

ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ. ХИМИЯ. 1991 г.

ЧЕТВЕРТЫЙ ЭТАП
ОДИННАЦАТЫЙ КЛАСС

Задачи теоретического тура.

1. Свежеприготовленный водно-спиртовой раствор одного из изомеров 2-хлор-2-метилбутановой кислоты с массовой долей 10% вращает плоскость поляризации света на $+5^\circ$. Через некоторое время угол вращения составил $+3^\circ$, а на осаждение хлорид-ионов из 5 мл раствора потребовалось 2,7 мл раствора нитрата серебра с массовой долей 10%. Известно, что раствор продукта реакции (2-гидрокси-2-метилбутановой кислоты) той же конфигурации, что и исходное вещество, с массовой долей 10% имеет угол вращения $+2,5^\circ$. Плотности всех растворов считать равными единице.

а) Объясните изменение угла вращения плоскости поляризации света в ходе реакции.

б) Рассчитайте степень протекания реакции (в процентах).

с) Что можно сказать о механизме данной реакции?

д) Рассчитайте угол вращения плоскости поляризации света по окончании реакции, используя принцип аддитивности. (12 баллов)

2. Вещество А (п-нитрофениловый эфир N-ацетилглицина) в хлороформе реагирует с метиловым эфиром глицина. Осуществить аналогичную реакцию с глицином не удается, так как глицин практически не растворим в хлороформе. Добавление равного объема водного гидроксида натрия к смеси, содержащей раствор вещества А в хлороформе и глицин, приводит к образованию двухфазной системы, однако никакой реакции не наблюдается. Если же в эту двухфазную систему добавить немного бромид гексадецилтриметиламмония (В), протекает реакция с количественным расходом вещества А.

а. Напишите уравнение реакции вещества А с метиловым эфиром глицина и назовите продукт.

б. Почему не идет реакция А с глицином в двухфазной системе хлороформ – водный раствор щелочи?

с. Почему добавление вещества В в эту двухфазную систему приводит к расходованию вещества А?

д. Какие вещества образуются при добавлении В в эту систему? Назовите их (9 баллов).

3. Пары летучей жидкости А пропускают через нагретую трубку. На трубке остается блестящий налет простого вещества Х массой 58,7 мг и образуется газ В объемом 89,6 мл (н.у.). Газ В состоит из двух элементов и имеет плотность по водороду 44. При гидролизе газа В в кислой среде образуется смесь двух кислот С и D.

Данное количество кислоты D при обработке избытком раствора CaCl_2 дает 458 мг осадка. На титрование этого же количества D расходуется 120 мл раствора, содержащего 0,1 моль/л КОН.

а. Определите вещества А - D и Х. Напишите уравнения реакций.

б. Сколько раствора КОН той же концентрации потребуется для нейтрализации полученной кислоты С? (9 баллов)

4. При взаимодействии 1,897 г бесцветной, дымящей на воздухе жидкости А (представляющей из себя высший хлорид элемента Х) с тетрагидрофураном образовалось 3,337 г лимонно-желтого порошка В. При взаимодействии такого же количества А с 0,406 г некоторого простого вещества С образовалось 1,543 г твердого кирпично-красного соединения D и 0,760 г бесцветного кристаллического Е. Полученное вещество D реагирует с TiF_4 , образуя 3,703 г голубого вещества Р, которое при нагревании до 150°C выделяет TiF_4 и дает зеленое вещество G. Нагревание G при 300°C привело к тому, что возогналось 1,669 г В и осталось черное вещество Н, являющееся нижшим хлоридом элемента Х.

Расшифруйте соединения А - Н, элемент Х и напишите уравнения реакций (11,5 балла).

