуются только два продукта: черный порошок А и бесцветные кристаллы В, легко возгоняющиеся при атмосферном давлении и при 5°C. Бесцветные кристаллы — сильный фторирующий агент. При действии его на стехиометрическое количество SiO_2 на холода образуются вещества С и D, причем масса конденсированной фазы уменьшается на 17,93%. Черный порошок А при обменной реакции с сильными кислотами дает два ряда солей, а при действии водного раствора гидроксида натрия образует темный осадок Е, содержащий 0,72% водорода и 23% кислорода. Навеску 1,013 г Е поместили в литровый сосуд с воздухом, герметически закрыли и

— 7 —

нагрели до 350°С. При этом образовалось твердое вещество F, а давление в сосуде составило 259,5 к Па.

- Установите формулы всех указанных в условии веществ A-F и напишите уравнения упомянутых реакций
- Нарисуйте пространственное строение молекулы бесцветных кристаллов.

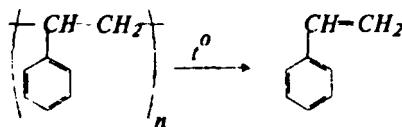
10.3. Укажите, какие побочные процессы могут протекать при проведении следующих реакций (если они возможны):



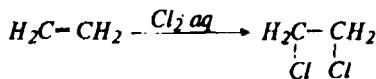
б)



в)



г)



Запишите уравнения (схемы) соответствующих реакций.

10.4. Плотность паров по водороду жидкости А — 20,5, она устойчива к длительному нагреванию и способна гореть на воздухе коптящим пламенем. Под действием алюминида лития А превращается в газообразное вещество Б с плотностью по водороду 22,5. Не более

-8-

чем в три стадии из А можно получить газы В (плотность по водороду 15,5), Г (22) и Д(14). В одну стадию из А можно получить твердое, растворимое в воде вещество Е с молекулярной массой 53,5.

1. Какие вещества зашифрованы под буквами А-Е?
2. Напишите схемы всех превращений с указанием используемых реагентов.

(Агрегатные состояния веществ приведены для 20°C).

10.5. Вещество А представляет собой ядовитый желтый газ с плотностью по водороду 21. Один из способов его получения сводится к реакции хлороформа с гидразином в присутствии гидроксида калия. При фотолизе А образуется нейтральная реакционноспособная частица Б. Частица Б существует в двух различных формах. В одной форме, называемой синглетной, 2 внешних электрона спарены. В другой, триплетной, форме они не спарены. Эта форма представляет собой бирадикал. При фотолизе образуется более реакционноспособная синглетная форма, которая самопроизвольно переходит в более устойчивую триплетную.

1. Приведите молекулярную формулу А. Назовите вещество А. Напишите уравнение образования А. Представьте А как резонансный гибрид нескольких структур.
2. Что представляет собой Б? Приведите его название, молекулярную формулу и название класса, к которому он относится.
3. Требуется изучить различия в реакциях синглетной и триплетной формы с алкенами. Объясните, в каком случае фотолиз смеси вещества А с алкеном нужно проводить в растворе, а в каком — в

— 9 —

газовой фазе при низких давлениях реагентов и в присутствии инертного газа?

4. При изучении реакции Б с алкенами выяснили, что синглетная форма присоединяется стереоспецифично, а триплетная — нестереоспецифично. Так, реакция триплетной формы с цис- или транс-алкеном приводит в обоих случаях к смеси цис- и трансциклогептанового производного. Синглетная же форма образует цис-производное из цис-алкена и транс-производное из транс-алкена. Объясните происходящие явления; приведите механизмы протекающих процессов. Напишите схему химической реакции получения транс-1,2-диметилциклогептана и укажите условия ее проведения.
5. Какие побочные процессы могут мешать получению желаемого продукта в реакции присоединения?

-10-

Одиннадцатый класс

11.1. На соль серебра, содержащую 80,6% серебра и 10,4% азота, действуют бромом. При этом выделяется газ, который в 1,8 раз тяжелее воздуха. Этот газ поглощают горячим 5%-ным раствором серной кислоты. При этом из раствора выпадают бесцветные кристаллы.

Навеску этих кристаллов массой 0,02 г растворяют в 5 мл 10%-ного раствора серной кислоты и добавляют 5 мл воды. Смесь титруют 0,0055 М раствором перманганата калия до появления бледно-розовой окраски. На титрование уходит в среднем 11,54 мл раствора перманганата калия.

