

ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ. ХИМИЯ. 1991 г.

ЧЕТВЕРТЫЙ ЭТАП

ДЕСЯТЫЙ КЛАСС

Задачи теоретического тура.

1. Бесцветная, легколетучая жидкость, воспламеняющаяся на воздухе, взаимодействует в эфирном растворе с трет-бутилхлоридом. В результате этой реакции образуются углеводород предельного ряда и бинарное неорганическое соединение, содержащее 52,2% хлора по массе. Предельный углеводород при бромировании на свету дает только одно монобромпроизводное.

Определите, о каких веществах идет речь в задаче и напишите соответствующие уравнения реакций (7 баллов).

2. Стехиометрическую твердую смесь некоторого простого вещества и оксида металла поместили в трубчатую печь и при  $1000^{\circ}\text{C}$  пропускали хлор до полного исчезновения твердой фазы. После отделения избытка хлора оставшаяся газовая смесь веществ А, В и С имела  $d_{\text{H}_2}=39,9$ . При охлаждении смеси до  $600^{\circ}\text{C}$  остаются газы В и С ( $d_{\text{H}_2}=43,9$ ), а до  $25^{\circ}\text{C}$  – газ С ( $d_{\text{H}_2}=14$ ), не взаимодействующий при обычных условиях со щелочью, и твердый остаток.

а. Определите состав (об.%) газовых смесей при температурах, указанных в условиях.

б. Установите качественный и количественный (мас.%) состав исходной твердой смеси.

с. Запишите уравнения реакций.

г. Как и в каких условиях газ С реагирует со щелочью? (11 баллов)

3. Концентрированный водный раствор хлорида металла подвергается электролизу в электролизере без диафрагмы с инертными электродами. Оказалось, что отношение между массами образовавшегося осадка и выделившегося газа равно отношению между числом молей образовавшихся и прореагировавших веществ и составляет 1,65. После завершения электролиза в растворе остается только вода, а в осадке не содержатся оксиды и отсутствует хлор.

а. Установите формулу хлорида металла.

б. Рассчитайте состав осадка и газа (мол.%)

с. Вычислите выход металла (мас.%).

(11 баллов)

4. Газ, полученный при обжиге двойной соли массой 14,72 г, занимает объем 3,9 л при температуре 28°C и давлении 770 мм рт.ст.

Определите формулу разложившейся при обжиге соли. Укажите промышленное применение минерала, образованного этой солью (8 баллов).

5. Расположите вещества  $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$  ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ),  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$  ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ),  $\text{HO}-\text{OH}$  ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ),  $\text{F}-\text{F}$  ( $\text{F}_2$ ) в порядке возрастания энергии обозначенных связей. (7 баллов)

6. Изомерные соединения А, В и С имеют одинаковый количественный состав, но различаются по физическим свойствам. Исчерпывающее гидрирование этих соединений в каждом случае приводит к присоединению 1 моль водорода и образованию одной и той же смеси изомерных гексанов.

Предложите структуры веществ А, В и С и напишите уравнения реакций гидрирования (15 баллов).

7. При взаимодействии некоторого количества уксусной кислоты с одним моль этилового спирта установилось равновесие - образовалось 0,85 моль этилацетата. Если к реакционной смеси прибавить 200 г воды, то количество этилацетата в ней уменьшается в 2,33 раза.

Какое количество уксусной кислоты было взято? Напишите уравнение реакции, рассчитайте константу равновесия. Сколько образуется этилацетата, если уксусной кислоты взять в два раза меньше? (8 баллов)

ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ. ХИМИЯ. 1991 г.  
ЧЕТВЕРТЫЙ ЭТАП  
ДЕСЯТЫЙ КЛАСС

Решение задач теоретического тура.

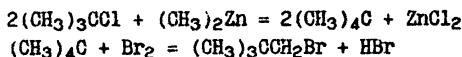
Задача 1. Формула неорганического соединения  $\text{ЭCl}_n$ . Найдем  $M_{\text{Э}/n}$ :

$$47,8\% = \frac{M_{\text{Э}/n}}{M_{\text{Э}/n} + 35,5} \times 100\%; \quad M_{\text{Э}/n} = 32,5;$$

подбор n:	n	1	2	3	4
	$M_{\text{Э}}$	32,5	65	97,5	130
	элемент	-	цинк	-	-

Неорганическое вещество -  $\text{ZnCl}_2$ .

Предельный углеводород - неопентан, так как только он дает одно монобромпроизводное. Следовательно, цинкорганическое соединение  $(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$ .  $\text{CH}_3\text{ZnCl}$  не подходит, так как он не является летучей жидкостью.



