

ВСЕРОССИЙСКАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ

Четвертый (зональный) этап

Задания теоретического тура

Барнаул, Владимир, Ижевск, Краснодар
24-30 марта 1999 г.

Девятый класс

Задача 1

В «Большом минералогическом справочнике» значатся минералы лауренсит и ольдгамит. С химической точки зрения эти минералы представляют собой бинарные соединения, причем лауренсит содержит примерно 44% железа, а ольдгамит — столько же серы.

1. Предложите возможные формулы минералов. Ответ подтвердите расчетом.
2. В каком разделе справочника («Минералы земной коры» или «Минералы метеоритного вещества») приводятся сведения о лауренсите и ольдгамите? Ответ обоснуйте.
3. Какова среда в водных растворах этих минералов? Будет ли она постоянна во времени?
4. Рассчитайте массовую долю веществ в растворе, полученном при сливании 100 г 1%-ных растворов этих минералов.

Задача 2

Генри Кавендиш (1731 - 1810) — один из создателей пневматической химии (химии газов), его перу принадлежат важнейшие работы в этой области. Ниже приведена цитата из одной статьи Кавендиша, в которой нами заменены химические названия металлов на обозначения I, II, III:

“Я знаю три металла, которые производят горючий газ при растворении в кислотах, а именно — в разбавленной купоросной и соляной. Металл I растворяется с великой скоростью в обеих этих кислотах, одна унция его дает около 356 унцевых мер газа. Металл II растворяется легко, но не так быстро. Одна унция его производит около 405 унцевых мер газа... Одна унция металла III растворяется в крепкой соляной кислоте, доставляя 202 унцевых меры горючего газа.”

В другой работе Кавендиш пишет, что растворение металла I в кислоте сопровождается уменьшением веса прибора примерно на 3% от веса исходного металла.

1. Какой газ назвал Кавендиш «горючим» газом? Кто и когда дал этому газу современное название?
2. Какие металлы использовал Кавендиш в своих опытах? Ответ подтвердите расчетами.
3. Напишите уравнения происходящих реакций.
4. Постарайтесь уточнить объем горючего газа, выделяемого металлом I в первом эксперименте, приняв, что в лаборатории сэра Генри температура была 17 °С, а давление равнялось нормальному атмосферному.

Задача 3

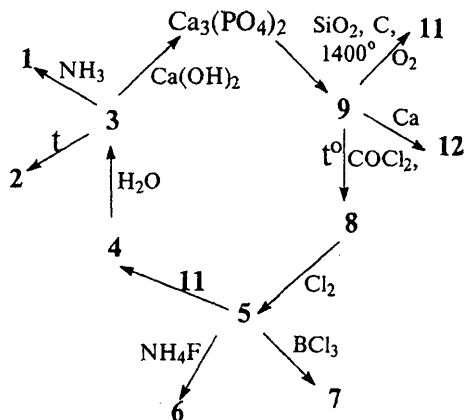
Смесь оксида кремния (IV) и магния прокалили в атмосфере аргона. Полученный темный продукт (*P*) растерли в порошок и использовали для проведения реакций:

- 1) Обработка *P* хлором при 300 °С приводит к образованию жидкости *D* с температурой кипения 57 °С;
- 2) Обработка *P* хлороводородом при 350 °С приводит к образованию жидкости *B* с температурой кипения 35 °С;
- 3) Прибавление *P* к раствору соляной кислоты приводит к бурному газовыделению. Выделяющийся газ *C* самовоспламеняется на воздухе;
- 4) Добавление *P* к водному раствору щелочи приводит к выделению газа *A* (на воздухе не воспламеняется).

1. Определите, какие вещества могли содержаться в *P*.
2. Установите возможный(ные) состав(ы) *A*, *B*, *C*, *D*.
3. Напишите уравнения реакций получения *P* и его взаимодействия в экспериментах 1) - 4).
4. Оцените в каких массовых соотношениях были взяты оксид кремния (IV) и магний для получения *P*.

Задача 4

Расшифруйте схему превращений. Приведите уравнения реакций.