5. Азотоводородная смесь проходит через контактный аппарат с объемной скоростью (скорость газа, проходящего через 1 м^3 катализатора) в пересчете на н.у. 29890 час^{-1} . Объемная доля аммиака при входе в контактный аппарат составляет 4%, при выходе - 16%. Чему равна масса аммиака, производимого в контактном аппарате за час, если объем катализатора в нем равен $3,5 \text{ м}^3$? (7 баллов)

6. Из соединения $C_5H_4O_2$ при окислении получена карбоновая кислота $C_5H_4O_3$, которая при нагревании в запаянной трубке при $260 - 275^\circ C$ превращается в соединение C_4H_4O , не выделяющее водород при действии натрия и не дающее реакции на альдегиды и кетоны.

При комнатной температуре соединение $C_5H_4O_3$ ведет себя по отношению к парам сухого брома как непредельное соединение, а при $100^\circ C$ — как ароматическое. Получаемое в последнем случае бромпроизводное превращается при окислении в фумаровую кислоту.

а. Установите структуры всех указанных веществ и напишите уравнения всех реакций.

б. Объясните, почему соединение $C_5H_4O_3$ может вести себя и как ароматическое, и как непредельное соединение (10 баллов).

7. На химическом заводе открыли старый стальной баллон, содержащий смесь оксида углерода(II) и водорода. После удаления газов на дне баллона обнаружили неизвестную жидкость X. При нагревании X разлагается на простое вещество A и газ B, причем масса A составляет $2/7$ от массы разложившейся жидкости. При выдерживании на свету X образует вещество Y, и выделяется газ B, масса которого составляет $1/14$ от массы прореагировавшей X.

а. Укажите вещества A, B, X, Y.

б. Объясните образование X в баллоне.

с. Предложите строение молекул X и Y.

д. Напишите уравнения всех реакций (11 баллов).

8. Газ, полученный при обжиге двойной соли массой 14,72 г, занимает объем 3,9 л при температуре $28^\circ C$ и давлении 770 мм рт.ст.

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

ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ. ХИМИЯ. 1991 г.

ЧЕТВЕРТЫЙ ЭТАП
ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС

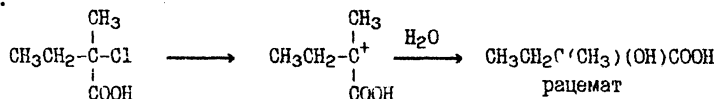
Решение задач теоретического тура.

Задача 1.

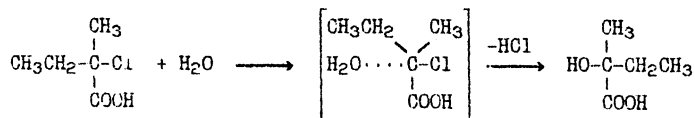
а) Изменение угла вращения в случае расхождения оптически активно-го соединения происходит при образовании i) рацемического соединения, ii) оптически активного соединения другой конфигурации, iii) оптически активного соединения той же конфигурации, но с другой абсолютной величиной угла вращения.

б) 2,07 мл раствора AgNO_3 содержат $0,1 \times 2,07 / 170 = 0,00122$ моль. Следовательно, в 5 мл реакционной смеси $0,00122$ г-ион Cl^- . При полном протекании реакции образуется по $0,1 \times 5 / 136,5 = 0,00369$ моль продукта и г-ион Cl^- . Реакция прошла на $0,00122 \times 100 / 0,00369 = 33,3\%$.

с) Данная реакция - нуклеофильное замещение. Возможные механизмы - $\text{S}_{\text{N}}1$ и $\text{S}_{\text{N}}2$. По механизму $\text{S}_{\text{N}}1$ происходит образование плоского карбокатиона с последующей равновероятной атакой воды, приводящей к рацемической смеси:



По механизму $\text{S}_{\text{N}}2$ происходит синхронное замещение с образованием продукта с противоположным знаком угла вращения (обращение конфигурации):

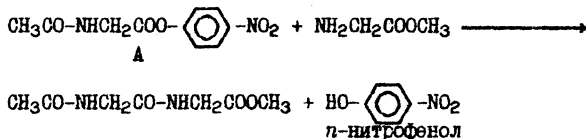


д) Возможны три случая: только механизм $\text{S}_{\text{N}}1$ - угол по окончании реакции 0° ; только механизм $\text{S}_{\text{N}}2$ - угол вращения в конце реакции $-2,5^\circ$; смешанный механизм - промежуточный угол вращения.

