

МИНИСТЕРСТВО НАРОДНОГО ОБРАЗОВАНИЯ РСФСР

Всероссийская олимпиада школьников по химии

IV этап

1989 г.

Составитель: Кудрявцев Г.В.

Редактор : Зотова О.В.

ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ. ХИМИЯ. 1989 г.

IV этап
VIII класс

Задачи теоретического тура

I. Программированное задание.

2. К бесцветному водному раствору вещества А при слабом нагревании прилили бесцветный водный раствор вещества В. Полученный бесцветный раствор С имеет кислую реакцию и при дальнейшем приливании раствора В приобретает окраску, образуя раствор D. Если к раствору С прибавлять на холоду раствор В в избыточном количестве, окраска ослабевает, усиливаясь при нагревании.

Попытка упарить раствор D приводит к образованию окрашенных паров воды. Все упомянутые растворы дают осадки с раствором нитрата серебра.

Определите, о каких веществах и процессах идет речь. Дайте мотивированный ответ. Приведите уравнения всех описанных реакций.

3. Смесь двух неорганических солей разложилась при нагревании без остатка. Выделившийся при этом газ пропустили через склянку с концентрированной серной кислотой для удаления паров воды. Полученный газ А имел объем 11,2 л и плотность по водороду 22. Если некоторое количество газа А пропустить через трубку с твердой щелочью, то его объем уменьшается вдвое, а плотность не изменяется. При пропускании газа А через трубку с раскаленной медной стружкой его объем не изменяется, а плотность уменьшается. При прохождении газа А через трубку с нагретым древесным углем его объем увеличивается, а плотность уменьшается.

Определите качественный и количественный состав исходной смеси солей, поясните описанные превращения и найдите ошибку в проведении эксперимента.

Все объемы и плотности газов приведены к нормальным условиям.

4. Двое учащихся пропускали чистый углекислый газ через два образца известковой воды, причем у одного из них был образец, приготовленный накануне учебного года и уже неоднократно использованный, в то время как образец второго школьника был приготовлен за неделю до опытов и не использовался ни разу. У обоих ребят известковая вода помутнела, но при дальнейшем пропускании углекислого газа один из школьников наблюдал образование прозрачного раствора, а у второго полное просветление помутневшей жидкости так и не наступило, несмотря на то, что углекислый газ пропускался достаточно долго.

Как можно объяснить результаты этого эксперимента?

5. К 100 г насыщенного раствора медного купороса добавили 5.00 г безводного сульфата меди(II), выдержали некоторое время, осадок отфильтровали и взвесили. Какова была масса осадка, если растворимость сульфата меди(II) при этой температуре 17.15%?

6. В настоящее время фосфор не вводят в состав спичечных головок, а помещают в смеси с абразивным порошком на поверхность намазки спичечного коробка.

Как можно объяснить, что несмотря на отсутствие фосфора в головке спички, ее тем не менее удастся зажечь, если быстро провести ею по шершавой поверхности? Дайте мотивированный ответ.

ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ. ХИМИЯ. 1989 г.

IV этап
VIII класс

Программированное задание

Фамилия и имя	Школа №	Город, поселок, село	Оценка

В программированном задании нужно обвести кружком буквы, которые по Вашему мнению соответствуют правильным ответам в каждом из 10 вопросов. Для ответов предоставляется 30 минут.

1. В каком из соединений максимальное содержание железа в процентах по массе?

А. FeS_2 , Б. FeCO_3 , В. FeCl_2 , Г. $\text{Fe}(\text{OH})_3$, Д. не знаю

2. Сколько, примерно, литров воздуха необходимо для полного сгорания 3.1 г фосфора?

А. 3 л, Б. 6 л, В. 10 л, Г. 14 л, Д. не знаю

3. С какими из нижеприведенных веществ может реагировать разбавленная серная кислота? Напишите уравнение реакции.

А. оксид кремния(IV), Б. гидроксид стронция,
В. гидросульфат калия, Г. сульфат бария, Д. не знаю

4. Какова должна быть процентная концентрация 1 кг раствора гидроксида калия, чтобы полностью нейтрализовать 3.57 моль азотной кислоты?

А. 5%, Б. 10%, В. 15%, Г. 20%, Д. не знаю

5. С какими из соединений будет реагировать водный раствор высшего оксида элемента № 33? Напишите уравнение реакции.

А. HNO_3 , Б. LiOH , В. K_2SO_4 , Г. CO_2 , Д. не знаю

6. В каком из соединений ковалентная связь наиболее полярна ?
 А. CH_4 , Б. PH_3 , В. H_2S , Г. HCl , Д. не знаю

7. Какова степень окисления серы в соединении, образующемся после взаимодействия серы с концентрированной серной кислотой при нагревании? Напишите уравнение реакции.

А. -2, Б. 0, В. +4, Г. +6, Д. не знаю

8. Какая из кислот имеет наибольшую степень диссоциации?

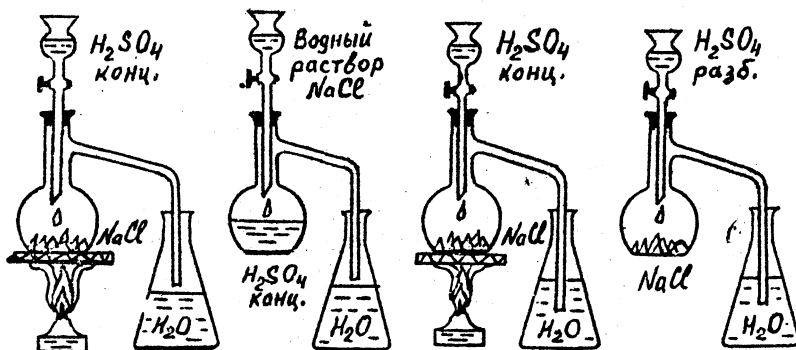
А. HClO , Б. HClO_2 , В. HClO_3 , Г. HClO_4 , Д. не знаю

9. Какие из нижеприведенных солей не подвергаются гидролизу?

А. бромид калия, Б. сульфат алюминия,
 В. сульфат бария, Г. карбонат натрия, Д. не знаю

10. На рисунках показаны схемы приборов для получения соляной в лаборатории. Какой из них не имеет ошибок?

А. Б. В. Г. Д.
 не
 знаю



5

ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ. ХИМИЯ. 1989 г.