Задача 2. Газ С:  $M = 2 \times 14 = 28$  ( $\text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{B}_2\text{H}_6$ ,  $\text{N}_2$  ...)

Из условия С в исходной смеси - это  $\text{CO}$ .



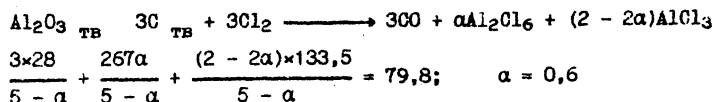
При  $1000^\circ\text{C}$ :  $2\text{MeCl}_n \rightleftharpoons \text{Me}_2\text{Cl}_{2n}$ , а при  $600^\circ\text{C}$  существует только димер,  
A
B

Тогда состав смеси В + С =  $\text{Me}_2\text{Cl}_{2n} + n\text{CO}$ .

$$\frac{28 \times n}{1 + n} + \frac{2A_{\text{Me}} + 71 \times n}{1 + n} = 87,8; \quad A_{\text{Me}} = 43,9 - 5,6 \times n; \text{ подбором при } n=3$$

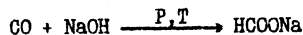
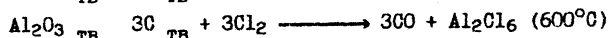
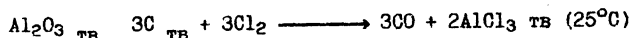
находим  $A_{\text{Me}} = 27,1$  - алюминий.

$$\varphi_{\text{CO}} = \frac{3}{4} \times 100 = 75\%; \quad \varphi_{\text{Al}_2\text{Cl}_6} = 25\%.$$

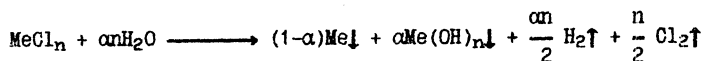


При  $1000^\circ\text{C}$ :  $\varphi_{\text{CO}} = 68,2\%$ ;  $\varphi_{\text{Al}_2\text{Cl}_6} = 13,6\%$ ;  $\varphi_{\text{AlCl}_3} = 18,2\%$ .

$$\omega_{\text{C}} = \frac{12,3 \times 100}{12,3 + 102} = 26,1\%; \quad \omega_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 73,9\%.$$



Задача 3. Запишем суммарное уравнение электролиза:



По условию:

$$\text{отношение моль} \quad \frac{1 - \alpha + \alpha + \alpha n/2 + n/2}{1 + \alpha n} = 1,65; \quad \alpha n = \frac{n - 1,3}{2,3}$$

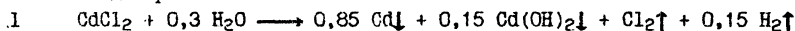
$$\text{отношение масс} \quad \frac{A \times (1-\alpha) + (A + 17n)}{n/2 - 71 + 2 \times \alpha n/2} = \frac{A + 17\alpha n}{35,5 + \alpha n} = 1,65$$

(A - атомная масса металла)

Решаем систему уравнений:  $A = 8,7 + 51,9n$

n	1	2	3	4	CdCl <sub>2</sub>	n=2
A	60,7	112,5	164,3	216,3	HoCl <sub>3</sub>	n=3
металл	-	Cd	Ho	-		

Возможны два решения:

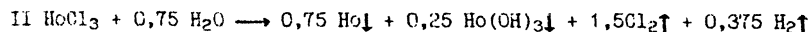


$$\alpha = \frac{2 - 1,3}{2 \times 2,3} = 0,15$$

$$\text{Состав осадка: } X_{\text{Cd}} = \frac{0,85}{0,15 + 0,85} \times 100 = 85\%; \quad X_{\text{Cd(OH)}_2} = 15\%.$$

$$\text{Состав газа: } X_{\text{Cl}_2} = \frac{1}{1 + 0,15} \times 100 = 87\%; \quad X_{\text{H}_2} = 13\%.$$

Выход металла  $\omega = 85\%$ .



$$\alpha = \frac{3 - 1,3}{3 \times 2,5} = 0,25 \quad \text{Состав осадка: } X_{\text{Ho}} = 75\%; \quad X_{\text{Ho(OH)}_3} = 25\%$$

Состав газа:  $X_{\text{Cl}_2} = \frac{1,5}{1,5 + 0,375} \times 100 = 80\%$ ;  $X_{\text{H}_2} = 20$

Выход металла  $\omega = 75\%$ .

