

ШИФР \_\_\_\_\_

# **ХИМИЯ**

**1993 ГОД**



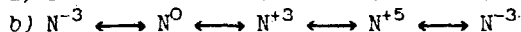
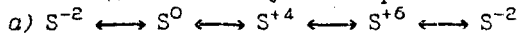
## ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ. ХИМИЯ. 1993 г.

## ЧЕТВЕРТЫЙ ЭТАП

## ДЕВЯТЫЙ КЛАСС

Задачи теоретического тура.

1. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие схемы превращений (как слева направо, так и справа налево). Представьте только один вариант ответа, желательно с минимальным числом стадий. Укажите условия протекания каждой реакции.



(8 баллов)

2. 1.10 г пирита подвергли обжигу. Образовавшийся огарок прокалили в токе водорода. Полученное вещество обработали при нагревании избытком соляной кислоты, в этот рас.вор добавили перекись водорода и насытили аммиаком. Выделившийся осадок количественно отделили и растворили в соляной кислоте, добавили избыток иодида калия. Для обесцвечивания полученного раствора израсходовано точно 50 мл 0.1M раствора тиосульфата натрия.

a) Напишите уравнения всех реакций.

b) Рассчитайте содержание пустой породы в пирите, учитывая, что все реакции протекают количественно (10 баллов).

3. Металлический рубидий был впервые получен Бунзеном в 1863 году прокаливанием углекислого рубидия с сажей при температуре выше  $1000^{\circ}\text{C}$ . Тенар и Гей-Люссак выделили металлический калий, прокаливая смесь либо сода, либо натровой щелочи с железом при  $1100^{\circ}\text{C}$ . Один из современных методов получения металлического калия основан на вытеснении его из хлорида натрия.

a) Напишите уравнения упомянутых реакций.

b) Не противоречат ли эти реакции положению металлов в стандартном ряду напряжений или известным Вам фактам о сравнительной химической активности элементов? Ответ поясните.

c) При каких условиях и с использованием какой аппаратуры осуществляется в промышленности последняя реакция? d) Предложите способ получения металлического бария (10 баллов).

4. При приливании к 100 г 8%-ного раствора вещества А такой же массы 8%-ного раствора хлорида бария выделяется 0.86 л (н.у.) газа В и выпадает 7.58 г белого осадка С. Концентрация А в растворе после реакции 0.81%.

a) Определите состав А, В и С.

b) Что будет происходить при нагревании раствора А? Напишите уравнение реакции.

c) Напишите уравнения всех описанных в задаче реакций.  
(10 баллов)

5. При сжигании 2.24 л (н.у.) смеси оксида углерода(II) и кислорода выделяется 11.32 кДж теплоты, а плотность продуктов в 1.25 раз больше, чем исходная плотность газов. При сжигании того же объема смеси оксида азота(I) и оксида углерода(II) выделяется 0.925 кДж теплоты, а плотность продуктов в 1.25 раз меньше плотности исходной смеси. Определите:

a) Тепловой эффект образования оксида азота(I) из простых веществ;

b) Составы газовых смесей, используемых для сжигания (в объемных процентах);

c) Тепловой эффект сгорания оксида углерода(II) в кислороде.  
(12 баллов)

ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ. ХИМИЯ. 1993 г.

ЧЕТВЕРТЫЙ ЭТАП

ДЕВЯТЫЙ КЛАСС

Задание экспериментального тура.

Определите концентрацию раствора щелочи (моль/л). Используйте для этого только предложенные реактивы и оборудование.



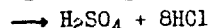
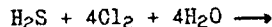
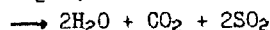
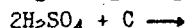
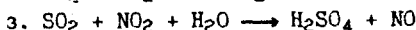
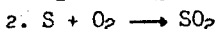
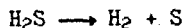
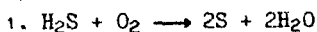
## ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ. ХИМИЯ. 1993 г.

## ЧЕТВЕРТЫЙ ЭТАП

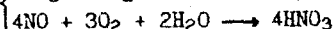
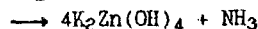
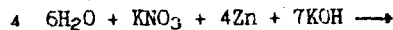
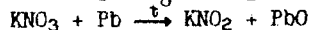
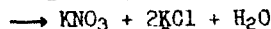
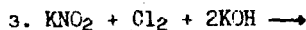
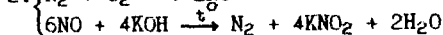
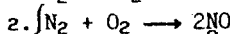
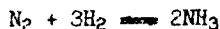
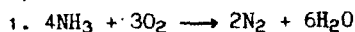
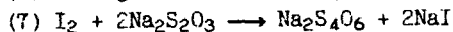
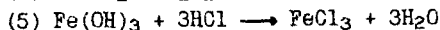
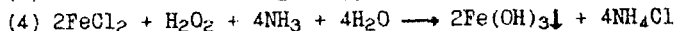
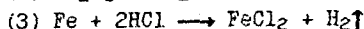
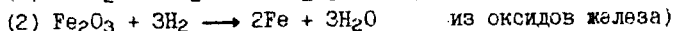
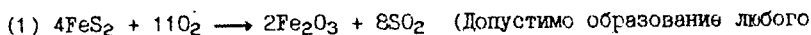
## ДЕВЯТЫЙ КЛАСС

Решение задач теоретического тура.Задача 1.

а)

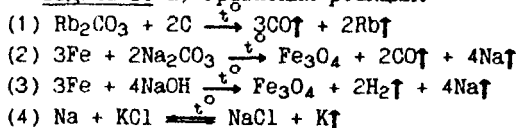


б)

Задача 2. Уравнения реакций:

На титрование иода (7) израсходовано  $0.05 \times 0.1 = 0.005$  моль тиосульфата натрия. 1 моль тиосульфата натрия соответствует 1 моль пирита; следовательно, количество пирита также  $0.005$  моль или  $0.005 \times 120 = 0.6$  г. Примесей было  $1.10 - 0.6 = 0.5$  г или  $0.5 / 1.1 = 0.454$  или 45.5%.

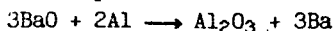
Задача 3. а) Уравнения реакций:



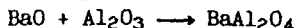
б) Приводимый в учебниках стандартный ряд напряжений металлов справедлив только для водных растворов с определенной концентрацией (1М) и при строго определенной температуре (25°C), так что к задаче ряд напряжений, строго говоря, отношения не имеет. то касается сравнительной химической активности, то и она зависит от конкретных условий. Так, активный при обычных условиях натрий, выше 1700°C уже не реагирует с кислородом, а оксид менее активного алюминия стабилен при этой температуре и даже еще не плавится. Химическую активность при высоких температурах определяют многие факторы. В данном случае возможность протекания реакций (1-3) при высокой температуре объясняется высокой прочностью решетки магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и выделением большого количества газообразных продуктов (значительным ростом энтропии).