IV этап

VIII класс

Решения программированных заданий

Номера вопросов	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Буквы ответов	Г	Г	Б	Г	Б	Г	В	Г	А, В	А

Дополнения: 3) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Sz}(\text{OH})_2 = \text{SzSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$ 5) $\text{As}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{AsO}_4$; $\text{H}_3\text{AsO}_4 + 3\text{LiOH} = \text{Li}_3\text{AsO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ 7) $\text{S} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц}) \xrightarrow{t^\circ} 3\text{SO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$

ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ. ХИМИЯ. 1989 г.

IV этап
VIII класс

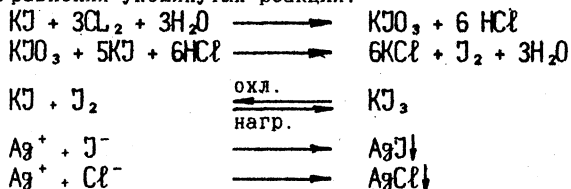
Решение задач теоретического тура

Задача 2.

Ключ к решению задачи - окрашенные пары воды при упаривании раствора D и осадки с AgNO_3 всех растворов - речь идет о соединениях галогенов. Окраску раствору D и парам воды придает иод. Из двух бесцветных растворов B и C один содержит иодид калия, а другой - окислитель: $2\text{I}^- - 2\text{e}^- \longrightarrow \text{I}_2$ (желт.). Поскольку раствор B - это раствор вещества B, а C - кислый, то B - это KJ, C - окислитель.

Поскольку окислитель C получается по первой упомянутой реакции из B, значит, в растворе C - иодсодержащий окислитель, а раствор A содержит еще более сильный окислитель (индивидуальное вещество A), например, хлор (хлорная вода). Другие бесцветные растворители, например, раствор H_2O_2 , во-первых, не окисляют I^- до положительных степеней окисления, во-вторых, дают с KJ щелочную среду. Концентрированная H_2SO_4 окисляет I^- до I_2 .

Уравнения упомянутых реакций:



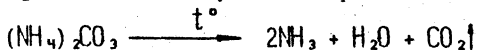
Задача 3. Из неорганических солей при нагревании без остатка разлагаются соли аммония.

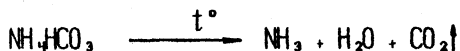
Так как при поглощении щелочью половины объема газа его плотность не изменяется, то, следовательно, выделившийся газ A - смесь нескольких газов с равными молекулярными массами.

Молекулярные массы газов равны $22 \cdot 2 = 44$. Газ с такой молекулярной массой, поглощаемый щелочью - CO_2 . Газ, реагирующий с медью при нагревании, - оксид азота(I), что подтверждается постоянством объема газа при реакции с медной стружкой.

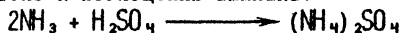
Таким образом, газовая смесь A состоит из эквимольных количеств CO_2 и N_2O .

CO_2 может быть получен из карбоната или бикарбоната аммония:

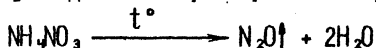




Ошибка эксперимента: нельзя осушать смесь неизвестных газов таким активным реагентом, как серная кислота; в данном случае это привело к поглощению аммиака:



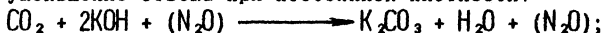
N_2O выделяется при термическом разложении нитрата аммония:



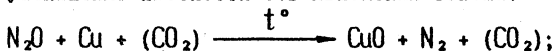
Таким образом, исходная смесь содержит по 0.25 моль $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (или NH_4HCO_3) и NH_4NO_3 .

В условии задачи описаны следующие превращения газовой смеси:

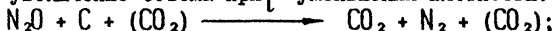
-уменьшение объема при постоянной плотности:



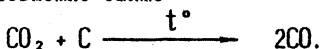
-уменьшение плотности без изменения объема:



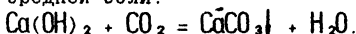
-увеличение объема при t° уменьшении плотности:



возможно также



Задача 4. При пропускании оксида углерода(IV) через раствор малорастворимого основания образуется осадок практически нерастворимой средней соли:



При дальнейшем пропускании CO_2 угольная кислота, обратимо образующаяся в растворе, превращает среднюю соль в кислую:



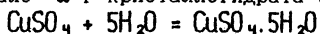
Образующийся гидрокарбонат кальция лучше растворим в воде, чем карбонат, и помутнение исчезает.

Разница между двумя образцами известковой воды могла состоять в том, что свежеприготовленная известковая вода является насыщенным раствором, а образец, приготовленный задолго до эксперимента, неоднократно открывали. При этом в сосуд попадал воздух, содержащий CO_2 , в результате чего концентрация $\text{Ca}(\text{OH})_2$ понизилась.

Результаты опыта допускают следующее объяснение. Кислая соль также является малорастворимым соединением. Поскольку при переходе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($M=74$) в $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ($M=162$) масса увеличивается почти вдвое, то в случае ненасыщенного раствора концентрация кислой соли не дос-

тигает предела растворимости, а в случае насыщенного раствора оказывается выше предела растворимости кислой соли, то есть часть образующегося гидрокарбоната остается нерастворенной.

Задача 5. Из условий задачи следует, что исходный раствор содержал 17.15 г CuSO_4 и $100 - 17.15 = 82.85$ г воды. После добавления еще 5 г сульфата меди его масса составила 22.15 г. Пусть в осадок выпало x г кристаллогидрата сульфата меди:

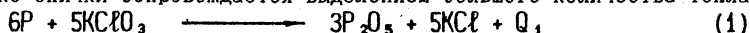


Тогда осадок содержал $160x/250 = 0.64x$ г CuSO_4 , и в растворе его осталось $22.15 - 0.64x$ г. Масса раствора составила $100 - 5 - x = 95 - x$ г. Так как этот раствор являлся насыщенным, справедливо следующее уравнение:

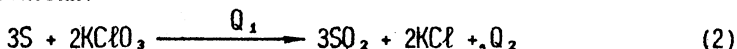
$$(22.15 - 0.64x)/(95 - x) = 17.15/100,$$

откуда $x = 8.84$ г.