Доля исходного вещества в реакционной смеси $0,667$; доля продукта - $0,333$. Если x - доля продукта, получившегося по $\text{S}_{\text{N}}2$ -механизму; то $(0,333-x)$ - доля механизма $\text{S}_{\text{N}}1$. Тогда угол вращения для смеси составит $2,667 \times (+5^\circ) + x \times (-2,5^\circ) = 3^\circ$, отсюда $x = 0,134$; т.е. доля продукта по $\text{S}_{\text{N}}2$ равна $0,134$, а по $\text{S}_{\text{N}}1$ - $0,2$. В конце реакции при сохранении соотношения механизмов доля $\text{S}_{\text{N}}2$ составит $0,134 \times 1 / 0,333 = 0,4$. Тогда угол вращения смеси в конце реакции: $0,4 \times (-2,5^\circ) = -1^\circ$.

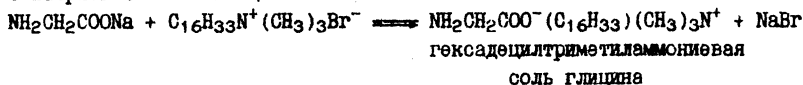
Задача 2.

а. При реакции *p*-нитрофенилового эфира N-ацетилглицина (А) с метиловым эфиром глицина образуется метиловый эфир N-(N-ацетилглицил)глицина:

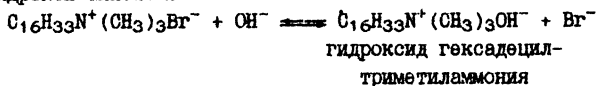


б. В двухфазной системе реакция не идет, так как вещество А и натриевая соль глицина находятся в разных фазах.

с. Бромид гексадецилтриметиламмония (В) вступает в обменные реакции с натриевой солью глицина:

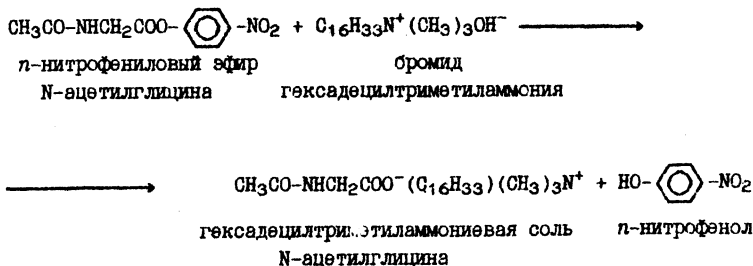


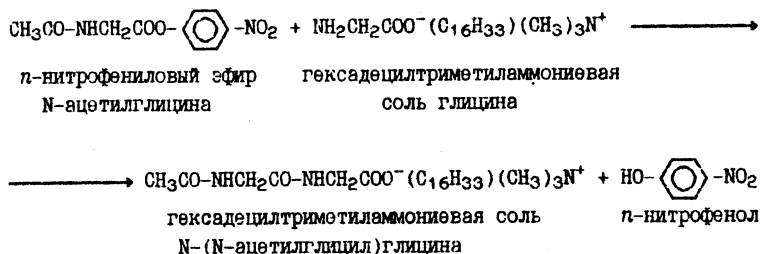
и с гидроксид-анионом:



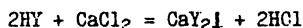
Образующиеся соли с органическими катионами обладают липофильными свойствами и способны растворяться в органической фазе, где и взаимодействуют с А.