Второй вариант маловероятен, так как гольмий является активным металлом, а выход слишком велик.

#### Задача 4.

$$V_0 = \frac{P_1 V_1 T_0}{P_0 T_1} = \frac{770 \text{ мм рт.ст.} \times 3,9 \text{ л} \times 273^\circ \text{К}}{760 \text{ мм рт.ст.} \times 301^\circ \text{К}} = 3,584 \text{ л}$$

Масса соли, образующая при обжиге 1 моль газа:

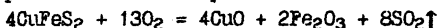
$$m = \frac{14,72 \text{ г} \times 22,4 \text{ л}}{3,584 \text{ л}} = 92 \text{ г}$$

Минералы, дающие при обжиге газы, содержат карбонаты и сульфиды.

Если 92 г соли содержит 1 моль ионов  $\text{S}^{-2}$ , то сумма атомных масс двух металлов составляет  $92 - 32 = 60$ . Таких металлов нет.

Если 92 г соли содержит 1 моль ионов  $\text{CO}_3^{-2}$ , то сумма атомных масс двух металлов составляет  $92 - 60 = 32$ . Таких металлов также нет.

Если предположить, что моль соли содержит 2 моль ионов  $\text{S}^{-2}$ , то берем двойной вес:  $184 - 64 = 120$  (Cu + Fe). Это халькопирит  $\text{CuFeS}_2$  - важная медная руда. Получаемый при обжиге халькопирита оксид серы (IV) используется для получения серной кислоты. Уравнение реакции, протекающей при обжиге халькопирита:



Если предположить, что моль соли содержит 2 моль ионов  $\text{CO}_3^{-2}$ , то сумма атомных масс двух металлов составит  $184 - 120 = 64$  (Mg + Ca). Это доломит  $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ , ценный материал для получения металлического магния, огнеупорных материалов, теплоизоляторов. Доломит используется также в металлургии и строительной промышленности. При обжиге доломита протекает реакция:



Задача 5. В ряду  $\text{F} \rightarrow \text{O} \rightarrow \text{N} \rightarrow \text{C}$  уменьшается число несвязывающих электронных пар, и, следовательно, вызванное ими отталкивание между связанными одноименными атомами, что затрудняет диссоциацию по связи элемент - элемент. Таким образом, энергия связи возрастает в ряду:



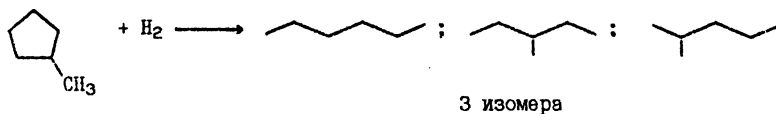
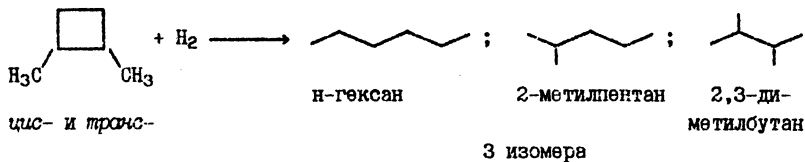
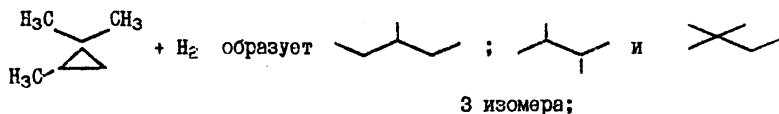
**Задача 6.** Образование изомерных гексанов при гидрировании указывает на молекулярные формулы А, В и С -  $C_6H_{12}$ .

Рассмотрим возможные варианты:

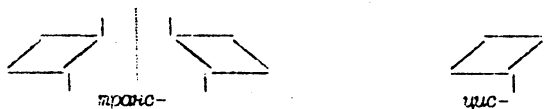
i. непредельные углеводороды со связью  $C=C$ ;

ii. циклические углеводороды - триметилциклопропаны, диметилциклобутаны, метилциклопентан, гексан.

Вариант i отпадает, так как ни один из гексенов при гидрировании не может дать 3 изомеров. По той же причине отпадают циклы с высокой симметрией - циклогексан, 1,3-диметилциклобутан, 1,2,3-триметилциклопропан. Рассмотрим оставшиеся варианты:



Итак, мы видим, что нет трех изомерных А, В и С состава  $C_6H_{12}$ , способных образовать одинаковый набор гексанов при гидрировании. Но у 1,2-диметилциклобутанов существует не только *цис-транс*-изомерия не и оптическая - *транс*-изомер образует оптические антиподы:



из которых при гидрировании получаются одни и те же изомерные гексаны. Итак, А, В и С - *цис*- и два оптических изомера *транс*-1,2-диметилциклобутана.