с) Реакция (4) становится возможной также при высоких температурах (около 1000°C). Калий более летуч, чем натрий ( $T_{\text{кип}}$  соответственно 761 и 886°C). Удаление калия способствует сдвигу равновесия вправо. Через расплав KCl пропускают пары натрия снизу вверх; пары обогащаются калием, который концентрируется вверху колонны. Образовавшийся сплав калия-натрия ректифицируют в вакууме. Ряд напряжений и здесь ни причем.

д) Алумотермия:



Побочная реакция:



Допустимо также использовать реакцию восстановления углем (металл загрязняется карбидом)

Задача 4. Поскольку А остается в растворе, то:

$$\left. \begin{aligned} \nu(\text{B}) &= 0.36/22.4 = 0.0384 \text{ моль} \\ \nu(\text{BaCl}_2) &= 8/208.2 = 0.0384 \text{ моль} \end{aligned} \right\} = \nu(\text{C}) = 0.0384 \text{ моль}$$

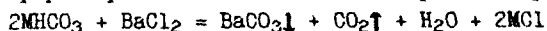
Молярная масса С составит  $7.58/0.0384 = 197.3 \text{ г/моль}$ .



Наиболее вероятно, что С - малорастворимая соль бария; В - кислотный оксид; А - кислая соль.

197.3 - 137.3 = 60 (масса аниона на 1 моль бария). Это отвечает карбонат-иону. Тогда В -  $\text{CO}_2$ , С -  $\text{BaCO}_3$ , А - гидрокарбонат. После реакции в растворе осталось:  $0.81 \times (200 - 7.58 - 1.69) / 100 = 1.54$  г А.

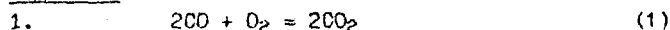
Прореагировало  $8 - 1.54 = 6.46$  г А. Уравнение реакции:



Тогда  $M(\text{MnHCO}_3) = 6.46 / 2 \times 0.0384 = 84$  г/моль. Это отвечает гидрокарбонату натрия; значит А -  $\text{NaHCO}_3$ .

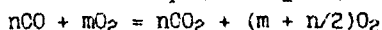
При нагревании происходит реакция:  $2\text{NaHCO}_3 \xrightarrow{t^\circ} \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ .

### Задача 5.



Для стехиометрической смеси объем уменьшается в 1.5 раза. Возможны варианты:

а) Избыток кислорода [ $\nu(\text{O}_2) > \nu(\text{CO})$ ]



$$n + m = 1.25(m + n/2)$$

$$m = 1.5n \quad (n + m = 1)$$

$$m = 0.6; n = 0.4; \text{ т.е. } 60 \text{ об.\% } \text{O}_2 \text{ и } 40 \text{ об.\% } \text{CO}.$$

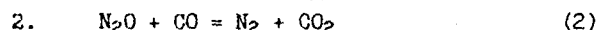
б) Избыток CO [ $\nu(\text{O}_2) < \nu(\text{CO})$ ]



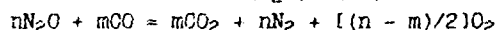
$$n + m = 1.25(2m + n - 2m)$$

$$m = 0.25n; n = 0.8; m = 0.2; \text{ т.е. } 20 \text{ об.\% } \text{O}_2 \text{ и } 80 \text{ об.\% } \text{CO}.$$

В обоих случаях в реакцию вступает 0.04 моль CO. Тепловой эффект составляет  $11.32 / 0.04 = 283$  кДж/моль.



Объем не изменяется.  $\nu(\text{N}_2\text{O}) > \nu(\text{CO})$ :



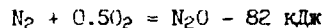
$$1.25(m + n) = m + n + (n - m)/2$$

$$3m = n \Rightarrow 75 \text{ об.\% } \text{N}_2\text{O} \text{ и } 25 \text{ об.\% } \text{CO}.$$

$$\nu(\text{CO}) = 0.1 \times 0.25 = 0.025 \text{ моль}.$$

При горении CO выделяется теплота  $Q = 283 \times 0.025 = 7.075$  кДж.

$$0.075Q_1 + 7.075 = 0.925; \quad Q_1 = -82 \text{ кДж/моль}.$$



ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ. ХИМИЯ. 1993 г.  
ЧЕТВЕРТЫЙ ЭТАП  
ДЕВЯТЫЙ КЛАСС

Решение задания экспериментального тура.

В качестве индикатора кислотно-основного титрования в аналитической химии иногда используют сульфат алюминия. Этот реактив даже был включен в один из справочников, посвященный индикаторам (Индикаторы, Под ред. Э.Бишоп, пер. с англ., М., "Мир", 1976, Т.1, С.233).

Для проведения анализа 25 мл 0.1 М раствора соляной кислоты отбирают ной пипеткой в коническую колбу для титрования. Туда же помещают некоторое количество сульфата алюминия (на кончике шпателя). Титрование проводят раствором щелочи (концентрацию которой нужно определить). Для титрования используют черный экран. Конец титрования определяется по выпадению белого осадка гидроксида алюминия. В расчетах используется известная формула  $V_1 \cdot N_1 = V_2 \cdot N_2$ .

## ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ. ХИМИЯ. 1993 г.

## ЧЕТВЕРТЫЙ ЭТАП

## ДЕСЯТЫЙ КЛАСС

Задачи теоретического тура.

1. Нагревание кристаллического вещества А в вакуированном сосуде до  $200^{\circ}\text{C}$  привело к образованию четырех газов в мольном соотношении 1:1:1:1. При охлаждении сосуда до  $0^{\circ}\text{C}$  образовалось кристаллическое вещество В. При этом один из газов, который имеет плотность по водороду 14 и горит на воздухе, в реакцию не вступил.

а) Каковы формулы веществ А и В? Где используются эти вещества?

б) Взаимодействие двух из упомянутых выше газов в мольном соотношении 2:1 привело к кристаллическому веществу С. Изобразите структурную формулу этого вещества.

с) Какое широко известное удобрение получается при термической дегидратации вещества С? (8 баллов).