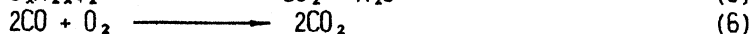
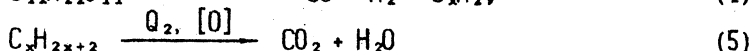
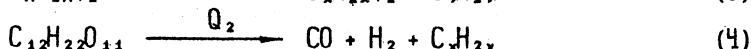
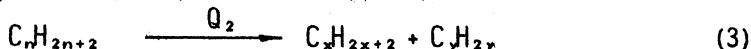
Задача 6. При зажигании спички на спичечном коробке реакция (1) между фосфором в намазке и окислителем (бертолетовой солью) в головке спички сопровождается выделением большого количества тепла:



Этим теплом инициируется реакция (2) между восстановителем (серой и другими веществами) и окислителем, входящими в состав спичечной головки:



Происходит вспышка, при которой парафиновая пропитка древесины плавится, и газообразные продукты разложения как парафина (3), так и древесины (4) воспламеняются (5 - 7):



При проведении головкой спички по шершавой поверхности теплоты, выделяющейся при трении, достаточно для инициирования процесса (2), и спичка воспламеняется.

ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ. ХИМИЯ. 1989 г.

IV этап
VIII класс

Задача экспериментального тура

Вам выдана смесь трех солей: нитрата натрия, карбоната натрия и сульфата натрия. Пользуясь выданными Вам реактивами и оборудованием, определите содержание каждой соли в смеси. Выделите из смеси максимально возможное количество чистого нитрата натрия; докажите его чистоту.

IV этап
VIII класс

Решение задачи экспериментального тура

Определить массу смеси солей.

Взять часть смеси, взвесить, растворить в воде, добавить индикатор и оттитровать 0.1 М раствором азотной кислоты, рассчитать содержание карбоната натрия в смеси.

Взять часть исходной смеси, взвесить, прибавить небольшой избыток 0.1 М раствора азотной кислоты (в соответствии с результатами титрования), затем прибавить избыток 0.1 М раствора нитрата бария (необходимо предварительно оценить требуемое количество нитрата бария; для получения крупнозернистого осадка следует медленно приливать раствор нитрата бария в нагретый раствор смеси солей), отфильтровать сульфат бария, прокалить и взвесить; рассчитать содержание сульфата натрия в смеси.

По разности между массой исходной смеси и найденными массами карбоната и сульфата натрия рассчитать массу нитрата натрия.

Для выделения чистого нитрата натрия растворить всю смесь солей в минимальном количестве воды, добавить рассчитанное количество 1 М раствора азотной кислоты, затем 1 М раствора нитрата бария, осадок сульфата бария отфильтровать, фильтрат осторожно упарить; взвесить полученный нитрат натрия.

Для доказательства чистоты полученного нитрата натрия растворить часть препарата в воде. Чистый препарат должен давать нейтральный раствор (проба с индикатором) и отрицательную реакцию на сульфат-ион с нитратом бария.

ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ. ХИМИЯ. 1989 г.

IV этап
VIII классОборудование и реактивы для выполнения экспериментального тура

На 5 - 8 участников выдается:

- Емкость с 0.1 М раствором азотной кислоты.
- Емкость с 0.1 М раствором нитрата бария.
- Емкость с 1 М раствором азотной кислоты.
- Емкость с 1 М раствором нитрата бария.
- Емкость с индикатором - раствором фенолфталеина.
- Емкость с дистиллированной водой.
- Весы техно-химические с разновесами (точность измерения - до 0.1 г)

На каждого участника выдается:

- 10 - 20 г смеси приблизительно равных количеств нитрата натрия, карбоната натрия и сульфата натрия.
- Бюретка для титрования.
- Штатив.
- Лапка с зажимом.
- Кольцо.
- Воронка для бюретки.
- Воронка для фильтрования.
- Колбы конические на 250 мл - 2 шт.
- Колбы конические на 100 мл - 3 шт.
- Фарфоровая чашка для выпаривания.
- Фарфоровый треугольник.
- Тигель.
- Шпатель.
- Фильтровальная бумага.
- Нагревательный прибор (плитка, спиртовка или горелка).
- Спички.

IV этап
IX класс

Задачи теоретического тура

I. Программированное задание.

2. Для получения соляной кислоты пропускали ток 100 A в течение $1\text{ ч. } 36.5\text{ мин.}$ через водный раствор поваренной соли. Газ, выделившийся на катоде, сожгли в газе, выделившемся на аноде, и продукт горения поглотили в ловушке, содержащей 180 мл воды. К концу эксперимента масса раствора в ловушке была равна 316.5 г. Сколько времени нужно вести электролиз в этих условиях, чтобы получить 1 кг соляной кислоты с массовой долей 0.352 ? В каком объеме воды нужно растворить продукт?

Потерями тока на нагревание пренебречь.

3. Небольшая тонкая магниевая пластинка полностью растворяется за одну минуту в большом объеме разбавленного раствора HCl с концентрацией C_1 . Такая же пластина полностью растворяется за 2 минуты в таком же объеме разбавленного раствора H_2SO_4 с концентрацией C_2 . За какое время растворится эта пластина, если растворы кислот слить вместе?

4. Неорганическое соединение A , содержащее 62.5% кальция, реагирует с жидкостью B , образуя газ C . C при нагревании под давлением в присутствии катализатора образует жидкость D , плотность паров которой по водороду равна 42 . При длительном кипячении D с раствором серной кислоты (с массовой долей 0.5) образуется жидкость E , плотность паров которой по водороду равна 39 .

Определите, о каких веществах идет речь и приведите уравнения описанных реакций.

5. Пропускание хлора через хлороформ (температура кипения 62°C) при освещении сопровождается выделением газообразного вещества, хорошо растворимого в воде. Однако состав и свойства вещества, остающегося в реакционном сосуде, зависят от интенсивности освещения. В одном случае образуется соединение А с температурой кипения 77°C , а в другом - твердое вещество В, возгоняющееся при 187°C .

Каковы формулы веществ А и В и как можно объяснить различные результаты реакции хлороформа с хлором?

6. При взаимодействии алкенов с подкисленным раствором перманганата калия при нагревании происходит расщепление двойной связи с образованием продуктов окисления. Как количественно зависит мольное соотношение перманганат : олефин от строения углеводородов? Проведите общий анализ и проиллюстрируйте ваш результат на примере окисления изомерных олефинов состава C_5H_{10} .

ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ. ХИМИЯ. 1989 г.

IV этап
IX класс

Программированное задание

Фамилия и имя	Школа №	Город, поселок, село	Оценка

В программированном задании нужно обвести кружком буквы, которые по Вашему мнению соответствуют правильным ответам в каждом из 10 вопросов. Для ответов предоставляется 30 минут.

1. Какой заряд имеет свободный радикал метил?

А. +1, Б. 0, В. -1, Г. -3, Д. не знаю

2. Сколько, примерно, литров воздуха необходимо для полного сгорания 0.5 л метана?

А. 1 л, Б. 2 л, В. 5 л, Г. 8 л, Д. не знаю

3. Сколько всего изомеров может иметь соединение состава C_4H_8 ?
Напишите их формулы строения и названия.