Задача 7. Уравнение реакции этерификации:



Константа равновесия  $K_p$  выражается следующим образом:

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

где  $[\text{CH}_3\text{COOH}]$  и  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$  - количества уксусной кислоты и спирта;  
 $[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]$  и  $[\text{H}_2\text{O}]$  - количества образовавшихся продуктов.

Случай I: образовалось 0,85 моль этилацетата. Если принять за  $x$  исходное количество уксусной кислоты, то

$$K_p = \frac{0,85 \times 0,85}{(x - 0,85) \times (1 - 0,85)} = \frac{4,82}{x - 0,85}$$

Случай II: с добавлением 200 г или  $200/18=11,1$  моль воды образовалось 0,365 моль этилацетата:

$$K_p = \frac{0,365 \times (11,1 - 0,365)}{(x - 0,365) \times (1 - 0,365)} = \frac{6,57}{x - 0,365}$$

$K_p$  в обоих случаях одинаковы, т.е.

$$\frac{4,82}{x - 0,85} = \frac{6,57}{x - 0,365} \Rightarrow x = 2,19 \text{ (моль } \text{CH}_3\text{COOH}) \Rightarrow K_p = 3,6$$

Если количество  $\text{CH}_3\text{COOH}$  уменьшить в 2 раза (обозначим количество образовавшегося при этом этилацетата как  $y$ ), то

$$K_p = \frac{y^2}{(1,1 - y) \times (1 - y)} = 3,6;$$

отсюда  $2,6y^2 - 2,1 \times 3,6y + 3,6 \times 1,1 = 0$ ;

$$y_1 = 2,22$$

$$y_2 = 0,68 \text{ (моль } \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5\text{)}.$$

По смыслу проходит 0,68 моль, так как не может получиться больше продукта, чем было кислоты.

ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ. ХИМИЯ. 1991 г.  
ЧЕТВЕРТЫЙ ЭТАП  
ДЕСЯТЫЙ КЛАСС

Задание экспериментального тура.

1. Гексаметиленetetрамин (уротропин) впервые был получен взаимодействием формалина с нашатырным спиртом.

Подкрасьте раствор нашатырного спирта фенолфталеином и прилейте 40%-ный раствор формалина до исчезновения окраски. Аккуратно, медленно по каплям добавляйте нашатырный спирт до появления устойчивой розовой окраски. Выпарьте несколько капель розового раствора. Остаются кристаллы уротропина сладкого вкуса.

К оставшемуся раствору добавьте 1 каплю 2М раствора HCl и прокипятите. Докажите, что продуктом гидролиза является формальдегид.

Кстати, а кто впервые получил уротропин?

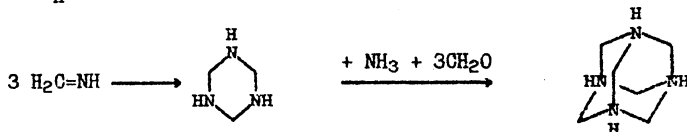
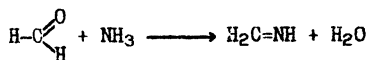
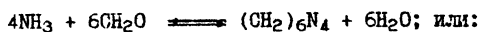
2. В пяти пробирках находятся: хлороформ, бензол, уксусная кислота, вода и смесь двух из указанных веществ (кроме воды). Определите содержимое каждой из пробирок.



ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ. ХИМИЯ. 1991 г.  
ЧЕТВЕРТЫЙ ЭТАП  
ДЕСЯТЫЙ КЛАСС

Решение задания экспериментального тура.

Задача 1. Гексаметиленetetрамин (уротропин)  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$  был впервые получен А.М.Бутлеровым в 1860 году взаимодействием формалина с нашатырным спиртом:



Гидролиз уротропина протекает с образованием формальдегида:



Выделение формальдегида фиксируется реакцией с фуксинсернистой кислотой (малиновая окраска), либо реакцией серебряного зеркала.

Задача 2. Один из вариантов решения.

С помощью лакмусовой бумажки определяется уксусная кислота.

С помощью пробы Вейльштейна определяется хлороформ.

Вода, в отличие от бензола, с хлороформом не смешивается.