2. При обработке 2-метил-1,4-дихлорбутана водным раствором, содержащим 2 моль гидроксида калия, получается вещество А. При действии фосфорной кислоты на вещество А образуется летучее вещество В, которое не обесцвечивает бромную воду и в обычных условиях не реагирует с натрием. В присутствии оксида алюминия при повышенной температуре вещество А превращается в соединение С, которое, в свою очередь, может присоединить 1 моль водорода с образованием нескольких изомерных продуктов, среди которых преобладает изомер D, являющийся термодинамически наиболее устойчивым среди остальных. Изомер D в разбавленном растворе  $\text{KMnO}_4$  превращается в соединение E, обладающее следующими свойствами. Под действием 30%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  оно дегидратируется и перегруппировывается в соединение F. При окислении тетраацетатом свинца соединение E расщепляется на два вещества G и H, являющихся продуктами крупнотоннажного органического синтеза. Вещество G дает реакцию серебряного зеркала, а вещество H - нет, но оба реагируют с соединением E с образованием циклических продуктов I и J, соответственно.

Напишите уравнения всех протекающих реакций (12 баллов).

3. При сжигании 2.40 г органического соединения X в избытке кислорода (плотность кислорода по водороду 16) получили 4.39 г углекислого газа (плотность углекислого газа по водороду 44) и 1.99 г воды (плотность воды по водороду 10).

а) Определите простейшую формулу X.

б) Известно, что пары X примерно в 3.3 раза тяжелее воздуха. Определите молекулярную формулу X.

с) Известно, что молекула X неполярна (дипольный момент равен 0), а в результате реакции с хлором на свету (молярное соотношение 1:1) получается только одно моноклорпроизводное X. Определите структурную формулу X.

д) Сколько дихлорзамещенных изомеров X может существовать? Приведите их структурные формулы (13 баллов).

4. Спектроскопия протонного магнитного резонанса (ПМР) – одно из наиболее мощных средств исследования строения органических соединений.

Каждому типу структурно эквивалентных атомов H в молекуле изучаемого соединения в спектре ПМР соответствует свой пик (сигнал). Интенсивность пика в спектре пропорциональна числу атомов H данного типа в молекуле. К примеру, в спектре ПМР этанола присутствуют три сигнала с соотношением интенсивностей 3:2:1.

а) В спектре ПМР N,N-диметилформамида, измеренном при 80°C, наблюдаются сигналы от двух типов протонов, а при -70°C – от трех типов протонов. Объясните эти различия.

б) Каково соотношение интенсивностей пиков в спектрах N,N-диметилформамида, измеренных при температурах -70°C и 80°C?

с) Как объяснить наличие в спектре ПМР N-метилформамида сигналов от 6 групп атомов H? (9 баллов).

5. 20.73 г  $\text{XeF}_4$  растворили в большом объеме воды. При этом выделилась смесь газов с плотностью по водороду 55.72. К оставшемуся раствору прибавили избыток баритовой воды, что привело к выпадению 73.41 г осадка. При нагревании осадка выше 600°C образовалась смесь газов, поддерживающая горение, с плотностью по водороду 35.36.

а) Напишите уравнения протекающих реакций.

б) Объясните количественные результаты проведения экспериментов (14 баллов).

6. К одним из крупнейших в мире месторождений калийных солей относится Верхнекамское на Среднем Урале. Оно состоит из пластов сильвинита ( $KCl \cdot NaCl$ ) и карналлита ( $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ). В России хлорид калия (важнейшее калийное удобрение) получают в основном из сильвинита двумя способами: флотационным и галургическим (растворением с отдельной кристаллизацией).

а) В чем состоит сущность этих методов?

б) Предложите принципиальную схему (последовательность основных операций) производства хлорида калия из сильвинита галургическим способом.

в) Дайте обоснованные на Ваш взгляд оценки достоинств и недостатков каждого из методов (10 баллов).

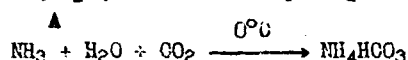
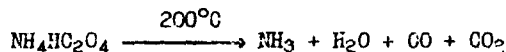
## ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ. ХИМИЯ. 1993 г.

## ЧЕТВЕРТЫЙ ЭТАП

## ДЕСЯТЫЙ КЛАСС

Решение задач теоретического тура.

Задача 1. а) Непрореагировавший газ - CO. Он может образовываться лишь при термическом разложении формиатов и оксалатов. Поскольку четыре газа могут образовываться из оксалата, второй газ - CO<sub>2</sub>. Из производных щавелевой кислоты условию задачи удовлетворяет аммонийная соль, а именно - гидрооксалат аммония. Тогда третий газ - NH<sub>3</sub>, а четвертый - водяной пар (при 200°C):



В

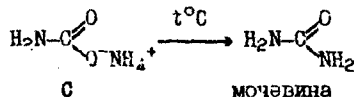
В - гидрокарбонат аммония. Он, как и вещество А (в виде кристаллогидрата  $\text{NH}_4\text{HC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), используется в пищевой промышленности.

б) Эти газы - NH<sub>3</sub> и CO<sub>2</sub> - реагируют с образованием аммонийной соли карбаминной кислоты С:



С

с)

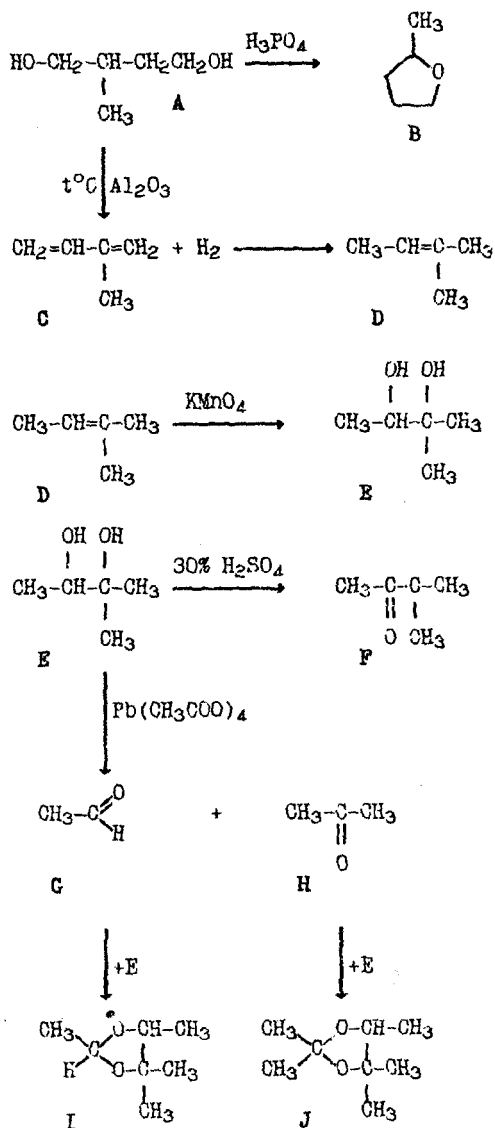


С

мочевина

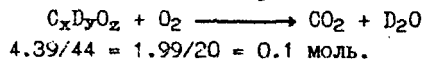
Задача 2.

