

**Всероссийская химическая олимпиада 1993 года**  
**Заключительный этап**

**УСЛОВИЯ ЗАДАЧ**  
**ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ТУРА**

**21-28 апреля 1993 г**

**г. Липецк**

### Вниманию участников!

Задание каждого класса включает четыре обязательные задачи для соответствующего класса и задачи по выбору, общие для всех классов. Из задач по выбору учащиеся 9 и 10 классов могут выбрать 2 любые задачи, учащиеся 11 класса могут выбрать 3 любые задачи.

### Обязательные задачи

#### 9 класс

9-1. Долгое время утверждалось, что кислородсодержащие кислоты фтора существовать не могут. Однако это утверждение было сильно поколеблено после успешного синтеза фторноватистой кислоты в 1971 году. Штудер и Апфельман (США) получили миллиграммовые количества фторноватистой кислоты, пропуская фтор над мелко измельченным льдом при температуре меньше 0°C.

1. Напишите структурную формулу фторноватистой кислоты и укажите степени окисления элементов. Напишите уравнение реакции получения кислоты по способу Штудера и Апфельмана.

2. Даны энергии разрыва связей в следующих молекулах и частицах:

	$H_2$	$O_2$	$F_2$	OH	OF	HF
$E_{св.}$	432	494	155	424	220	566
	кДж/моль					

Оцените теплоту образования фторноватистой кислоты (т.е. тепловой эффект реакции получения 1 моль кислоты из простых веществ).

3. Почему фторноватистая кислота неустойчива? Предскажите возможный путь ее распада. Найдите величину теплового эффекта реакции разложения фторноватистой кислоты.

4. Фторноватистая кислота мгновенно разрушается теплой водой. Получившийся при этом раствор может проявлять как окислительные (по отношению к иодиду натрия), так и восстановительные (по отношению к перманганату) свойства. Какой продукт (или продукты) могут получаться при "гидролизе" фторноватистой кислоты? Напишите уравнения всех реакций.

9-2. При взаимодействии навески простого вещества А с хлороводородом образуется вещество Б и 0,448 л (н.у.) водорода, а при взаимодействии такой же навески А с хлором образуется вещество В с массой в 1,254 раза большей, чем у вещества Б. При

взаимодействии с водой веществ Б и В образуется осадок Д, который после прокаливании имеет массу в 2,143 раза большую, чем исходная навеска А. Для полного осаждения хлорид-ионов из фильтрата после отделения Д в случае вещества В требуется в 1,33 раза больший объем раствора нитрата серебра, чем в случае вещества Б.

1. Установите, что представляет собой вещество А и какова его масса.
2. Определите качественный и количественный состав Б и В.
3. Сколько граммов 10%-ного раствора нитрата серебра потребуется для обработки фильтрата вещества Б?
4. Напишите уравнения всех описанных превращений.

9-3. Вещество Z представляет собой мелко-кристаллический порошок с металлическим блеском. Навеску его массой 2,8 г разделили на две равные части. Первую часть растворили в избытке концентрированной азотной кислоты при нагревании и упарили раствор до удаления следов  $\text{HNO}_3$ . Вторую половину растворили при нагревании в избытке раствора едкого натра. Получившиеся в обоих случаях растворы вызывают посинение подкисленного раствора иодида калия с крахмалом.

К каждому из растворов добавили избыток подкисленного раствора иодида калия с крахмалом и оттитровали 1 М раствором тиосульфата натрия до исчезновения синей окраски. Для первого раствора потребовалось 66 мл тиосульфата, для второго - 11 мл.

Определите состав вещества Z и напишите уравнения упомянутых реакций.

9-4. В стакан с раствором нитрата серебра поместили две пластинки одинаковой массы - цинковую и серебряную. Пластины соединили с лампочкой. Через некоторое время пластинки извлекли из раствора и обнаружили, что их массы изменились одинаково. Определите КПД образовавшегося гальванического элемента (отношение совершенной работы электрического тока к теоретически возможной). Считать, что все процессы протекают количественно, а напряжение гальванического элемента не менялось.

### 10 класс

10-1. В четыре пробирки поместили по 1 г сульфата бария, гидроксида бария, сульфата магния и хлорида бария, долили по 8 мл воды и тщательно перемешали. После этого содержимое пробирок отфильтровали в 4 пробирки без этикеток. Не прибегая к помощи других реактивов, распознать содержимое каждой пробирки. Использовать только дополнительное количество чистых пробирок.

10-2. Некоторая двухосновная кислота  $\text{HO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_x-\text{CO}_2\text{H}$ , где  $x$  достаточно велико для того, чтобы внутримолекулярными взаимодействиями карбоксильных групп можно было пренебречь, имеет первую константу диссоциации  $K_1$  в четыре раза больше второй  $K_2$ .