Задача 5

“Когда разрушается гранит или ему подобные породы, то, кроме растворимых в воде веществ, преимущественно образуются (нерастворимые в воде) известняки, песок и порошкообразная глина, заключающая воду, глинозем, и кремнезем. Эта глина уносится водой и отлагается затем пластами. Она, а особенно ее смесь с растительными остатками, удерживает соединения калия в большем количестве, чем соединения натрия. Это доказано положительным образом и носит название *поглотительной способности почв*.” (Д.И. Менделеев “Основы химии”, т.2, стр.24, М.-Л., 1947)

Когда растения пускают корни в глинистую почву, они извлекают необходимый им калий (ионы калия внедрены в кристаллическую решетку алюмосиликатов, из которых состоит глина), «впрыскивая» по-немногу в глину ионы водорода; эти ионы замещают в алюмосиликатах ионы калия, а освободившиеся катионы калия усваиваются корнями.

1. Почему при неграмотном массированном введении нитрата калия на глинистых почвах растения погибают? (Сам по себе избыток калия не приводит к гибели растений.)

2. Предложите химическое соединение калия, использование которого в качестве удобрения (в аналогичных условиях), не приведет к гибели растений.
3. Предложите способ получения выбранного Вами соединения из традиционного калийного сырья — сильвина (хлорида калия) в форме химических реакций.
4. Оценку качества калийных удобрений по традиции принято выражать процентным содержанием не калия, а его условного оксида « K_2O ». Определите содержание « K_2O » в выбранном Вами веществе, в сильвине. Какие вещества могут содержать больше 100% « K_2O »? Приведите пример.

Задача 6

Клод Луи Бертолле (1748 - 1822) прославился не только получением бертолетовой соли, но и своими работами по количественному анализу. В частности, им впервые был установлен состав таких соединений, как аммиак, «серный газ», «прусская кислота», а в 1788 г. он открыл и проанализировал соединение, которому дал название «гремучее серебро».

Спустя несколько лет, Ж.Л. Гей-Люссак сумел получить серебряную и ртутную соли прусской кислоты. Нагревание «пруссидов» ртути и серебра приводит к их разложению с образованием свободного металла и некоторого газа. По данным Гей-Люссака, одинаковые навески исходных солей давали одинаковые массы ртути и серебра, однако, по современным данным, серебра получается на 1,46 % больше, чем ртути.

1. Какое соединение Бертолле назвал «серным газом», если этот газ содержит 94,1 % серы?
2. Чем на самом деле является открытое Бертолле «гремучее серебро», если в его состав входит 96 % серебра и 4 % азота?
3. Каково современное название «прусской кислоты»? Как именно разлагается ее серебряная и ртутная соли? Какой газ при этом выделяется и какова его структурная формула?
4. Прусская кислота и серный газ в свое время бросили вызов кислотной теории А.Л. Лавуазье. В чем заключался этот вызов? Какие еще теории кислот и оснований Вы знаете?