А. 3, Б. 4, В. 5, Г. 6, Д. не знаю

4. Какое из указанных веществ даст наибольший тепловой эффект при полном сгорании одного литра газа в избытке воздуха?

А. метан, Б. пропан, В. ацетилен, Г. все одинаковый, Д. не знаю

5. Сколько всего гомологов бензола отвечает составу $C_{10}H_{10}$?
Напишите их формулы строения и названия.

А. 2, Б. 3, В. 4, Г. 5, Д. не знаю

6. Сколько килограммов уксусного альдегида можно получить по реакции Кучерова из 2 м^3 ацетилена (взятых при н.у.), если выход составляет примерно 75% от теоретически возможного?

А. 1 кг, Б. 2 кг, В. 3 кг, Г. 4 кг, Д. не знаю

7. В каком случае образуется максимальное количество водорода при взаимодействии 10 г следующих веществ с избытком металлического натрия?

А. уксусная кислота, Б. этиловый спирт,
В. бутанол-2, Г. фенол, Д. не знаю

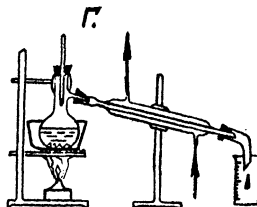
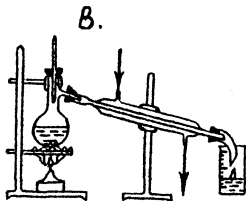
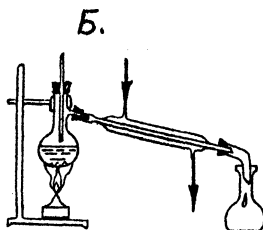
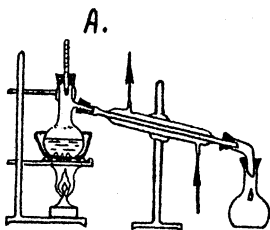
8. Какое из условий не влияет на степень гидролиза сложного эфира?

А. температура, Б. время процесса, В. внешнее давление,
Г. соотношение воды и эфира, Д. не знаю

9. Какие вещества способны давать реакцию "серебряного зеркала"?

А. муравьиная кислота, Б. пропанол-2,
В. бутилацетат, Г. ни одно из них, Д. не знаю.

10. На рисунках показаны схемы приборов для фракционной перегонки нефти. Какой из них собран правильно?



Д. не знаю.

ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ. ХИМИЯ. 1989 г.

IV этап

IX класс

Решения программированных заданий

Номера вопросов	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Буквы ответов	Б	В	Г	Б	В	В	Б	В	А	Г

Дополнения: 2) бутен-1, бутен-2 (цис- и транс-изомеры),

2-метилпропен, циклобутан и метилциклопропан.

5) орто-ксилол (1,2-диметилбензол), мета-ксилол

(1,3-диметилбензол), пара-ксилол (1,4-диметил-

бензол, этилбензол.

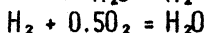
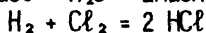
IV этап
IX класс

Решение задач теоретического тура

Задача 2. Предположим, что весь продукт, поглощенный в ловушке, представляет собой HCl . Тогда массовая доля полученной кислоты

$$\omega = \frac{316.5 - 180}{316.5} = 0.431, \text{ чего быть не может.}$$

Это значит, что получаемый при электролизе газ кроме хлора и водорода содержит кислород (к тому же выводу можно прийти, применив закон Фарадея):



Принимаем за неизвестные количества вещества полученных HCl и H_2O : $\nu(\text{HCl}) = x$; $\nu(\text{H}_2\text{O}) = y$.

На основании закона Фарадея можем записать:

$$x = \frac{i_1 t}{F}; \quad y = \frac{i_2 t}{2F}; \quad \text{или} \quad x + 2y = \frac{it}{F},$$

где $i = 100 \text{ A}$ - сила тока; $t = 3600 + 36.5 \cdot 60 = 5790 \text{ сек}$ - время;
 $F = 96520 \text{ Кл/моль}$ - постоянная Фарадея.

В то же время известна суммарная масса образовавшихся хлороводорода и воды:

$$36.5x + 18y = 316.5 - 180$$

Итак, имеем систему двух уравнений с двумя неизвестными:

$$\begin{cases} x + 2y = 6 \\ 36.5x + 18y = 136.5 \end{cases} \quad \begin{array}{l} \text{Решение:} \\ x = 3 \\ y = 1.5, \end{array}$$

то есть в данных условиях хлороводород и вода образуются в молярном

соотношении 2 : 1 . Массовая доля полученного в данном опыте HCl

$$\omega = \frac{3 \cdot 36.5}{316.5} = 0.346$$

Количество вещества хлороводорода, необходимое для получения 1 кг соляной кислоты с массовой долей 0.352

$$\nu = \frac{\omega m}{M} = \frac{0.352 \cdot 10^3}{36.5} = 9.644 \text{ моль}$$

При этом образуется вода в количестве 4.822 моль:

$$\nu(\text{H}_2\text{O}) = 9.644/2 = 4.822 \text{ моль}; m(\text{H}_2\text{O}) = 4.822 \cdot 18 = 86.8 \text{ г.}$$

Применяем закон Фарадея:

$$\frac{it}{F} = \nu(\text{HCl}) + 2\nu(\text{H}_2\text{O}),$$

откуда находим необходимое время электролиза:

$$t = \frac{4.822 \cdot 2 + 9.644}{100} \cdot 96520 = 18613 \text{ сек} = 5 \text{ ч.} 10.2 \text{ мин.}$$

Необходимое количество воды в ловушке:

$$1000 - 352 - 86.8 = 561.2 \text{ г (мл)}$$

Задача 3. Известно, что скорость растворения - гетерогенной реакции - $\dot{m} = K\phi$, где K - константа скорости реакции, C - мольная концентрация кислоты и ϕ - площадь пластины. По условию задачи можно считать, что C и ϕ остаются постоянными в ходе реакции, то есть скорость реакции постоянна. Тогда время, за которое пластина растворится, $t = m/K\phi$, (m - масса пластины). Отсюда получаем для HCl $K_1 = m/C_1\phi t_1$ и для H_2SO_4 $K_2 = m/C_2\phi t_2$. Аналогично для смеси кислот

$$t = \frac{m}{(K_1 C'_1 + K_2 C'_2)\phi}, \quad \text{где } C'_1 \text{ и } C'_2 - \text{новые концентрации } \text{HCl} \text{ и}$$

H_2SO_4 в растворе. Поскольку растворы сильно разбавленные, а их объемы одинаковы, то можно с большой точностью считать, что при их сливании концентрация каждой из кислот уменьшается вдвое. Тогда

$$t = \frac{1}{\frac{C'_1}{C_1 t_1} + \frac{C'_2}{C_2 t_2}} \quad \text{или} \quad t = \frac{1}{\frac{1}{2t_1} + \frac{1}{2t_2}} = 4/3 \text{ мин.}$$

Задача 4. А содержит 62.5% кальция: $62.5/40 = 37.5/x$; $x = 24$ - "молярная" масса остатка, приходящаяся на 1 моль кальция.