д. При этом протекают следующие реакции и образуются следующие вещества:

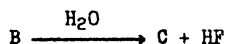




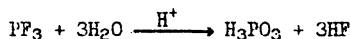
Задача 3. 120 мл раствора КОН с концентрацией 0,1 моль/л содержит 12 ммоль КОН. Следовательно, при гидролизе получено 12 мг-экв D. Припишем неизвестной кислоте D формулу НУ. Ее реакция с CaCl_2 :



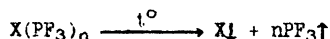
468 мг осадка составляют 6 ммоль. Масса 1 ммоль – 78 мг. Т.к. на Са приходится 40 мг, то масса Y равна 19. Y – это фтор, а D – HF. Уравнение гидролиза газа В:



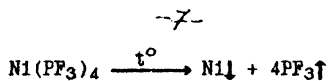
89,9 мл В = 4 ммоль В \longrightarrow 12 ммоль HF. Следовательно, газ В имеет формулу ЭF_3 . Его молекулярная масса $44 \times 2 = 88$. т.к. $88 - 19 \times 3 = 31$, то Э=Р, В= PF_3 , С= H_3PO_3 , а правильное уравнение реакции гидролиза имеет вид:



Судя по описанию, X – это металл, формула вещества А – $\text{X}(\text{PF}_3)_n$, а его разложение описывается уравнением



Т.к. при разложении А образовалось 4 ммоль PF_3 , то в зависимости от величины n относительная атомная масса X, определяется выражением $M=58,7/n/4$. Нетрудно проверить, что масса, соответствующая реальному металлу существует только при n=4, т.е. X – это никель. Поскольку не известны комплексы $\text{Ni}_2(\text{PF}_3)_8$, $\text{Ni}_3(\text{PF}_3)_{12}$ и т.д., то вещество А – это $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$, а правильное уравнение его термического разложения:



H_3PO_3 - двухосновная кислота: $\text{H}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\text{P}}}-\text{OH}$, и на ее титрование расходуется

4 ммоль \times 2=8 ммоль KOH или 80 мл указанного раствора.

Задача 4. Очевидно, что D и E - хлориды элементов X и C.

Пусть D - хлорид CCl_n . Тогда

$$\frac{1,543}{0,406} = \frac{M_{\text{C}} + 35,45 \times n}{M_{\text{C}}}; \quad \frac{M_{\text{C}}}{n} = \frac{35,45}{2,800} = 12,661$$

n	$\frac{M_{\text{C}}}{n}$	C	
1	12,661	-	Однако, ни ванадий, ни медь не под-
2	25,322	-	ходят, так как VCl_4 - жидкость, а
3	37,993	-	CuCl_5 не существует.
4	50,654	V	
5	63,315	Cu	
6	75,976	-	

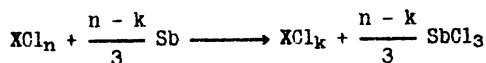
Пусть E - CCl_n . Тогда

$$\frac{0,760}{0,406} = \frac{M_{\text{C}} + 35,45 \times n}{M_{\text{C}}}; \quad \frac{M_{\text{C}}}{n} = 40,654$$

n	$\frac{M_{\text{C}}}{n}$	C
1	40,654	-
2	81,308	-
3	121,962	Sb
4	162,616	Dy
5	203,270	-
6	243,924	Am

Отсюда C - сурьма, E - SbCl_3 .

-8-



Тогда
$$\frac{M_X + 35,45 \times n}{\left(\frac{n-k}{3}\right) \times 125,75} = \frac{1,879}{0,406}; \quad M_X = 189,7(n-k) - 35,45n$$

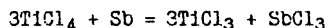
Проведем перебор:

$\begin{array}{c} n \\ n-k \end{array}$	1	2	3	4	5	6
1	154,25	118,80	83,35	47,90	12,45	
2	343,95	308,50	273,05	237,60	202,15	166,70
3						356,40
4						
5						

$$n = 2 \quad n - k = 1 \quad M_X = 118,80 \quad \text{Sn}$$

$$n = 4 \quad n - k = 1 \quad M_X = 47,90 \quad \text{Ti}$$

По условию подходит Ti, A - TiCl_4 , D - TiCl_3 .