Десятый класс

Задача 1

Все моторы и гудки и сирень бензином пахнет

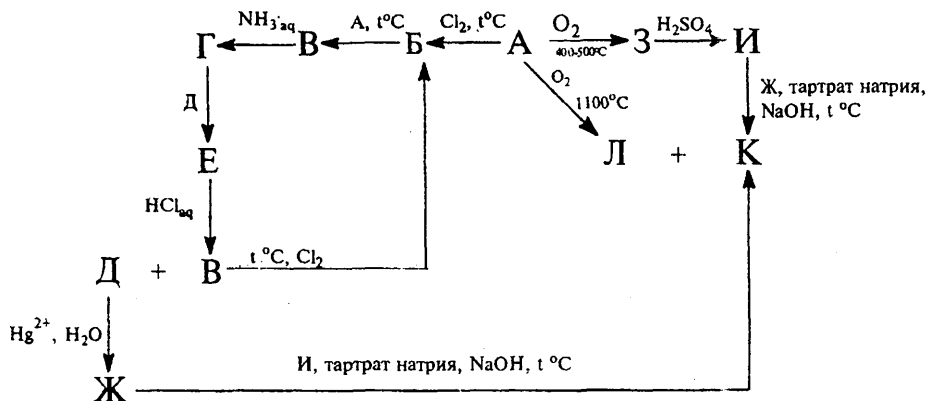
О. Мандельштам. 1913

Системы питания двигателей внутреннего сгорания с внешним смесеобразованием включают карбюратор, в котором из воздуха и бензина образуется горючая смесь, поступающая в цилиндры двигателя. Смесь, содержащая бензин и воздух в стехиометрическом соотношении 1:15 по массе, называется нормальной, но в правильно отрегулированном двигателе она используется редко. Так, при работе двигателя на средних нагрузках карбюратор приготавливает обедненную бензином смесь, на больших нагрузках – обогащенную.

1. Рассчитайте элементный состав по массе автомобильного бензина, считая, что воздух содержит 78 % азота, 21 % кислорода и 1 % аргона по объему.
2. Как отражается применение обогащенной бензином смеси вместо обедненной смеси на топливной экономичности двигателя?
3. Почему выхлопные газы автомобиля, работающего на обогащенной бензином смеси, более токсичны, чем работающего на обедненной смеси?
4. Почему сильное обогащение горючей смеси бензином вызывает остановку двигателя?
5. Почему при работе на обогащенной бензином смеси двигатель развивает большую мощность, чем на обедненной смеси?

Задача 2.

На схеме представлена цепочка превращений:



Известно, что

- Вещество Д – газ с относительной плотностью по воздуху 0,9.
- Вещества А, Е и Л красного цвета с различными оттенками.
- При взаимодействии веществ И и Ж образуются 2 вещества (К и Л); из вещества А и кислорода в зависимости от условий образуется З или Л; при взаимодействии вещества В и хлора образуется вещество Б (без участия вещества Д).

1. Расшифруйте вещества А, Б, В, Г, Д, Е, Ж, З, И, К, Л.
2. Напишите уравнения всех реакций.
3. Какое название имеет реактив, используемый в реакции $\text{И} \rightarrow \text{К} + \text{Л}$?
4. Какова роль тарtrата натрия?

Задача 3.

Известно, что скорость реакции зависит от температуры. В конце XIX века голландский химик Вант-Гофф сформулировал эмпирическое правило, описывающее эту зависимость. Оно гласит: «При повышении температуры на каждые 10°C скорость химической реакции увеличивается в 2-4 раза».

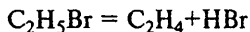
1. Что такое эмпирическое правило?

2. При повышении температуры с 12 до 38°C скорость некоторой реакции увеличилась в 9 раз. Как изменится скорость той же реакции при снижении температуры с 30 до -9°C.
3. Как будет звучать правило Вант-Гоффа для интервала в 10 градусов температурной шкалы Фаренгейта (1°F = 5/9°C, 0°C=32°F)?
4. Дальнейшие исследования показали, что температурная зависимость скорости многих реакций не укладывается в значения, определенные Вант-Гоффом. Тогда шведский химик Аррениус предложил другое уравнение, описывающее зависимость скорости реакции от температуры:

$$w = A \cdot 10^{-\frac{E}{2,3RT}},$$

где A — константа, не зависящая от температуры, E — энергия активации, R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура.

Энергия активации реакции



составляет 218 кДж/моль. Во сколько раз увеличится ее скорость при росте температуры от 100 до 110°C? Будет ли это изменение зависеть от начальной температуры?

5. Какие типы химических реакций могут не подчиняться уравнению Аррениуса? Для каждого типа приведите пример. (Всего не более трех).

Задача 4.

Углеводород X при действии хлора в зависимости от условий проведения реакции образует по две пары изомерных соединений $A1$ и $A2$ или $B1$ и $B2$ соответственно. Вещества $A1$ и $A2$ устойчивы к действию спиртового раствора щелочи, а вещества $B1$ и $B2$ при обработке спиртовым раствором щелочи образуют один и тот же углеводород Y , содержащий 92,3 % углерода (по массе). Если соединения X , B или Y нагревать с избытком сильнощелочного раствора перманганата калия, то образуется однородный зеленый раствор, упаривание которого досуха с последую-

щим прокаливанием твердого остатка приводит к выделению паров углеводорода Z, содержащего 7,7 % водорода (по массе).