А



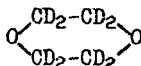
Задача 3.

Из плотностей по водороду молекулярные массы:  $O_2$  - 32 (нормальная);  $CO_2$  - 44 (нормальная);  $H_2O$  - 20, т.е. мы получили из неизвестного вещества и обычного кислорода тяжелую воду  $D_2O$  (возможен вариант  $THO$ ).



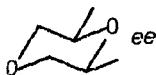
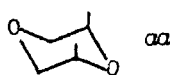
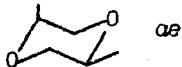
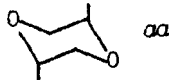
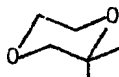
В массу 24 г, которая дает при сгорании по 1 моль  $CO_2$  и  $D_2O$ , входит кислород массой  $24 - (12+4) = 8 \Rightarrow$  простейшая формула  $X$ :  $C_2D_4O$ . Из плотности паров  $X$  по воздуху следует, что молекулярная масса  $X$  соответствует удвоенной простейшей формуле  $C_4D_8O_2$ .

Неполярной молекуле такого состава соответствует циклическая структура:



Это полностью дейтерированный диоксан; его молекула даст с хлором только один монохлорзамещенный продукт.

Для дихлорзамещенных молекул будет существовать *цис-транс*-изомерия (если атомы хлора у разных углеродов); всего получится 7 дихлорпроизводных (черточкой обозначены атомы хлора):

3,5-дихлор-(*цис*)3,5-дихлор-(*транс*)3,5-дихлор-(*цис*)2,5-дихлор-(*транс*)2,5-дихлор-(*цис*)2,5-дихлор-(*транс*)

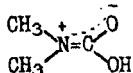
2,2-дихлор-

Если бы тяжелая вода имела состав  $THO$ , то было бы возможно существование много большего числа изомеров.



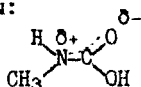
**Задача 4.** При  $80^{\circ}\text{C}$  метильные группы в N,N-диметилформамиде эквивалентны:  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}=\text{O}$ ; два типа атомов водорода с соотношением 6:1.

При  $-70^{\circ}\text{C}$  за счет затрудненного вращения вокруг связи N-C (вклад структуры А) имеем три типа неэквивалентных атомов H с соотношением

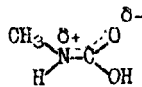


А

3:3:1. Для  $\text{CH}_3\text{NH}-\text{CHO}$  при низкой температуре одновременно существуют две структуры:



и



три типа атомов H

три типа атомов H

в смеси - 6 типов - 6 сигналов.

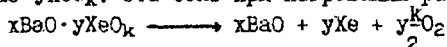
**Задача 5.**

$$M_{\text{XeF}_4} = 207.3 \quad \nu_{\text{XeF}_4} = \frac{20.73}{207.3} = 0.1 \text{ моль.}$$

При растворении в воде  $\text{XeF}_4$  образуется HF (0.4 моль), и при действии  $\text{Ba}(\text{OH})_2$



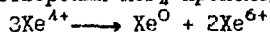
образуется 0.2 моль  $\text{BaF}_2$  или  $175.3 \times 0.2 = 35.06$  г. Очевидно, что в осадок должно выпадать еще какое-то вещество, возможно, бариевая соль одной из ксенонových кислот, формулу которой удобно записать в виде  $x\text{BaO} \cdot y\text{XeO}_k$ . Эта соль при нагревании распадается:



Средняя молекулярная масса газовой смеси

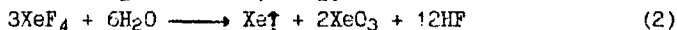
$$\frac{131.3 + \frac{k}{2} \cdot 32}{1 + \frac{k}{2}} = 35.86; \text{ откуда } k=3 \text{ и в растворе содержался } \text{XeO}_3. \text{ При}$$

растворении  $\text{XeF}_4$  происходит диспропорционирование:



Плотность газа, образующегося при растворении  $\text{XeF}_4$ , меньше плотности Xe ( $131.3/2=65.65$ ). Следовательно, в газовой смеси содержится более легкий газ. Естественно предположить, что это - кислород. Определим его содержание:

$$\frac{131.3 + \alpha \cdot 32}{1 + \alpha} = 55.72 \times 2, \text{ откуда } \alpha = 0.25$$

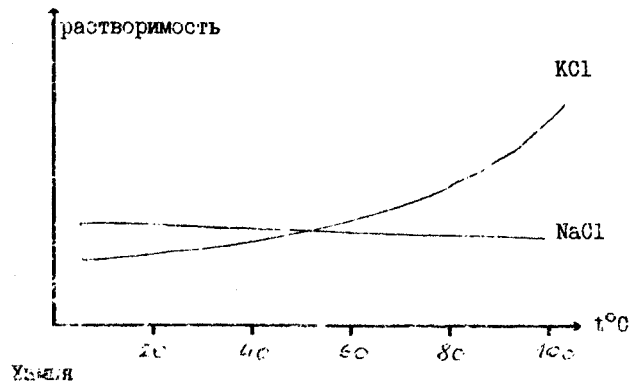


На 1 моль Хе, образующегося по (1), приходится 3 моль Хе, образующегося по (2). Из 0.1 моль  $\text{XeF}_4$  по (1) прореагировало 0.01 моль, по (2) - 0.09 моль; следовательно, образовалось  $0.09 \times 2/3 = 0.06$  моль  $\text{XeO}_3$ .

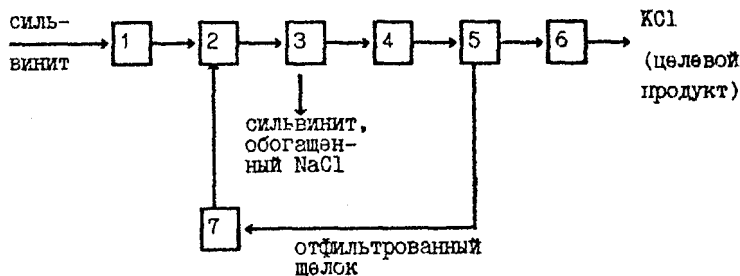
Масса соли  $x\text{BaO} \cdot y\text{XeO}_3 = 73.41 - 35.06$  (масса  $\text{BaF}_2$ ) = 38.35 г. В состав соли входит  $(38.35 - 0.06 \times 179.3)/153.3 = 0.18$  моль  $\text{BaO}$ . Тогда состав соли  $\text{Ba}_3\text{XeO}_6$ :



**Задача 6.** Сущность метода флотации - разделение минералов (веществ), основанное на различной способности их поверхности смачиваться водой. Флотация водорастворимых веществ проводится из насыщенных растворов. Различие смачиваемости достигается добавлением флотореагентов, молекулы которых содержат гидрофильную и гидрофобную части. В случае флотации сильвинита часто используются алифатические амины (с  $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ ), способные селективно адсорбироваться хлоридом калия, уменьшая его смачиваемость. Галургический способ основан на различной растворимости  $\text{KCl}$  и  $\text{NaCl}$  в зависимости от температуры. В растворах, насыщенных солями, с повышением температуры до  $90 - 100^\circ\text{C}$  содержание  $\text{NaCl}$  практически не изменяется, а содержание  $\text{KCl}$  возрастает практически в 2 раза. При охлаждении такого горячего раствора будет кристаллизоваться лишь  $\text{KCl}$ .