1. Докажите, что действительно выполняется соотношение  $K_1=4K_2$ .
2. Найдите зависимость концентрации ионов  $\text{H}^+$  в растворе от концентрации кислоты.
3. Оцените качественно, как изменится соотношение обеих констант  $K_1$  и  $K_2$  при  $x=1$  и  $x=0$ . Ответ обоснуйте.

10-3. 1 г одного из изомерных крезолов (метилфенолов) (А) растворили в горячей воде и прилили избыток бромной воды. Выпало 3,93 г осадка неароматического вещества (В). Его промыли, поместили в избыток подкисленного иодида калия, выделившийся иод оттитровали 18,5 мл 1М раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

1. Определить строение крезоло (А) и вещества (В).
2. Написать уравнения реакций вещества (В) с иодидом калия.

10-4. Взаимодействие эквимольных количеств 1,2-дибромметана <sup>этан</sup> и циклопентадиена в присутствии избытка 50%-ного водного раствора щелочи и каталитического количества триэтилбензиламмоний хлорида привело к углеводороду У, содержащему 91,3% С и кипящему при 113°C (760 мм рт.ст.) использование в реакции монодегидрированного 1,2-дибромэтана приводит к единственному монодегидрированному продукту. Соединение У не реагирует с гидридом натрия.

1. Какова структурная формула У, если известно, что один эквивалент этого соединения присоединяет три эквивалента брома в  $\text{CCl}_4$ .
2. Обоснуйте выбор структурной формулы У.

3. Приведите постадийную схему образования Y.

4. Зачем при проведении синтеза Y требуется добавление триэтилбензиламмоний хлорида?

## II класс

II-1. Углеводород  $C_{12}H_{18}$  при окислении дихроматом натрия в сернокислом растворе образует в качестве единственного продукта органическую кислоту. На нейтрализацию 33,2 мг этой кислоты расходуется 4,00 мл гидроксида калия с концентрацией 0,1 моль/л. Согласно данным протонного магнитного резонанса, как исходный углеводород, так и продукт его окисления содержат лишь два типа структурно неэквивалентных протонов.

Установите структуру этого углеводорода.

II-2. Взаимодействие водного раствора 1,0 г нитрата некоторого металла X с раствором 6,0 г некоторого галогенида натрия привело к образованию раствора A и белого кристаллического осадка массой 1,0 г, растворимого в водном аммиаке.

1. Что собой представляет металл X и раствор A? Ответ подтвердите расчетом.

2. Как раствор A отнесится к растворам сульфата, сульфита и сульфида натрия?

3. Запишите уравнения всех реакций, упомянутых в задаче.

II-3. Раствор гексена-1 в бензоле подвергли окислению водным раствором перманганата калия при интенсивном перемешивании. Было замечено, что при использовании подкисленного раствора окислителя скорость реакции заметно больше, чем при использовании его нейтрального или щелочного раствора. Добавление каталитических количеств гидросульфата три-н-октиламмония к реакционной смеси весьма существенно ускоряет процесс окисления в кислом растворе и почти не влияет на его скорость в щелочном.

1. Запишите уравнения реакций и объясните указанные кинетические закономерности.

2. Предскажите характер изменения скорости реакции окисления гексена нейтральным раствором перманганата калия в присутствии катализатора (гидросульфат три-н-октиламмония).

II-4. В сосуд с пористой перегородкой поместили: в одну часть - водный раствор смеси равных по массе навесок хлоридов двух металлов, а в другую - водный раствор хлорида цинка. Дном в первой части сосуда служит графитовая, во второй - цинковая пластина, которые можно взвешивать вместе с выделившимися на них осадками. Растворы перемешивают. Пластины соединили проводником. Изменение их массы во времени (в порядке возрастания номера взвешивания) приведено в таблице:

№ взвешивания	Изменение масс пластин, г	
	графитовая	цинковая
до опыта	0,00	0,00
1	0,00	-0,20
2	0,00	-0,40
3	+0,49	-0,56
4	+0,74	-0,64
5	+1,47	-0,88
6	+1,30	-1,04
7	+1,21	-1,13
8	+0,95	-1,37
9	+0,95	-1,37

1. Объясните результаты эксперимента. Напишите уравнения реакций.

2. Определите, хлориды каких металлов и в каком количестве содержались в одной из частей сосуда перед началом опыта. Реакцией цинка с водой пренебречь.

### Задачи по выбору.

Вниманию участников!

Задание каждого класса включает четыре обязательные задачи для соответствующего класса и задачи по выбору, общие для всех классов. Из задач по выбору учащиеся 9 и 10 классов могут выбрать 2 любые задачи, учащиеся 11 класса могут выбрать 3 любые задачи.