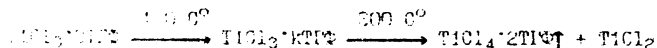
Очевидно, B и F - аддукты ТГФ с TiCl_4 и TiCl_3 . Найдём их состав:

$$\frac{3,337}{1,897} = \frac{189,7 + 72n}{189,7} \quad \text{и} \quad \frac{3,703}{1,543} = \frac{1,543 + 72k}{154,3}$$

$$n = 2$$

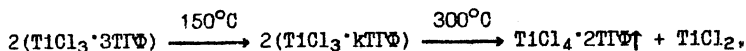
$$k = 3$$

Следовательно, B - $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{ТГФ}$, F - $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{ТГФ}$. Поскольку H - низший хлорид титана, то это - TiCl_2 . По-видимому, G - также аддукт TiCl_3 с ТГФ, но состава, отличного от F. При нагревании G диспропорционирует на C и H:



Следовательно, количество B (0,005 моль) будет меньше мольного ко-

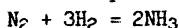
личества $TiCl_3 \cdot 3TiF$ (0,01 моль), то имеем:



откуда $k = 1$ и G - это $TiCl_3 \cdot TiF$.

Итак: $A - TiCl_4$; $B - TiCl_4 \cdot 2TiF$; $C - Sb$; $D - TiCl_3$; $E - SbCl_3$;
 $F - TiCl_3 \cdot 3TiF$; $G - TiCl_3 \cdot TiF$; $H - TiCl_2$; $X - Ti$.

Задача 5. Если принять время за 1 час и объем катализатора $V_{кат}$ за $1 м^3$, тогда объем циркулирующей смеси будет равен объемной скорости:
 $V_{цг} = W$. Синтез аммиака протекает по следующему уравнению:



Обозначим объем синтезируемого в контактном аппарате (КА) за x . По уравнению реакции 1 объем синтезируемого аммиака получается из двух объемов азото-водородной смеси (ABC), поэтому изменение объема ABC при выходе из КА составит $2x$.

Рассмотрим состав ABC в расчете на единичный объем катализатора:

на входе в КА

на выходе из КА

V'_{NH_3}	$V_{N_2+H_2}$	V'_{NH_3}	V''_{NH_3}	$V_{N_2+H_2}$
$W \times \varphi_1$	$W - W \times \varphi_1$	$W \times \varphi_1$	x	$W - W \times \varphi_1 - 2x$

где:

- W - объемная скорость поступающей смеси;
 - φ_1 - объемная доля аммиака при входе в КА;
 - φ_2 - объемная доля аммиака при выходе из КА;
 - V'_{NH_3} - объем аммиака, содержащегося в ABC при входе в КА;
 - V''_{NH_3} - объем аммиака, синтезированного в КА.
- Из приведенной таблицы составов газов следует:

$$\varphi_2 = \frac{W \times \varphi_1 + x}{W \times \varphi_1 + x + (W - W \times \varphi_1 - 2x)} = \frac{W \times \varphi_1 + x}{W - x};$$

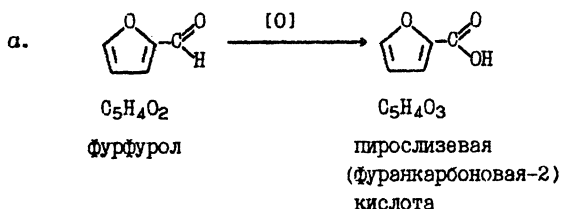
$$\text{откуда } x = \frac{W(\varphi_2 - \varphi_1)}{1 - \varphi_2}.$$

Часовая производительность КА по аммиаку будет, таким образом, равна:

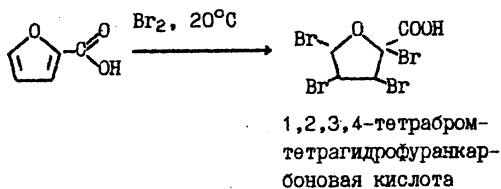
$$P_{\text{NH}_3} = \frac{W \times M_{\text{NH}_3} \times (\varphi_2 - \varphi_1) \times V_{\text{кат}}}{V_{\text{моль}} \times (1 + \varphi_2)}$$

$$= \frac{29890 \text{ час}^{-1} \times 17 \text{ кг/кмоль} \times (0,16 - 0,04) \times 3,5 \text{ м}^3}{22,4 \text{ м}^3/\text{кмоль} \times (1 + 0,16)} = 8213,3 \text{ кг/час}$$

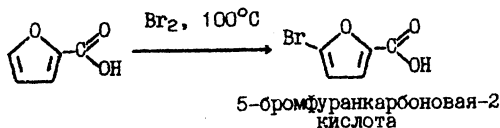
Задача 6.