## Принципиальная схема:



1. Измельчение сырья.
2. Обработка сylvинита горячим щелоком.
3. Отделение горячего раствора от избытка сylvинита.
4. Охлаждение раствора, кристаллизация KCl.
5. Фильтрация кристаллов KCl, отделение щелока.
6. Сушка KCl.
7. Нагревание обратного щелока.

## Достоинства метода флотации:

Процесс проходит при комнатной температуре, следовательно:

- а) меньшая коррозия аппаратуры,
  - б) меньшая энергоёмкость процесса,
- и, как правило, ниже себестоимость.

## Достоинства галургического метода:

1. Более высокая степень чистоты извлекаемого продукта.
2. Отсутствие флотореагентов.

ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ. ХИМИЯ. 1993 г.  
ЧЕТВЕРТЫЙ ЭТАП  
ДЕСЯТЫЙ КЛАСС

Задание экспериментального тура.

Определите состав кристаллогидрата в выданной навеске сульфата меди. Для проведения анализа используйте только имеющиеся реактивы и оборудование.

Составьте краткую методику и напишите уравнения реакций, протекающих при проведении анализа. В ответе приведите количество кристаллизационной воды с точностью до трех значащих цифр.



## ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ. ХИМИЯ. 1993 г.

## ЧЕТВЕРТЫЙ ЭТАП

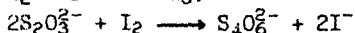
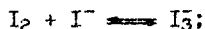
## ДЕСЯТЫЙ КЛАСС

Решение задания экспериментального тура.

Выданную навеску кристаллогидрата количественно переносят через сухую воронку в мерную колбу на 100 мл. Туда добавляют 3 мл раствора серной кислоты, и объем доводят дистиллированной водой до метки.

Для проведения анализа 10 мл приготовленного раствора отбирают мерной пипеткой в коническую колбу для титрования; к этому раствору добавляют 10 мл 10%-ного раствора иодида калия. Титрование проводят стандартным раствором тиосульфата натрия до бледно-желтой окраски. Далее добавляют 5 капель крахмала и продолжают титрование до обесцвечивания раствора.

В ходе анализа протекают следующие химические реакции:



## ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ. ХИМИЯ. 1993 г.

ЧЕТВЕРТЫЙ ЭТАП  
ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАССЗадачи теоретического тура.

1. Для полной нейтрализации 10,0 мл раствора, содержащего одновременно серную и азотную кислоты, израсходовано 16,8 мл раствора гидроксида бария с концентрацией 2,38 моль/л, при этом образовалось 7,00 г осадка.

а) Вычислите концентрацию в молях на литр каждой из кислот в исходном растворе.

б) Какой объем займет при 20°C и давлении 745 мм.рт.ст. газ, который выделился бы при нагревании исходного раствора с 2,0 г порошкообразной меди? ( 8 баллов )

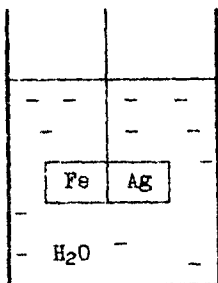
2. Кристаллическое вещество А, выделенное из природных объектов, имеет формулу  $C_5H_{10}O_4$ . Его водный раствор дает реакцию серебряного зеркала. Нагревание А с водным раствором иодоводорода и красным фосфором ведет к образованию н-пентана. При действии уксусного ангидрида вещество А образует соединение  $C_{11}H_{16}O_7$ , нерастворимое в воде и не дающее реакции серебряного зеркала, но при нагревании с водой легко превращающееся в соединение  $C_9H_{14}O_6$ , способное давать реакцию серебряного зеркала. Нагревание А с метанолом в присутствии следов хлороводорода дает соединение  $C_6H_{12}O_4$ , не способное к реакции серебряного зеркала.

а) Установите структурные формулы вещества А и продуктов его превращений.

б) Запишите уравнения проведенных реакций.

с). Изобразите возможные варианты пространственного строения вещества А. ( 13 баллов )

3. В стакане с водой в горизонтальном положении подвесили на нити цилиндрический стержень, сваренный из серебра и железа (см. схему):



1. Как будет изменяться положение стержня после добавления раствора сульфата меди (II)? Изменением плотности жидкости пренебречь.
2. Поясните природу ожидаемого эффекта (7 баллов).

4. В модельном лабораторном опыте после длительного кипячения с обратным холодильником смеси 43 мл 96% (проценты по массе) этанола (плотность 0,79 г/мл), 19 мл 80% уксусной кислоты (плотность 1,15) и 0,5 мл концентрированной серной кислоты (плотность 1,8) массовая доля этилацетата составила 15,6%.

а) Вычислите выход того же эфира, который может быть получен при взаимодействии при той же температуре 300 л 70% водного этанола (плотность 0,85), 500 л 75% уксусной кислоты (плотность 1,18 кг/л) и пропорционального количества серной кислоты.

б) Как экспериментально можно определить величину выхода сложного эфира?

с) Как можно повысить выход сложного эфира, используя то же сырье? ( 12 баллов )

5. Органическое соединение X содержит, согласно данным элементного анализа, 68,2% углерода, 13,6% водорода и 18,2% кислорода по массе. Изучение X методом протонного магнитного резонанса показало, что в молекуле этого соединения содержатся два типа структурно различных атомов водорода.

а) Какова структурная формула X?

б) Предложите метод синтеза X. ( 6 баллов )



6. К 166,0 г 26% раствора хлорида кальция добавили 40,6 г безводной соли, а затем 69,0 г гексагидрата хлорида кальция. Растворимость последнего соответствует содержанию 74,5 г хлорида кальция в 100 г воды ( $20^{\circ}\text{C}$ ).