Плотность паров по водороду жидкости Е равна 39, следовательно, ее молекулярная масса равна 78. Если это углеводород с формулой C_nH_m , то:

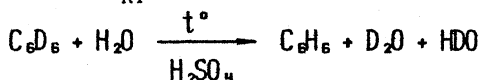
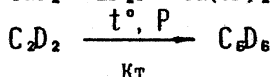
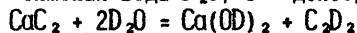
$$12n + m = 78, \text{ где } m < 2n + 2$$

$$n = 5; m = 18 - \text{не удовлетворяет условию } m < 2n + 2; \Rightarrow n > 5;$$

$$n = 6; m = 6 \Rightarrow C_6H_6 - \text{бензол};$$

$$n > 7; m < 0 \text{ таких углеводородов не бывает.}$$

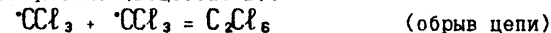
Молекулярная масса D равна 84; следовательно, D - дейтеробензол, В - тяжелая вода D_2O , С - дейтероацетилен C_2D_2 , Е - бензол.



Задача 5. Взаимодействие предельных углеводородов и их галогенопроизводных (полигалогенирование) с хлором является реакцией замещения, протекающей по свободнорадикальному механизму. Атомы хлора, образующиеся при фотораспаде молекул хлора, атакуют связи С - Н в хлороформе и образуют HCl (газообразный продукт, хорошо растворимый в воде) и свободные радикалы $\cdot CCl_3$. При малой интенсивности освещения эти радикалы продолжают радикальную реакцию и образуют тетра-хлорметан (вещество А):

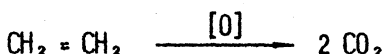
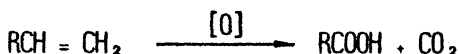
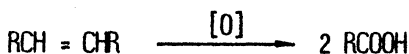
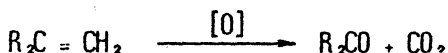
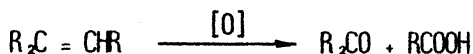
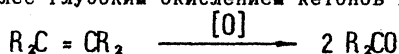


При интенсивном освещении образуется большое количество радикалов $\cdot CCl_3$ (из-за наличия атомов хлора более стабильных, чем радикалы $\cdot CH_3$), которые могут соединяться между собой с образованием гексахлорэтана (вещество В):

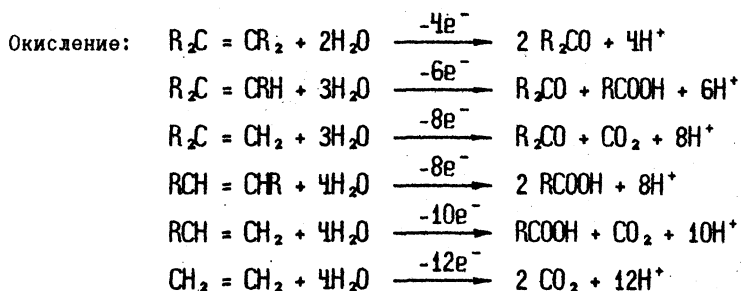
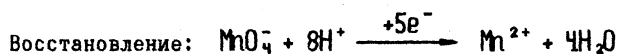


Гексахлорэтан имеет значительно большую молекулярную массу, чем $CHCl_3$ и CCl_4 , достаточно симметричные молекулы и представляет собой твердое возгоняющееся вещество.

Задача 6. В зависимости от числа атомов водорода и алкильных групп у двойной связи могут наблюдаться 6 типов протекания реакции (более глубоким окислением кетонов пренебрегаем):



Молярное отношение перманганат : олефин определяется строением соответствующего алкена и может быть вычислено по коэффициентам в уравнении электронно-ионного баланса:



Изомерные олефины состава C_5H_{10} будут реагировать с различным количеством $KMnO_4$:

<u>алкен</u>	<u>$KMnO_4$/алкен</u>
$CH_3CH_2CH_2CH=CH_2$	2/1
$CH_3-CH-CH=CH_2$ $ $ CH_3 $CH_3CH_2-C=CH_2$ $ $ CH_3	2/1
$CH_3CH_2CH=CHCH_3$	8/5
$CH_3-C=CHCH_3$ $ $ CH_3	8/5
	6/5

ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ. ХИМИЯ. 1989 г.

IV этап
IX класс

Задача экспериментального тура

Экспериментально исследуйте процесс взаимодействия цинка с соляной кислотой. От каких параметров зависит скорость данной реакции? Запишите уравнение зависимости скорости реакции от этих параметров.

ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ. ХИМИЯ. 1989 г.

IV этап

IX класс

Решение задачи экспериментального тура

Реакция цинка с соляной кислотой - гетерогенная. Ее скорость зависит от концентрации кислоты и площади поверхности цинковых гранул, участвующих во взаимодействии.

Скорость реакции проще всего измерять по объему выделившегося за некоторое время водорода, собирая его в цилиндр над водой.

Зависимость скорости реакции от концентрации кислоты исследуют, разбавляя исходный раствор кислоты и измеряя каждый раз скорость выделения водорода. Зависимость должна быть линейной. Необходимо использовать как можно более близкие по площади поверхности гранулы цинка, а также достаточно большие объемы кислоты, чтобы считать ее концентрацию слабо изменяющейся во время опыта.

Аналогично исследуется зависимость скорости выделения водорода от площади поверхности гранул цинка. При одинаковой концентрации кислоты в различных опытах берется различное количество близких по размерам гранул.

Окончательная формула зависимости скорости реакции (скорости выделения водорода; можно пересчитать на скорость растворения цинка по уравнению реакции) имеет вид: $W = KCS$, где K - константа скорости реакции, S - концентрация кислоты и ϕ - площадь поверхности цинка. Скорость реакции зависит также от температуры, но эту зависимость труднее исследовать.

Оборудование и реактивы.