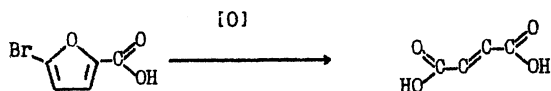
При комнатной температуре пироглизиновая кислота присоединяет две молекулы брома по двойным связям.



При 100°C происходит электрофильное замещение в фурановое кольцо:



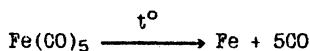
Образовавшаяся 5-бромфуранкарбоновая-2 кислота окисляется с образованием фумаровой кислоты:



б. Пироксизеиновая кислота - производное фурана - обладает промежуточными свойствами между диеновыми и ароматическими соединениями из-за высокой электроотрицательности кислорода.

Задача 7.

а. $\frac{m_A}{m_X} = \frac{2}{7}$ Набор элементов: Fe, C, O, H. В данных условиях оксиды железа, находящиеся на внутренних стенках баллона восстанавливаются до металла, который образует с CO пентакарбонил железа. Последний при нагревании разлагается:

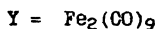
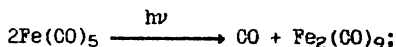


$$\frac{m_{\text{Fe}}}{m_{\text{Fe(CO)}_5}} = \frac{56}{56 + 28 \times 5} = \frac{2}{7}, \text{ что соответствует условию задачи.}$$

Итак, X - Fe(CO)₅, A - Fe, B - CO.

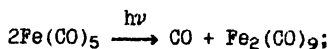
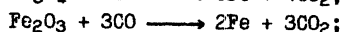
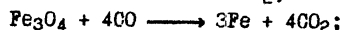
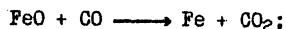
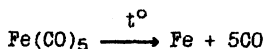
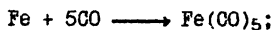
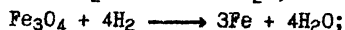
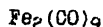
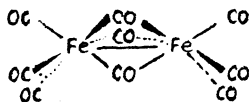
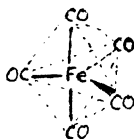
При выдерживании на свету выделяется CO:

$$\frac{m_{\text{CO}}}{m_{\text{Fe(CO)}_5}} = 1/14 \Rightarrow \text{молекула CO образуется из двух молекул Fe(CO)}_5$$



б. Оксиды железа, находившиеся на внутренней поверхности баллона, при высоком давлении подверглись восстановлению газовой смесью H₂+CO, и образовавшееся железо вступило в реакцию с оксидом углерода(II)

а.



Задача 8.

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

Масса соли, образующая при обжиге 1 моль газа:

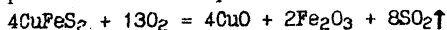
$$m = \frac{14,72 \text{ г} \times 22,4 \text{ л}}{3,584 \text{ л}} = 92 \text{ г}$$

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

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

Если 92 г соли содержит 1 моль ионов 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 S^{-2} , то берем двойной вес: $184 - 64 = 120$ (Cu + Fe). Это халькопирит CuFeS_2 - важнейшая 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 CO_3^{-2} , то сумма атомных масс двух металлов составит $184 - 120 = 64$ ($\text{Mg} + \text{Ca}$). 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:



ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ. ХИМИЯ. 1991 г.

ЧЕТВЕРТЫЙ ЭТАП

ОДИННАДЦАТЫЙ 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. Останутся 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. Для количественного определения содержания калия в растворе можно использовать метод осадочной хроматографии на бумаге. Вам выдана фильтровальная бумага, пропитанная раствором гексанитритокобальтата натрия и впоследствии высушенная, и два раствора хлорида калия: эталонный с известной концентрацией соли и другой, молярность которого необходимо определить.