а) Определите, произойдет ли кристаллизация в полученной смеси после установления равновесия ( $20^{\circ}\text{C}$ ).

б) Вычислите массу и концентрацию образовавшегося в итоге раствора. ( 8 баллов )

## ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ. ХИМИЯ. 1993 г.

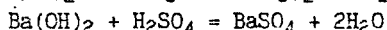
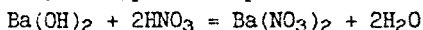
## ЧЕТВЕРТЫЙ ЭТАП

## ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС

Решение задач теоретического тура.

Задача 1. В 10,0 мл раствора содержалось  $0,0168 \times 2 \times 2,38 = 0,08$  экв. кислот,

что следует из следующих уравнений реакций:



Выпавший осадок сульфата бария соответствует  $7,00/233 = 0,03$  моля серной кислоты. Значит, концентрация  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в исходном растворе равна  $100 \times 0,03 = 3,0$  моль/л, а азотной кислоты -  $100 \times (0,08 - 0,06) = 2$  моль/л.

Схема реакции смеси кислот с медью :



Значит, выделится 0,02 моля NO, что соответствует объему NO при 20°C и 745 мм.рт.ст., равному 490 мл.

Количество медного порошка  $2/63,5 = 0,03$  моля отвечает полному израсходованию  $\text{HNO}_3$ .

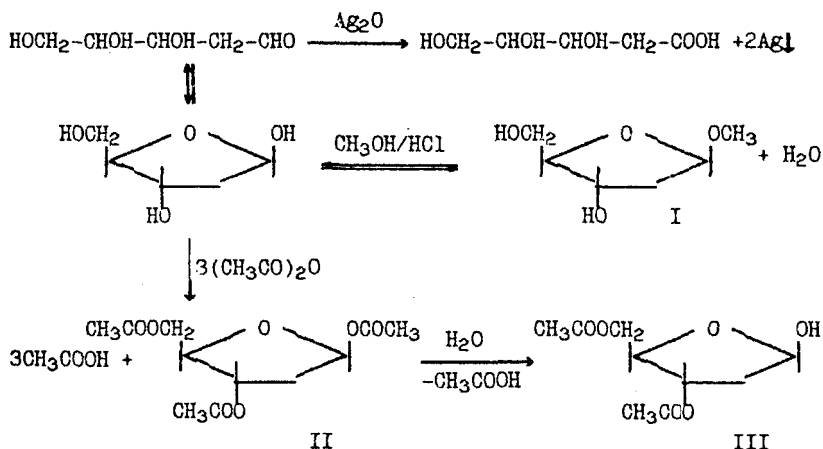
Задача 2. а) Поскольку продукт восстановления А - н-пентан, А имеет неразветвленный углеродный скелет.

б) поскольку А дает реакцию серебряного зеркала, оно содержит группу  $-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{smallmatrix}$

в) поскольку А ацилируется до триацетата  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_7$ , оно содержит 3 гидроксильных группы.

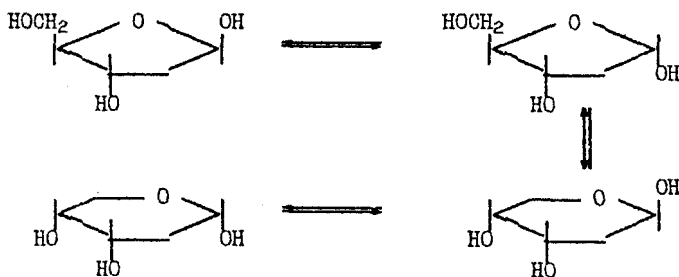
г) отсюда следует, что А - тригидроксипентаналь. Этому групповому составу отвечает природное соединение Д-2-дезоксирибоза:  $\text{HOCH}_2-\text{CH(OH)}-\text{CH(OH)}-\text{CH}_2-\text{CHO}$ , выделяемое при гидролизе ДНК.

д) особые свойства одного из трех гидроксильных групп А (легкий гидролиз триацетата до диацетата  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_6$ ) образование метилового эфира с метанолом в присутствии HCl свидетельствуют о способности А находиться также в циклической форме:



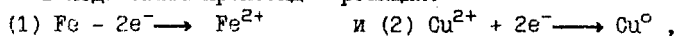
соединения I и II не дают, а III - дает реакцию серебряного зеркала, поскольку лишь III способно переходить в ациклическую форму, содержащую группу -CHO.

е) кроме указанной циклической формы, А может существовать в трех других:



**Задача 3.** На концы стержня (серебряный и железный) действуют сила Архимеда и сила тяжести. Поскольку разностью плотностей воды и раствора  $\text{CuSO}_4$  можно пренебречь, изменение Архимедовой силы, действующей на элементы стержня, тоже пренебрежимо мало.

В ходе опыта произойдет реакция:



что будет сопровождаться изменением положения центра тяжести сте-

ржня. Если он сместится, положение стержня станет наклонным.

Важно, что реакция (2) будет преимущественно протекать на более электроотрицательном металле этой гальванической пары, т.е. на серебре. Итак, в результате центр тяжести (за счет уменьшения массы железной и увеличения массы серебрянной части стержня) сместится к серебрянному "полосу" стержня, он и окажется внизу.

Задача 4. Реакция эстерификации обратима, ее равновесие характеризуется величиной константы равновесия, которая зависит лишь от температуры:



$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}$$

Определим K: в исходной смеси было  $43 \times 0,79 = 34,0$  (г) 95%-ного этанола, т.е. 32,3 г  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и 1,70 г воды;  $19 \times 1,15 = 21,9$  (г) 83%-ной уксусной кислоты, т.е. 18,1 г  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 3,71 г воды;  $0,5 \times 1,8 = 0,9$  (г)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Общая масса смеси 56,7 г. По окончании реакции образовалось  $56,7 \times 0,156 = 8,8$  г этилацетата (0,1 моль). Значит, к имевшимся 5,4 г воды (0,3 моля) добавится 0,1 моль, всего будет 0,4 моля воды. Количество этанола (0,7 моля) уменьшится до 0,6 моля, уксусной кислоты (0,3 моля) — до 0,2 моля. Поэтому

$$K = \frac{0,1 \times 0,4}{0,2 \times 0,6} = 1/3$$

Вычислим количество веществ во второй смеси:

$300 \text{ л} \times 0,85 = 255$  (кг) 70%-ного этанола содержит 178,5 кг этанола (3,88 кмоль) и 76,5 кг воды;

$500 \text{ л} \times 1,18 = 590$  (кг) 75%-ной уксусной кислоты содержат 442,5 кг уксусной кислоты (7,38 кмоль) и 83,0 кг воды.