0.5 л 0.1M HCl, 15-20 гранул цинка, по возможности одинакового размера; колба емкостью 100 мл с газоотводной трубкой; цилиндр на 50 - 100 мл с делениями и чашка для собирания газа над водой; трубки, секундомер.

Если скорость выделения водорода слишком велика, цинк можно заменить на кусочки железа (например, одинаковые обрезки гвоздей).

IV этап
X класс

Задачи теоретического тура

I. Программированное задание.

2. Для получения соляной кислоты пропускали ток 100 А в течение $1\text{ ч. }36.5\text{ мин.}$ через водный раствор поваренной соли. Газ, выделившийся на катоде, сожгли в газе, выделившемся на аноде, и продукт горения поглотили в ловушке, содержащей 180 мл воды. К концу эксперимента масса раствора в ловушке была равна 316.5 г. Сколько времени нужно вести электролиз в этих условиях, чтобы получить 1 кг соляной кислоты с массовой долей 0.352 ? В каком объеме воды нужно растворить продукт?

Потерями тока на нагревание пренебречь.

3. Небольшая тонкая магниевая пластинка полностью растворяется за одну минуту в большом объеме разбавленного раствора HCl с концентрацией C_1 . Такая же пластина полностью растворяется за 2 минуты в таком же объеме разбавленного раствора H_2SO_4 с концентрацией C_2 . За какое время растворится эта пластина, если растворы кислот слить вместе?

4. Навеску карбида неизвестного металла массой 3.54 г обработали водой. При этом образовался белый осадок и выделилось 0.896 л газа (н.у.). Этот газ сожгли и получили 0.448 л оксида углерода(IV) и 1.08 мл воды.

Определите формулу карбида. Что можно сказать о составе газа, образующегося при его разложении водой?

5. Какие соединения могут образоваться при пропускании хлора через эмульсию пентена-1 в водном растворе бромида калия? Объясните механизм их образования. Каким пространственным строением могут обладать органические продукты реакции?

6. При взаимодействии серной кислоты с массовой долей 0.2 с анилином образуется вещество А, которое при нагревании до $180 - 200^{\circ}\text{C}$ превращается в соединение В. Если анилин обработать концентрированной серной кислотой, то выпадает тот же осадок А, но при его длительном нагревании с избытком концентрированной серной кислоты образуется смесь двух соединений В и С, которые после выделения и высушивания содержат по 18.5% серы, но отличаются по своим свойствам.

Объясните результаты описанных превращений, напишите структурные формулы веществ В и С. Почему все три вещества А, В и С имеют высокие температуры плавления? Как можно получить соединение С без примеси соединения В другим путем?

ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ. ХИМИЯ. 1989 г.

IV этап

X класс

Программированное задание

Фамилия и имя	Школа №	Город, поселок, село	Оценка

В программированном задании нужно обвести кружком буквы, которые по Вашему мнению соответствуют правильным ответам в каждом из 10 вопросов. Для ответов предоставляется 30 минут.

1. Сколько структурных изомеров может иметь соединение $C_4H_8Cl_2$?
Напишите их формулы строения и названия.

А. 2, Б. 3, В. 4, Г. 5, Д. не знаю

2. Сколько, примерно, литров воздуха необходимо для полного сгорания 0.5 л пропана, взятых при н.у.?

А. 2.5 л, Б. 5.0 л, В. 7.5 л, Г. 12.0 л, Д. не знаю

3. Какое из указанных веществ даст наибольший тепловой эффект при полном сгорании одного литра газа в избытке воздуха?

А. метан, Б. бутан, В. ацетилен, Г. все одинаковый, Д. не знаю

4. Сколько всего гомологов бензола отвечает составу C_8H_{10} ?
Напишите их формулы строения и названия.

А. 2, Б. 3, В. 4, Г. 5, Д. не знаю

5. Сколько килограммов уксусного альдегида можно получить по реакции Кучерова из 2 м³ ацетилена (взятых при н.у.), если выход составляет примерно 75% от теоретически возможного?

А. 1 кг, Б. 2 кг, В. 3 кг, Г. 4 кг, Д. не знаю

6. Какая из кислот является самой сильной в водном растворе?

- А. уксусная, Б. хлоруксусная,
В. фенилуксусная, Г. аминоксусная, Д. не знаю

7. Какие вещества способны давать реакцию "серебряного зеркала"?

- А. этанол, Б. муравьиная кислота,
В. бутаналь, Г. глюкоза, Д. не знаю

8. С какими соединениями не будет реагировать "известковое молоко"?

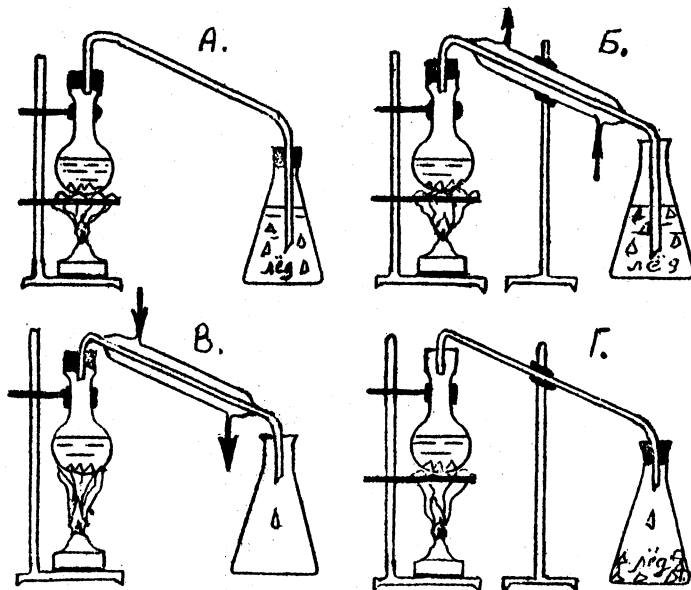
- А. уксусная кислота, Б. сахароза,
В. 3-этилгексан, Г. гидроксид натрия, Д. не знаю

9. Сколько структурных изомеров может иметь соединение C_4H_{10} ?

Напишите их формулы строения и названия.

- А. 2, Б. 3, В. 4, Г. 5, Д. не знаю

10. Каким из приборов, показанных на рисунках, лучше воспользоваться для получения бромэтана из этилового спирта, бромида калия и концентрированной серной кислоты?



Д. не знаю.

ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ. ХИМИЯ. 1989 г.

IV этап

X класс

Решения программированных заданий

Номера вопросов	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Буквы ответов	В	Г	Б	В	В	Б	Б,В,Г	В,Г	В	Б

Дополнения: 1) 1-хлорбутан, 2-хлорбутан, 1-хлор-2-метилпропан,

2-хлор-2-метилпропан.