Хроматографирование проводите по следующему плану:

i. Нанесите капилляром пробу раствора хлорида калия на пропитанную бумагу. Для этого опустите капилляр в раствор, а затем прикоснитесь им к поверхности бумаги. Капилляр держите вертикально; рука, в которой находится капилляр, должна опираться на поверхность стола. Диаметр полученного пятна должен быть 5 мм.

ii. Промойте пятно дистиллированной водой. Для этого опустите капилляр в воду и дотроньтесь до того же места, как и в предыдущем случае (центр полученного пятна). Вода должна образовать круг диаметром 15 мм.

iii. Определите площадь полученного пятна.

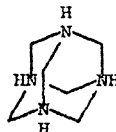
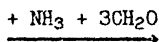
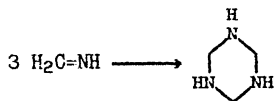
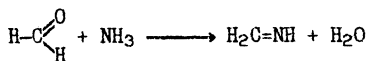
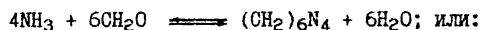
iv. Постройте график зависимости площади пятна от концентрации раствора хлорида калия и определите содержание соли (моль/л) в выданном растворе.

v. Дайте объяснение полученным результатам, запишите уравнения реакций. Каков предел чувствительности метода?

ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ. ХИМИЯ. 1991 г.
ЧЕТВЕРТЫЙ ЭТАП
ОДИННАДЦАТЫЙ 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:

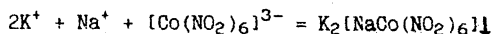


Гидролиз уротропина протекает с образованием формальдегида:



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

Задача 2. При нанесении пробы на бумагу и последующем ее промывании протекает реакция между осадителем $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ и находящимися в растворе ионами калия:

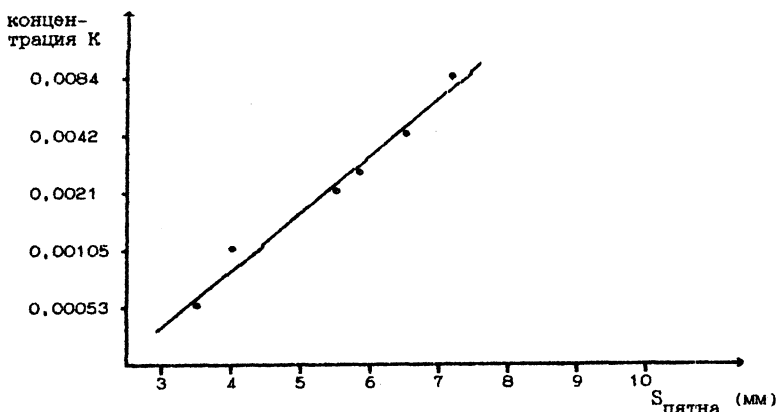


Полученный осадок желтого цвета адсорбируется поверхностью бумаги. Чем больше калия содержится в растворе, тем больше площадь образующегося пятна.

Для построения графика зависимости площади полученного на хроматограмме пятна от концентрации соли калия используется имеющийся раствор с концентрацией 0,01 моль/л. Для этого целесообразно приготовить из исходного раствора по 2 - 3 мл растворов, разбавленных в 2, 4, 8 и 16 раз. В результате получаются растворы с содержанием KCl 0,01; 0,005; 0,0025; 0,0012 и 0,0006 моль/л. (Содержание хлорида калия, меньшее, чем в последнем из перечисленных растворов, этим методом не удастся зафиксировать).

Необходимо провести по 2 - 3 анализа каждого из полученных растворов и определить среднее значение площадей пятен в каждой серии.

Вычерченный график зависимости площади пятна от содержания хлорида калия имеет следующий вид:



Для определения содержания хлорида калия в выданном растворе следует провести 2 - 3 анализа этого раствора и, используя построенный график, сделать надлежащие выводы.