Общее количество воды 8,86 кмоль.

Пусть образуется X кмоль этилацетата, тогда

$$\frac{1}{3} = \frac{X(X + 8,86)}{(3,88 - X)(7,38 - X)}$$

отсюда  $X = 0,73$  (кмоль), а выход этилацетата  $100\% \times 0,73/3,88 = 18,8\%$ . Измерить его можно, оттитровав  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в пробе жидкой смеси.

Сместить равновесие этерификации можно, повысив выход - отгоняя продукт из смеси.

Задача 5. Вычислим брутто-формулу X:

$\text{C} : \text{H} : \text{O} = 68,2/12 : 13,6/1 : 18,2/16 = 5 : 12 : 1$ , т.е.  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ . Это формула насыщенного спирта или простого эфира.

В поисках ответа возможен перебор всех возможных структур, отвечающих указанной формуле (14 структур), либо логический анализ условия: нет такого радикала  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ , где все 11 атомов H были бы эквивалентны (вторая группа атомов H - 1 протон в составе гидроксила). Значит, это простой эфир. Два высокосимметричных насыщенных радикала, содержащих в сумме 5 углеродных атомов - это  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$  и  $\text{CH}_3$ . Итак, X - это  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$ .

Метод синтеза:



Задача 6. Общая масса раствора равна  $166,0 + 40,6 + 69,0 = 275,6$  (г), в том числе  $166 \times 0,26 + 40,6 + 111/219 \times 69 = 118,73$  (г)  $\text{CaCl}_2$  и  $156,87$  (г)  $\text{H}_2\text{O}$ .

Данное количество воды способно растворить при  $20^\circ\text{C}$   $156,87 \times 74,5/100 = 116,87$  г  $\text{CaCl}_2$  что меньше 118,73.

Значит кристаллизация гексагидрата произойдет.

Концентрация полученного раствора соответствует концентрации насыщенного раствора, то есть  $74,5/174,5 \times 100\% = 42,6\%$ .

Обозначим через X массу  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , выкристаллизовавшегося из смеси при  $20^\circ\text{C}$ . Тогда масса раствора  $275,6 - X$ , масса растворенного  $\text{CaCl}_2$   $118,73 - 111/219 X$  (г), и

$$\frac{118,73 - 111/219 X}{275,6 - X} = \frac{74,5}{174,5}; \text{отсюда } X = 13,4 \text{ (г)}.$$

Значит, масса образовавшегося после кристаллизации раствора составляет 262,2 г.

ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ. ХИМИЯ. 1993 г.  
ЧЕТВЕРТЫЙ ЭТАП  
ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС

Задание экспериментального тура.

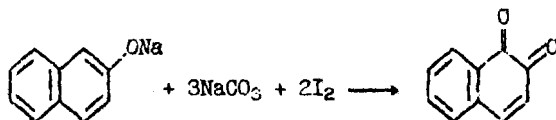
Определите массовую долю (% масс)  $\beta$ -нафта в техническом образце, используя для этого только предложенные реактивы и оборудование. Составьте краткую методику и напишите уравнения соответствующих реакций.



ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ. ХИМИЯ. 1993 г.  
ЧЕТВЕРТЫЙ ЭТАП  
Одиннадцатый класс

Решение задания экспериментального тура.

Каждую из двух точных навесок технического  $\beta$ -нафтола растворяют в 100 мл дистиллированной воды в конической колбе на 200 мл при нагревании на водяной бане, охлаждают раствор до комнатной температуры, добавляют 2,5 г гидрокарбоната натрия, перемешивают до его растворения, прибавляют 6 - 7 капель крахмала и титруют стандартным раствором иода до появления синей окраски.





## ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ. ХИМИЯ. 1993 г.

## ЧЕТВЕРТЫЙ ЭТАП

## ДЕВЯТЫЙ КЛАСС

Рекомендации по оценке решения заданий теоретического тура.

## Задача № 1

За каждый переход.....по 0.5 балла

---

Итого 8 баллов

## Задача № 2

За каждое уравнение.....по 1 баллу

За расчет.....3 балла

---

Итого 10 баллов

## Задача № 3

За каждое уравнение реакции.....по 1 баллу

За любой достаточно обоснованный ответ на вопрос b).....до 3 баллов

За объяснение условий протекания реакции между Na и KCl....2 балла

За способ получения бария.....1 балл

---

Итого 10 баллов

## Задача № 4

За нахождение А, В и С.....по 2 балла

За уравнение разложения соды при кипячении.....2 балла

За уравнение взаимодействия соды с  $\text{BaCl}_2$ .....2 балла

---

Итого 10 баллов

## Задача № 5

За уравнения реакций (1-2).....по 1 баллу

За расчет состава смеси  $\text{CO} + \text{O}_2$  (2 варианта)..... по 2 балла

За расчет теплоты сгорания  $\text{CO}$ .....2 балла

За расчет состава смеси  $\text{CO} + \text{N}_2\text{O}$ .....2 балла

За расчет теплоты образования  $\text{N}_2\text{O}$ .....2 балла

---

Итого 12 баллов

ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ. ХИМИЯ. 1993 г.  
ТРЕТИЙ ЭТАП  
ДЕВЯТЫЙ КЛАСС

Рекомендации к оценке решения задания экспериментального тура.

За предложение рационального плана анализа.....	3 балла
За точность проведения анализа $\pm 5\%$ .....	4 балла
$\pm 10\%$ .....	2 балла
$\pm 15\%$ .....	1 балл
За технику эксперимента.....	до 3 баллов

---

ИТОГО до 10 баллов

## ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ. ХИМИЯ. 1993 г.

## ЧЕТВЕРТЫЙ ЭТАП

## ДЕСЯТЫЙ КЛАСС

Рекомендации по оценке решения заданий теоретического тура.