- a) Определите состав соли серебра.
- б) Напишите уравнения описанных реакций.
- в) Определите состав выпавших кристаллов.
- г) Напишите уравнения реакций выделившегося газа со щелочью, водородом, бромом.

11.2. При действии фтора на иодид палладия (II) образуются только два продукта: черный порошок А и бесцветные кристаллы В, легко возгоняющиеся при атмосферном давлении и при 5°C. Бесцветные кристаллы — сильный фторирующий агент. При действии его на стехиометрическое количество SiO_2 на холода образуются вещества С и D, причем масса конденсированной фазы уменьшается на 17,93%. Черный порошок А при обменной реакции с сильными кислотами дает два ряда солей, а при действии водного раствора гидроксида натрия образует темный осадок Е, содержащий 0,72% водорода и 23% кислорода. Навеску 1,013 г Е поместили в литровый сосуд с воздухом, герметически

— 11 —

закрыли и нагрели до 350°C. При этом образовалось твердое вещество F, а давление в сосуде составило 259,5 кПа.

- Установите формулы всех указанных в условии веществ A-F и напишите уравнения упомянутых реакций
- Нарисуйте пространственное строение молекулы бесцветных кристаллов.

11.3. В таблице 1 приведены теплоты сгорания в кДж/моль следующих веществ (вода во всех случаях ^{образуется} жидкая).

Таблица 1.

C(тв.)	H ₂ (г.)	C ₂ H ₅ OH(ж.)	CH ₃ COOH(ж.)	CH ₃ COOC ₂ H ₅ (ж.)
393,5	285,8	1366,8	873,7	2247,7

В таблице 2 приведены энтропии в Дж/(моль·град) четырех из тех же соединений:

Таблица 2.

H ₂ O(ж.)	C ₂ H ₅ OH(ж.)	CH ₃ COOH(ж.)	CH ₃ COOC ₂ H ₅ (ж.)
70,0	160,7	159,8	259

- Вычислите теплоты образования (энталпии образования) органических соединений.
- Установите, является ли реакция этерификации экзо- или эндотермической.
- Вычислите константу равновесия реакции этерификации для этилацетата.
- Вычислите возможное содержание этилацетата в равновесной смеси, которое может быть получено при взаимодействии 100 мл

—12—

96%-ного этанола (плотность 0,80 г/мл) и 200 мл 80%-ной уксусной кислоты (плотность 1,07 г/мл).

Все термодинамические характеристики приведены для стандартных условий 25°C.

11.4. Органическое соединение А представляет собой летучую жидкость (T_к кип. 37°/16 мм.рт.ст.) с резким неприятным запахом, пары которого примерно в 4 раза тяжелее воздуха. При сжигании 52,8 г вещества А в избытке кислорода образуются не имеющий запаха газ и 64,32 г водного раствора некоторой кислоты с массовой долей кислоты 73,13%. Для полной нейтрализации кислоты требуется 720 мл 2 М раствора гидроксида калия. Полученный газ пропустили через баритовую воду, при этом выделилось 189,12 г белого кристаллического осадка. Осадок отфильтровали и фильтрат прокипятили; при этом выделилось еще 189,12 г того же осадка.

- a) Определите вещество А; напишите уравнения описанных реакций.
- b) Какое из хорошо известных по школьной программе веществ Вы можете предложить в качестве ближайшего аналога соединения А?
- c) Сравните:
 - 1) пространственное соединение молекул соединения А и его аналога
 - 2) распределение электронной плотности в этих молекулах
 - 3) реакционную способность соединения А и его аналога в реакциях бромирования и нитрования.

—13—

11.5. Соединение А состава C_4H_8O реагирует с водным раствором перманганата калия, бромной водой и газообразным бромоводородом, образуя соединения Б, В, Г. При нагревании Б, В, Г с водой во всех трех реакциях образуется органическое соединение Д. При этом в двух водных растворах содержится вещество Е, а в третьем — вещество Ж, одно из веществ (Е или Ж) при взаимодействии с Д в присутствии кислоты образует соединение Х и У состава $C_4H_{10}O_2$ и $C_6H_{14}O_2$.

- а) Напишите структурные формулы всех устойчивых ациклических соединений состава C_4H_8O .
- б) Выберите из этих изомеров формулы тех соединений, которые будут реагировать со всеми тремя названными реагентами.
- в) Установите структурную формулу А.
- г) Напишите схемы описанных в задании превращений.
- д) Предложите 1-2 способа получения вещества А.