1. Установите структурные формулы всех обозначенных буквами соединений.
2. Напишите уравнения всех осуществленных превращений.
3. Объясните, чем отличаются условия образования A и B из X и почему.

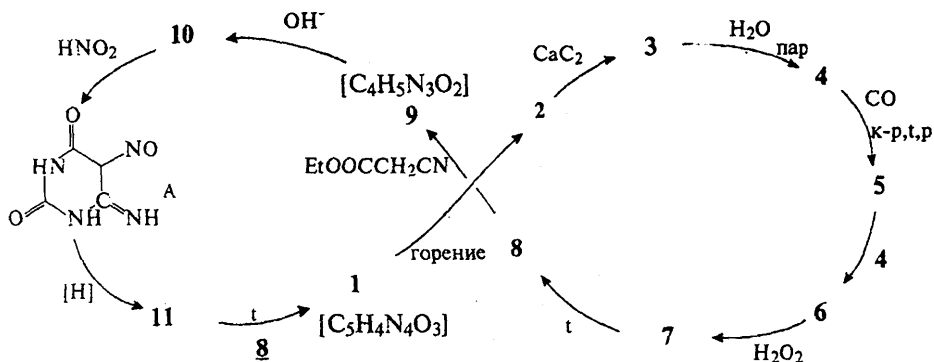
Задача 5.

Некоторое вещество A ($T_{\text{пл.}} = -64^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{кип.}} = -19,1^{\circ}\text{C}$) полностью поглощено разбавленным раствором гидроксида натрия, содержащим стехиометрическое количество последнего. Получившийся раствор упарили в несколько раз (осадки солей при этом не выпадали). На выпаренный раствор действовали концентрированным раствором нитрата кальция при этом выпало 33,1 г осадка. Осадок отфильтровали и фильтрат обработали избытком концентрированного раствора нитрата серебра. При этом выпало еще 14,4 г осадка. При обратной последовательности добавления растворов нитратов массы осадков составляют 45,6 г и 19,5 г. В обоих случаях из анионов в водном растворе остается только нитрат.

1. Определите формулу вещества A.
2. Рассчитайте массу A, вступившего в реакцию.
3. Предложите способ получения вещества A.
4. Напишите уравнения реакций.

Задача 6

Для приведенной схемы



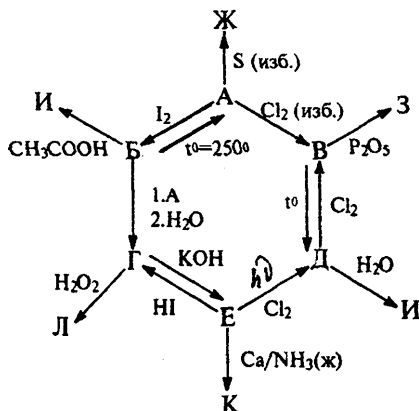
Предложите вещества для 1-11.

1. Запишите уравнения всех реакций.
2. Известно, что вещества 9, 10, 11 и A представляют собой гетероциклы, а 1 (его свойства были изучены Либихом) — конденсированный гетероцикл. Вещества 9 и 10 являются изомерами. Вещества 1 и 8 выводят азот из организмов рептилий (1) и млекопитающих (8). Вещества 2 и 4 — газы при н.у. Вещество 8 используется до нынешнего времени, а вещество 3 использовалось ранее, как удобрение. Переход из 7 в 8 известен как реакция Вёлера.

Одиннадцатый класс

Задача 1

В приведенной ниже схеме все вещества содержат один и тот же элемент:



Вещество А существует в виде нескольких полиморфных модификаций, одна из которых ядовита. Превращение Б в Г осуществляется в два этапа: добавление вещества А к веществу Б и последующая обработка реакционной массы водой.