## Задача № 1

За определение $\text{CO}$ .....	1 балл
За определение $\text{NH}_4\text{HC}_2\text{O}_4$ .....	2 балла
За определение $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ .....	1 балл
За использование $\text{NH}_4\text{HC}_2\text{O}_4$ .....	1 балл
За использование $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ .....	1 балл
За определение карбамата аммония.....	1 балл
За определение мочевины.....	1 балл

---

Итого 8 баллов

## Задача № 2

За структуры В и Р.....	по 2 балла
За структуры А и Е.....	по 0.5 балла
За структуры С, D, G, H.....	по 1 баллу
За структуры I и J.....	по 1.5 балла

---

Итого 12 баллов

## Задача № 3

За вывод формулы воды $\text{D}_2\text{O}$ и $\text{TNO}$ .....	2 балла
За простейшую формулу $\text{C}_2\text{D}_4\text{O}$ .....	2 балла
За молекулярную формулу $\text{C}_4\text{D}_8\text{O}_2$ .....	1 балл
За структуру пердейттердиоксиана.....	2 балла
За монохлорзамещение.....	1 балл
За каждую структуру дихлорзамещенного продукта....	$0.5 \times 7 = 3.5$ балла
За обсуждение несоответствия тритиевой воды условиям задачи.....	1.5 балла

---

Итого 13 баллов

## Задача № 4

За указание соотношения интенсивности пиков 6:1

в ДМФА при 80°C.....1 балл

За объяснение затруднений вращения вокруг связи C-N.....3 балла

За расчет интенсивностей в спектре ДМФА при -70°C .....2 балла

За объяснение спектра метилформамида.....3 балла

Итого 9 баллов

## Задача № 5

Образование HF при растворении  $\text{XeF}_4$  в воде (без

уравнения реакции).....0.5 балла

Расчет количества HF (0.4 моль).....0.5 балла

Расчет количества  $\text{BaF}_2$  в г с уравнением реакции.....0.5 балла

Вывод о наличии второго вещества в осадке.....0.5 балла

Предположение о соли ксеноновой кислоты.....2 балла

Термический распад соли ксеноновой кислоты (реакция).....1 балл

Расчет состава  $\text{XeO}_x$ .....2 балла

Анализ газовой смеси при растворении  $\text{XeF}_4$  и вывод о

наличии в ней кислорода.....2 балла

Расчет содержания в ней кислорода.....1 балл

Уравнение реакции растворения  $\text{XeF}_4$  в воде

с образованием кислорода.....1 балл

Сценка соотношения двух путей растворения  $\text{XeF}_4$ .....1 балл

Расчет состава соли  $\text{Ba}_3\text{XeO}_6$ .....2 балла

Итого 14 баллов

## Задача № 6

За правильное указание сущности метода флотации

с раскрытием роли флотоагентов.....2 балла

За правильное указание сущности галургического метода

на примере выделения хлорида калия из сильвинита.....2 балла

За правильное описание принципиальной схемы.....2 балла

За каждое обоснованное указание на достоинства

и недостатки методов.....по 1 баллу, но не более 4 баллов

Итого 10 баллов

## ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ. ХИМИЯ. 1993 г.

## ТРЕТИЙ ЭТАП

## ДЕСЯТЫЙ КЛАСС

Рекомендации к оценке решения задания экспериментального тура.

За предложение рационального плана анализа с обоснованием.....	2 балла
За написание уравнения реакций.....	2 балла
За точность проведения анализа $\pm 1\%$ .....	4 балла
$\pm 2\%$ .....	3 балла
$\pm 3\%$ .....	2 балла
$\pm 4\%$ .....	1 балл
За технику эксперимента.....	до 2 баллов

---

ИТОГО до 10 баллов

## ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ. ХИМИЯ. 1993 г.

## ЧЕТВЕРТЫЙ ЭТАП

## ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС

Рекомендации по оценке решения заданий теоретического тура.

## Задача № 1

За расчет числа эквивалентов кислот в растворе.....	1 бал.
За уравнения реакций нейтрализации кислот по 0,5 б.....	1 бал.
За расчет концентрации серной кислоты.....	1 бал.
азотной кислоты.....	1 бал.
За схему реакций смеси кислот с медью.....	2 бал.
За расчет объема оксида азота.....	1 бал.
За расчет количества медного порошка.....	1 бал.
<hr/>	
8 бал.	

## Задача № 2

За вывод о неразветвленности углеродного скелета в-ва А..	0,5 бал.
За вывод о наличии у в-ва А карбоксильной группы.....	0,5 бал.
За вывод о содержании в составе молекулы вещества А	
трех групп OH .....	0,5 бал.
За вывод, что вещество А - тригидроксипентаналь.....	1 бал.
За вывод о том, что вещество А - природное соединение	
Д-2-дезоксирибоза, выделяемая при гидролизе ДНК.....	2 бал.
За уравнение реакции серебряного зеркала.....	0,5 бал.
За уравнения реакций, приводящих к образованию веществ	
I - III по 1 бал. в сумме.....	3 бал.
За вывод о том, что лишь соединение III способно переходить	
в ациклическую форму.....	2 бал.
За указание существования еще трех циклических форм	
вещества А по 1 бал. за форму.....	3 бал.
<hr/>	
13 бал.	

## Задача № 3

За анализ сил, действующих на стержень.....	1 бал.
За написание полуреакций (1) и (2) по 1 бал.....	2 бал.
За вывод о том, что медь будет оседать на поверхности серебра.....	3 бал.
За вывод об изменении положения стержня.....	1 бал.
<hr/>	
7 бал.	

## Задача № 4

За указание на обратимость реакции этерификации.....	1 бал.
За написание уравнения реакции.....	1 бал.
За написание выражения константы равновесия.....	1 бал.
За указание зависимости константы равновесия от $t^{\circ}\text{C}$ .....	1 бал.
За расчет константы равновесия.....	3 бал.
За расчет выхода этилацетата (ЭА) во втором опыте.....	3 бал.
За указание способа экспериментального определения выхода ЭА.....	1 бал.
За указание способа повышения выхода ЭА.....	1 бал.
<hr/>	
12 бал.	

## Задача № 5

За вывод брутто-формулы вещества X.....	1 бал.
За вывод о том, что вещество X - насыщенный спирт или простой эфир.....	1 бал.
За вывод о том, что вещество X - трет.бутилметилловый эфир.....	3 бал.
За предложение метода синтеза.....	1 бал.
<hr/>	
6 бал.	

## Задача № 6.

За расчет общей массы системы.....	1 бал.
За расчет массы хлорида кальция.....	0,5 бал.
За расчет массы воды и вывод, что эта вода не способна растворить весь хлорид кальция.....	2,5 бал.
За расчет концентрации насыщенного раствора.....	1 бал.
За расчет массы выпавших в осадок кристаллов.....	2 бал.
За расчет массы образовавшегося раствора.....	1 бал.

---

8 бал.



## ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ. ХИМИЯ. 1993 г.

## ТРЕТИЙ ЭТАП

## Одиннадцатый класс

Рекомендации к оценке решения задания экспериментального тура.

За предложение рационального плана анализа с обоснованием.....	2 балла
За написание уравнения реакций.....	2 балла
За точность проведения анализа $\pm 2\%$ .....	4 балла
$\pm 3\%$ .....	3 балла
$\pm 4\%$ .....	2 балла
$\pm 5\%$ .....	1 балл
За технику эксперимента.....	до 2 баллов

---

ИТОГО до 10 баллов