V-5. Имеется ряд твердых индивидуальных веществ, окрашенных в соответствующие цвета. Все вещества содержат один и тот же элемент. Напишите уравнения реакций и условия их проведения и выделения продуктов для осуществления следующих превращений:

K  $\xrightarrow{-1}$  O  $\xrightarrow{-2}$  Ж  $\xrightarrow{-3}$  З  $\xrightarrow{-4}$  Г  $\xrightarrow{-5}$  С  $\xrightarrow{-6}$  Ф  
красный оранжевый желтый зеленый голубой синий фиолетовый

Каждое из превращений можно провести в I-3 стадии.

V-6. Водный раствор пероксида водорода медленно разлагается на свету с образованием кислорода и воды. Выделяющийся газ не содержит примесей водорода. Органические пероксиды  $R_2O_2$  на свету с выделением кислорода не разлагаются. Бурное разложение пероксида водорода может быть вызвано добавлением одной капли разбавленного раствора перманганата калия.

1. Предложите механизм фотохимического разложения пероксида водорода, согласующийся с приведенными данными.

2. Какими способами можно было бы однозначно доказать (подтвердить) предложенный Вами механизм?

3. Справедлив ли предложенный Вами механизм для разложения пероксида водорода под действием диоксида марганца или перманганата калия?

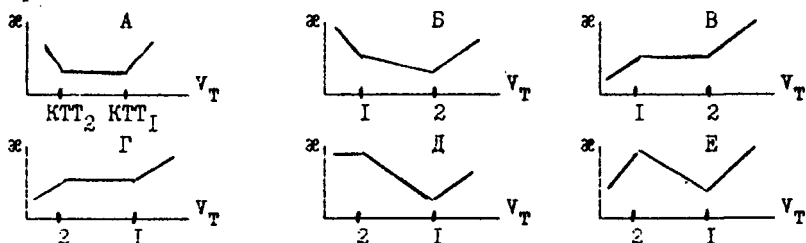
V-7. Метод кондуктометрического титрования основан на измерении электропроводности растворов в процессе титрования. Конечная точка титрования (КТТ), по которой определяется концентрация исследуемого компонента в растворе, находится графически как точка излома на кривой титрования в координатах "Удельная электропроводность  $\kappa$  (ось ординат) – объем прибавляемого титранта  $V_T$  (ось абсцисс)".

1. В группе Б найдите условия, при которых будут получаться графики, приведенные в группе А, кондуктометрического титрования смеси солей  $Me_1A$  и  $Me_2A$  реагентом  $XB$  с образованием

малорастворимых осадков  $Me_1B$  и  $Me_2B$ . Конечная точка титрования  $KTT_1$  относится к  $Me_1A$ ,  $KTT_2$  - к  $Me_2A$ .  $PR$  - произведение растворимости образующихся осадков,  $U$  - подвижность соответствующих ионов.

2. Дайте объяснение хода кривых для каждого приведенного условия.

#### Группа А



#### Группа Б

- |                                     |                             |
|-------------------------------------|-----------------------------|
| 1. Если $PR_{Me_2B} \ll PR_{Me_1B}$ | $U_{Me_1} = U_x > U_{Me_2}$ |
| 2. Если $PR_{Me_2B} \ll PR_{Me_1B}$ | $U_{Me_2} > U_x = U_{Me_1}$ |
| 3. Если $PR_{Me_2B} \ll PR_{Me_1B}$ | $U_{Me_2} < U_x < U_{Me_1}$ |
| 4. Если $PR_{Me_1B} \ll PR_{Me_2B}$ | $U_{Me_1} > U_{Me_2} > U_x$ |
| 5. Если $PR_{Me_2B} \ll PR_{Me_1B}$ | $U_{Me_2} = U_x < U_{Me_1}$ |
| 6. Если $PR_{Me_1B} \ll PR_{Me_2B}$ | $U_{Me_1} < U_x = U_{Me_2}$ |

V-8. В монографии Д.В.Ходакова "Общая химия" описывается следующий опыт, предпринятый автором для нахождения второй константы кислотной диссоциации селеновой кислоты (по первой стадии селеновая кислота диссоциирует полностью). Готовят 400 мл раствора, содержащего 211,68 г селената натрия и 0,17 мл безводной азотной кислоты (плотностью 1,50 г/мл). В раствор добавляют метилоранж и наблюдают за изменением его окраски. В указанном растворе метилоранж принимает такой же цвет, что и в растворе, содержащем в 250 мл 0,357 г ацетата натрия и 1,500 г уксусной кислоты.

Рассчитайте по этим данным константу диссоциации селеновой кислоты по второй стадии, если константа кислотной диссоциации  $CH_3COOH$  равна  $1,74 \cdot 10^{-5}$ .