4) орто-ксилол (1,2-диметилбензол), мета-ксилол

(1,3-диметилбензол), пара-ксилол (1,4-диметил-
бензол), этилбензол.

9) 1-аминопропан, 2-аминопропан, метилэтиламин,

триметиламин.

ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ. ХИМИЯ. 1989 г.

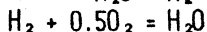
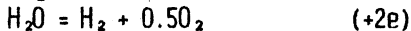
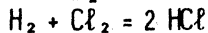
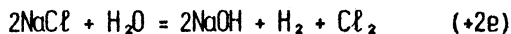
IV этап
X класс

Решение задач теоретического тура

Задача 2. Предположим, что весь продукт, поглощенный в ловушке, представляет собой HCl . Тогда массовая доля полученной кислоты

$$\omega = \frac{316.5 - 180}{316.5} = 0.431, \text{ чего быть не может.}$$

Это значит, что получаемый при электролизе газ кроме хлора и водорода содержит кислород (к тому же выводу можно прийти, применив закон Фарадея):



Принимаем за неизвестные количества вещества полученных HCl и H_2O : $\nu(\text{HCl}) = x$; $\nu(\text{H}_2\text{O}) = y$.

На основании закона Фарадея можем записать:

$$x = \frac{i_1 t}{F}; \quad y = \frac{i_2 t}{2F}; \quad \text{или} \quad x + 2y = \frac{i t}{F},$$

где $i = 100 \text{ A}$ - сила тока; $t = 3600 + 36.5 \cdot 60 = 5790 \text{ сек}$ - время;
 $F = 96520 \text{ Кл/моль}$ - постоянная Фарадея.

В то же время известна суммарная масса образовавшихся хлороводорода и воды:

$$36.5x + 18y = 316.5 - 180$$

Итак, имеем систему двух уравнений с двумя неизвестными:

$$\begin{cases} x + 2y = 6 \\ 36.5x + 18y = 136.5 \end{cases} \quad \begin{array}{l} \text{Решение:} \\ x = 3 \\ y = 1.5, \end{array}$$

то есть в данных условиях хлороводород и вода образуются в молярном

соотношении 2 : 1. Массовая доля полученного в данном опыте HCl

$$\omega = \frac{3 \cdot 36.5}{316.5} = 0.346$$

Количество вещества хлороводорода, необходимое для получения 1 кг соляной кислоты с массовой долей 0.352

$$\nu = \frac{\omega \cdot m_p}{M} = \frac{0.352 \cdot 10^3}{36.5} = 9.644 \text{ моль}$$

При этом образуется вода в количестве 4.822 моль:

$$\nu(\text{H}_2\text{O}) = 9.644/2 = 4.822 \text{ моль}; m(\text{H}_2\text{O}) = 4.822 \cdot 18 = 86.8 \text{ г.}$$

Применяем закон Фарадея:

$$\frac{it}{F} = \nu(\text{HCl}) + 2\nu(\text{H}_2\text{O}),$$

откуда находим необходимое время электролиза:

$$t = \frac{4.822 \cdot 2 + 9.644}{100} \cdot 96520 = 18613 \text{ сек} = 5 \text{ ч. } 10.2 \text{ мин.}$$

Необходимое количество воды в ловушке:

$$1000 - 352 - 86.8 = 561.2 \text{ г (мл)}$$

Задача 3. Известно, что скорость растворения - гетерогенной реакции - $\dot{M} = K\dot{C}\dot{\phi}$, где K - константа скорости реакции, C - молярная концентрация кислоты и ϕ - площадь пластины. По условию задачи можно считать, что C и ϕ остаются постоянными в ходе реакции, то есть скорость реакции постоянна. Тогда время, за которое пластина растворится, $t = m/KC\dot{\phi}$, (m - масса пластины). Отсюда получаем для HCl $K_1 = m/C_1\dot{\phi}t_1$ и для H_2SO_4 $K_2 = m/C_2\dot{\phi}t_2$. Аналогично для смеси кислот

$$t = \frac{m}{(K_1C'_1 + K_2C'_2)\dot{\phi}}, \quad \text{где } C'_1 \text{ и } C'_2 - \text{новые концентрации } \text{HCl} \text{ и}$$

H_2SO_4 в растворе. Поскольку растворы сильно разбавленные, а их объемы одинаковы, то можно с большой точностью считать, что при их сливании концентрация каждой из кислот уменьшается вдвое. Тогда

$$t = \frac{1}{\frac{C'_1}{C_1t_1} + \frac{C'_2}{C_2t_2}} \quad \text{или} \quad t = \frac{1}{\frac{1}{2t_1} + \frac{1}{2t_2}} = 4/3 \text{ мин.}$$

Задача 4. Определяем количество вещества C и H в продуктах сго-

вания выделившегося газа:

$$\nu(C) = 0.448/22.4 = 0.02;$$

$$\nu(H) = 1.082/18 = 0.12;$$

$$\nu(H) : \nu(C) = 6 > 4 - \text{речь идет о смеси углеводорода и водорода.}$$

Определяем состав газа. Принимаем за неизвестные количества вещества углеводорода и водорода в газе:

$$\nu(C_nH_m) = a; \nu(H_2) = b; \text{состав газа } a C_nH_m + b H_2.$$

Тогда можем составить систему уравнений:

$$\begin{cases} a + b = 0.896/22.4 \\ an + 2b = 0.12 \\ an = 0.02 \end{cases} \quad \text{Решение: } m = 2n + 2$$

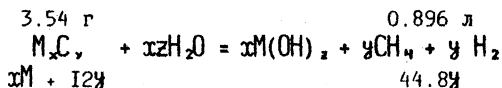
Таким образом, газ содержит только предельные углеводороды:

$$\text{при } n = 1 \quad a = 0.02 \quad \text{и} \quad b = 0.02$$

$$\text{при } n = 2 \quad a = 0.01 \quad \text{и} \quad b = 0.03$$

$$\text{при } n = 3 \quad a = 0.0067 \quad \text{и} \quad b = 0.033.$$

Далее принимаем, что выделяющийся газ содержит только метан и водород в соотношении 1:1. Представим формулу карбида в виде M_xC_y ; белый осадок, о котором идет речь в условии - это гидроксид металла формулы $M(OH)_z$. Тогда на основании уравнения реакции разложения карбида:



можно составить систему алгебраических уравнений:

$$\frac{3.54}{xM + 12y} = \frac{0.896}{44.8y}$$

$$xz = 6y$$

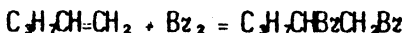
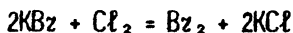
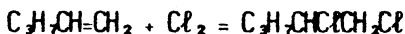
и решить ее: $M = 27.5z$, т.е. эквивалент металла равен 27.5 г.