1. Определите вещества А-Л.
2. Приведите уравнения всех реакций.

Задача 2

При взаимодействии безводной кислоты А с газом Б (относительная плотность по водороду 32) при комнатной температуре выпадает осадок В. Этот же осадок образуется при пропускании газа Г в другую безводную кислоту Д при тех же условиях. Если внести 2,03 г В в воду, то полученный раствор обладает кислой реакцией и при действии нитрата бария дает 3,72 г осадка Е.

1. Установите формулы веществ А-Е.
2. Напишите уравнения всех протекающих реакций.

Задача 3

Вещество А может быть получено несколькими различными способами, которые по своему результату являются одновременно реакциями ацилирования и алкилирования.

1. Приведите до пяти примеров реакций образования вещества А.
2. Какие из приведенных реакций образования вещества А являются обратимыми?
3. Как сместить равновесную реакцию образования вещества А в обратном направлении ?
4. Может ли само вещество А проявлять в реакциях как алкилирующие, так и ацилирующие свойства? Приведите по одному примеру таких реакций.
5. Вещество Б является конкретным примером вещества А. Приведите пример реакции с участием вещества Б, в процессе которой его количество остается неизменным. Как доказать протекание такого процесса?
6. Каковы должны быть изменения в структуре А, чтобы при реакции с тем же реагентом, что и пункте 5, вещество Б расходовалось? Приведите пример одной такой реакции.

Задача 4

При глубоком окислении оптически активного спирта А образуются две органические кислоты, а при мягком окислении — вещество состава $C_5H_{10}O$ (Б), не восстанавливающее фелингову жидкость. Б реагирует с гидроксилмином с образованием соединения В, которое при восстановлении превращается в Г, имеющее состав $C_5H_{13}N$. Реакция Г с азотистой кислотой приводит к спирту Д того же состава, что и спирт А.

1. Определите структуру исходного спирта А.
2. Напишите схемы всех протекающих реакций.
3. Укажите, чем различаются исходный спирт А и конечный спирт Д.

4. Получение спирта Д на последней стадии превращений может сопровождаться образованием побочных продуктов. Укажите их возможные структурные формулы.

Задача 5

При кипячении смеси 2-аминобутана с большим избытком иодметана выпадают кристаллы, хорошо растворимые в воде. К водному раствору этих кристаллов при перемешивании добавили свежеприготовленный оксид серебра, через некоторое время осадок отфильтровали, а фильтрат упарили под уменьшенным давлением в вытяжном шкафу. При этом было получено только одно твердое вещество X, содержащее 10,5% азота по массе. При нагревании X полностью разлагается с образованием летучих продуктов, которые частично поглощаются 10 %-ной соляной кислотой и уже на холоду полностью поглощаются как концентрированной серной кислотой, так и подкисленным раствором перманганата калия. При нагревании последнего раствора выделяется газ с плотностью по гелию равном 11.

- Нapiшите уравнения всех проведенных химических реакций с использованием структурных (графических) формул соединений. Почему упаривание фильтрата под уменьшенным давлением необходимо проводить в вытяжном шкафу?

Задача 6

В реактор поместили оксид азота(II) и хлор, создав в нем концентрации $[\text{NO}] = 0,05$ моль/л и $[\text{Cl}_2] = 0,02$ моль/л. При 0°C скорость реакции составила $2,48 \cdot 10^{-4}$ моль/(л·с), а при 25°C — $4,40 \cdot 10^{-4}$ моль/(л·с).

1. Составьте кинетическое уравнение протекающей реакции, предполагая, что процесс является одностадийным.
2. Укажите общий порядок реакции.
3. Рассчитайте парциальные давления каждого из газов в исходной смеси при 0°C .
4. Рассчитайте значения константы скорости реакции в начальный момент времени при 0°C и 25°C .

5. Рассчитайте энергию активации E_A реакции и предэкспоненциальный множитель A , входящий в уравнение Аррениуса

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

6. Рассчитайте скорость реакции, протекающей при 25 °С, в момент, когда половина первоначально введенного хлора вступит в реакцию.