7-9. В раствор хлорида меди поместили два электрода и пропустили ток силой 2 А. На одном из электродов выделилось 1 г металла. Общий расход электроэнергии при этом составил 1,59 Вт·час. После помещения в такой же раствор других электродов и подключения напряжения ток установился такой же силы, как и в первом опыте. Через некоторое время на одном из электродов снова выделилось 1 г металла, а общий расход электроэнергии при этом составил 0,65 Вт·час. Чему будут равны практические потенциалы разряда и образования ионов в описанных опытах, если выход по току равен 0,95? Разложением воды пренебречь. После опытов в растворах новых ионов обнаружено не было.

7-10. Бинарное соединение А предлагалось в свое время в качестве взрывчатого вещества для снаряжения капсулей-воспламенителей. При термическом разложении А образуется твердое (Х) и газообразное (У) вещества, последнее инертно по отношению к раскаленной медной проволоке, причем из 2,05 г вещества А может быть получено 500 мл газа У (н.у.). Сжигание А в кислороде ведет к образованию лишь газообразных при нормальных условиях продуктов. Осторожное нагревание А при пониженном давлении приводит к образованию нестойкого при комнатной температуре вещества В с молекулярной массой, в 2 раза меньшей, чем у А. Вещество В постепенно превращается в смесь А и высокомолекулярного соединения С, обладающего свойствами полупроводника.

1. Определите состав веществ А, В, С, Х и У, если молекулярная масса А равна 184.

2. Запишите уравнения описанных реакций.

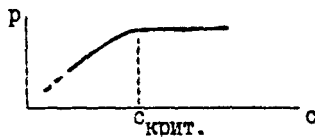
3. Запишите структурную формулу продукта реакции А со спиртовым раствором хлорида олова (II) — Д, если известно, что соотношение количеств атомов элементов, образующих А, в ходе реакции не изменяется. Молекула Д содержит 2,1% водорода по массе и высокосимметрична.

7-11. 4,9052 г хлорида металла взаимодействуют с избытком слабо окрашенной жидкости А с выделением газа и образованием бесцветных кристаллов соединения Б, которое при весьма умеренном нагревании до 170°C переходит в среднюю соль В с выделением бурого газа Г с плотностью по водороду 24,9. Соль В при дальнейшем нагревании переходит в продукт Д, содержащий 64,04% металла. Дальнейшим нагреванием Д можно получить 3,2582 г оксида металла.

Дополнительно установлено, что 1 ммоль соединения Б способен реагировать в водном растворе с 7 ммоль гидроксида калия.

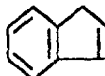
1. Расшифруйте вещества А-Д.
2. Индивидуальное ли соединение газ Г? Установите его состав.
3. К какому классу соединений относятся Б и Д?
4. Напишите уравнения всех упомянутых реакций.

V-12. На рисунке представлен график зависимости осмотического давления раствора додецилсульфата натрия в воде от массовой доли:

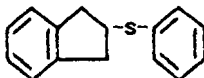


Объясните, почему с некоторого  $C_{\text{крит.}}$  осмотическое давление раствора перестает расти?

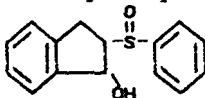
V-13. Нагревание тирфенола с инденом



(мольное соотношение 1 : 1) в запаянной ампуле привело к продукту следующего строения:



Пропускание кислорода в гептановый раствор тех же исходных веществ привело к другому продукту:



Объясните результаты этих экспериментов на основе представлений о механизме радикального присоединения.

V-14. о-Нитротолуол конденсируется с диэтилоксалатом в присутствии этилата натрия. Продукт конденсации последовательно гидролизовали, восстановили сульфидом аммония и подвергли циклодегидратации. В результате получили вещество, которое является биостимулятором роста растений.

1. Напишите уравнения всех протекающих реакций.
2. При термической обработке биостимулятора образуется соединение, используемое в парфюмерной и медицинской промышленности. Какова формула этого вещества?
3. Какое соединение образуется в результате

циклодегидратации, если восстановление проводить водородом над катализатором?

V-15. Среди всех моноклорпроизводных углеводорода X существуют три изомера А, В и С, обладающие следующими свойствами. Все три изомера при кипячении с подкисленным раствором  $\text{KMnO}_4$  образуют только одну органическую кислоту У, на титрование 0,102 г которой расходуется 100 мл 1М раствора  $\text{KMnO}_4$ . При действии амида натрия изомеры образуют только один углеводород Z, причем А и С превращаются в Z в жидком аммиаке с близкими скоростями, а В дает Z гораздо медленнее и в более жестких условиях – при нагревании с твердым амидом натрия. При присоединении  $\text{HCl}$  изомеры В и С образуют дихлорпроизводное Д, а изомер А образует дихлорпроизводное Е.

Установите структуры соединений А – Z. Напишите уравнения осуществленных реакций. Объясните возможные причины разной скорости превращения хлорпроизводных А, В и С в углеводород Z.