Подстановка $z = 2$ дает молярную массу марганца $M = 55$, а подстановка любой из этих цифр в соответствующее уравнение системы приводит к $x : y = 3$. Таким образом формула карбида Mn_3C , а уравнение реакции имеет вид:

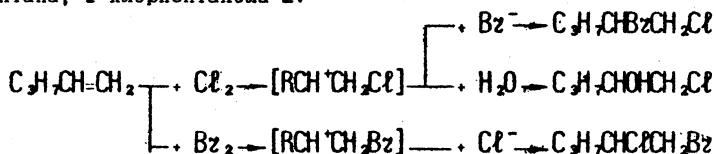


О составе выделяющегося газа можно сказать, что он содержит предельные углеводороды и водород.

Задача 5. Пентен-1 при действии хлора может дать 1,2-дихлорпентан, раствор бромида калия с хлором даст свободный бром; выделяющийся при этом бром с пентеном-1 будет давать 1,2-дибромпентан:

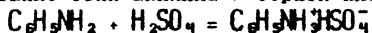


Учитывая ионный ступенчатый механизм реакции присоединения галогенов к олефинам и возможность реакций промежуточно образующихся онов с различными нуклеофилами (сопряженное присоединение) можно предположить также образование 1-хлор-2-бромпентана, 1-бром-2-хлорпентана, 1-хлорпентанола-2:



Образование 1-бромпентанола-2 и бромата калия маловероятно. Все образующиеся органические соединения имеют хиральный центр (2-С) и могут существовать в форме пространственных изомеров (будет образовываться рацемическая смесь оптических антиподов).

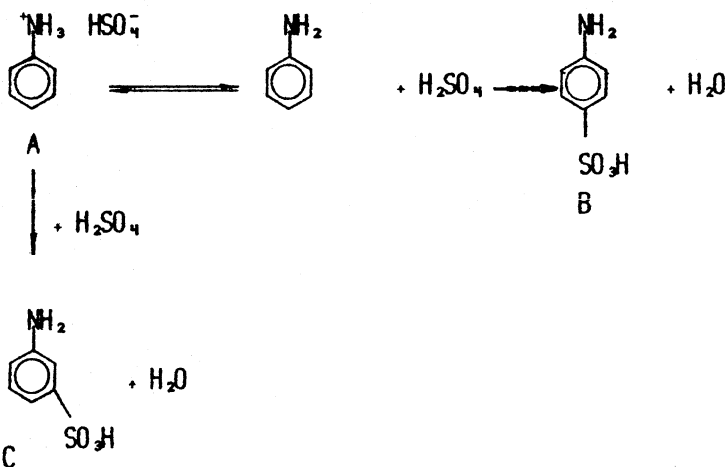
Задача 6. При действии серной кислоты на анилин происходит образование соли анилина с серной кислотой (вещество А):



А

Поскольку концентрированная серная кислота малоионизирована, соль является гидросульфатом, а не сульфатом. При нагревании гидросульфата фенилмония А он, подобно всем солям аммония, разлагается на анилин и серную кислоту. Активированное аминогруппой аромати-

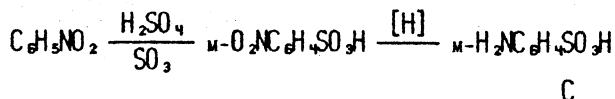
ческое ядро анилина вступает в реакцию электрофильного замещения с образованием сульфаниловой кислоты В:



Аминогруппа ориентирует входящий заместитель преимущественно в пара-положение (образование орто-изомера не считать ошибкой).

В присутствии избытка концентрированной серной кислоты разложение соли подавлено, и наряду с частично существующим в равновесии анилином сульфированию подвергается также соль, в которой положительно заряженный аммонийный азот является мета-ориентантом. В результате получается смесь изомерных анилинсульфокислот В и С. Обе они содержат по 18.5% серы (больше, чем в гидросульфате фенилammония А). Так как сульфогруппа является остатком серной кислоты, обе сульфокислоты реально существуют в форме внутренних солей $\text{H}_2\text{N}^+\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$, которые, как и соль А, подобно другим ионно построенным веществам, имеют высокие температуры плавления.

Метаниловая кислота С может быть получена сульфированием нитробензола (в мета-положение!) с последующим восстановлением:



ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ. ХИМИЯ. 1989 г.

IV этап
X класс

Задача экспериментального тура

Экспериментально исследуйте процесс взаимодействия цинка с соляной кислотой. От каких параметров зависит скорость данной реакции? Запишите уравнение зависимости скорости реакции от этих параметров.

ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ. ХИМИЯ. 1989 г.

IV этап
X класс

Решение задачи экспериментального тура

Реакция цинка с соляной кислотой - гетерогенная. Ее скорость зависит от концентрации кислоты и площади поверхности цинковых гранул, участвующих во взаимодействии.

Скорость реакции проще всего измерять по объему выделившегося за некоторое время водорода, собирая его в цилиндр над водой.

Зависимость скорости реакции от концентрации кислоты исследуют, разбавляя исходный раствор кислоты и измеряя каждый раз скорость выделения водорода. Зависимость должна быть линейной. Необходимо использовать как можно более близкие по площади поверхности гранулы цинка, а также достаточно большие объемы кислоты, чтобы считать ее концентрацию слабо изменяющейся во время опыта.

Аналогично исследуется зависимость скорости выделения водорода от площади поверхности гранул цинка. При одинаковой концентрации кислоты в различных опытах берется различное количество близких по размерам гранул.

Окончательная формула зависимости скорости реакции (скорости выделения водорода; можно пересчитать на скорость растворения цинка по уравнению реакции) имеет вид: $W = KCD$, где K - константа скорости реакции, C - концентрация кислоты и D - площадь поверхности цинка. Скорость реакции зависит также от температуры, но эту зависимость труднее исследовать.

Оборудование и реактивы.

0.5 л 0.1M HCl, 15-20 гранул цинка, по возможности одинакового размера; колба емкостью 100 мл с газоотводной трубкой; цилиндр на 50 - 100 мл с делениями и чашка для собирания газа над водой; трубка, секундомер.

Если скорость выделения водорода слишком велика, цинк можно заменить на кусочки железа (например, одинаковые обрезки гвоздей).

