

**ВСЕРОССИЙСКАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ОЛИМПИАДА
ШКОЛЬНИКОВ**

Пятый (заключительный) этап

**Задания обязательного
теоретического тура**

Рязань

20-27 апреля 1999 г.

Девятый класс

Задача 1

Белое кристаллическое вещество (I) хорошо растворимо в воде (85,2 г на 100 г воды при 20°), способно окрашивать пламя в желтый цвет. Водный раствор I проявляет слабокислую реакцию. К водному раствору, содержащему 1,00 г I, был добавлен ацетат аммония ($\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$), а затем прилит избыток раствора нитрата серебра. В результате выпал осадок желтого цвета массой 2,69 г, растворяющийся при приливании избытка 1 М раствора азотной кислоты.

При нагревании I до 200 °C его масса уменьшается на 23 %, дальнейшее нагревание приводит к плавлению, и образующийся расплав застывает в стекловидную прозрачную массу (II). Общая потеря массы при этом составляет 34,6 %.

Навеску 6,00 г II растворили в воде (раствор имеет нейтральную реакцию), добавили небольшое количество сульфата натрия и оттитровали 1 М раствором хлорида бария. В процессе титрования раствор оставался прозрачным, помутнение раствора было зафиксировано лишь после добавления 9,8 мл 1 М раствора хлорида бария.

1. Определите состав соединений I и II, приведите их названия.
2. Почему водный раствор I имеет слабокислую реакцию, а раствор II — нейтральную?
3. Для чего при осаждении желтого осадка в раствор добавляли ацетат аммония?
4. Почему образование сульфата бария происходит только после прибавления 9,8 мл раствора?

Задача 2

«Синеродистый или(1) калий(2), представляя в химическом и физическом (так, напр.,(2) кристаллизуется кубами, как KCl) отношении некоторое сходство с галогенидными солями калия, происходит не только по уравнению $\text{KHO} + \dots = \text{H}^2\text{O} + \dots$ (3), но также каждый раз, когда азотистоуглеродисгое вещество, напр., прокаленный остаток животных частей, накаливается в присутствии металлического калия или соединений калия, даже — при прокаливании смеси поташа и угля в струе азота. Для получения синеродистого калия употребляют ту желтую соль, о которой говорено в главе 9, а заводской способ будет описан в главе 22. Если желтую соль измельчить и высушить так, чтобы она потеряла свою кристаллизационную воду, то она при краснокалильном жаре плавится и разлагается на(4) и(5), оставляя синеродистый калий:=.....+.....+....(6). Разложение закончено, когда взятая проба представляет не желтую, а белую массу синеродистого калия. Раствор(2) реагирует сильно щелочным образом, имеет(7) запах, свойственный(8) кислоте. Способность синеродистого калия давать двойные соли с другими синеродистыми металлами чрезвычайно явственно проявляется в том, что многие металлы растворяются в растворе синеродистого калия, с поглощением кислорода или с выделением водорода.«

(Д.И. Менделеев, «Основы химии», т.2, с.25, 1947.)

1. Восстановите пропущенные в тексте Менделеева слова (1,4,5,7,8), формулы (2), уравнения реакций (3,6).
2. Какие продукты могут образоваться при взаимодействии синеродистого калия с нитратом серебра (уравнения реакций) ?
3. Приведите по примеру реакций растворения металла в растворе синеродистого калия а) с выделением водорода; б) с поглощением кислорода.
4. Предложите Ваше объяснение названию «синеродистый».

Задача 3

Соединения щелочных металлов с водородом (гидриды) для лития, натрия и калия кристаллизуются в гранецентрированной кубической решетке (структурный тип NaCl) с числом формульных единиц равным 4. Основные параметры этих соединений приведены в таблице.

| элемент | параметр решетки ЭН, а, нм | Ионный радиус Э ⁺ , нм | Энталпия образования, кДж/моль | Температура плавления, °С |
|---------|----------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|---------------------------|
| Li | 0,4085 | 0,068 | ? | 680 |
| Na | 0,4880 | 0,098 | - | - |
| K | 0,5700 | 0,133 | -57,8 | - |

- Оцените радиус иона водорода, исходя из приведенных данных.
- Определите энталпию образования гидрида лития, если при растворении 1,000 г металлического лития в 1 л воды выделяется 31,86 кДж теплоты, а при растворении 1,000 г гидрида — 16,41 кДж.
- Оцените, как будет меняться энергия кристаллической решетки гидридов щелочных металлов от лития к цезию. Какой фактор на Ваш взгляд является определяющим в этом изменении? (Для справки: ионный радиус хлора — 0,181 нм)
- Предскажите, как будет меняться термическая устойчивость гидридов по ряду Li — Cs.

Задача 4

В таблице приведены свойства соединений элемента X.

| | M | t _{кип} , °C | t _{... .} , °C | Диэлектрическая проницаемость, ε | μ, D | Промышленное название |
|---|-------|-----------------------|-------------------------|----------------------------------|------|-----------------------|
| 1 | 88,0 | -128,0 | -183,7 | 1,647 (-131°C) | 0 | R14 |
| 2 | 104,5 | ? | -181 | 2,3 (-30°C) | 0,50 | R13 |
| 3 | 120,9 | -29,8 | -155 | 2,13 (29°C) | 0,55 | R12 |

Заключительный этап**Задания теоретического тура**

| | | | | | | |
|----------|-------|-------|-------|-------------|------|-----|
| 4 | 137,4 | +23,8 | -111 | 2,28 (29°C) | 0,46 | R11 |
| 5 | 153,8 | +76,7 | -22,9 | 2,2 (29°) | ? | - |

1. Установите состав соединений.
2. Приведите строение (трехмерное) для 1 и 4.
3. Заполните пропуски (?) (принять строение всех молекул идеальным).
4. Напишите уравнения реакций:
 - а) промышленного получения 5,
 - б) взаимодействия 5 с Al_2O_3 .
5. Расшифруйте, что может означать промышленное название.
6. Тривиальное (техническое) название этой группы соединений?

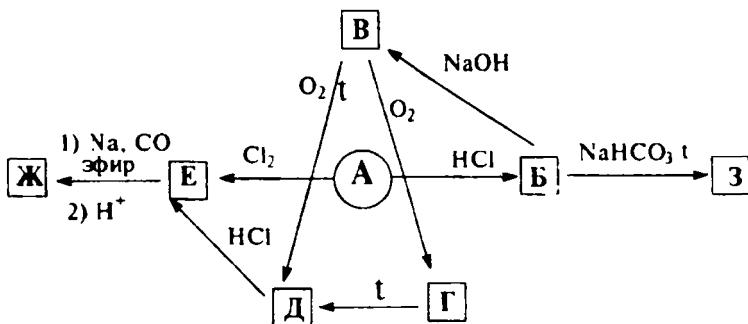
Задача 5

Взаимодействие водного раствора ляписа с пергидролем в присутствии каустика приводит к образованию серого порошка, который легко взаимодействует с концентрированным раствором красной кровянной соли. Вещество, получаемое при этом, под действием серной печени дает черный осадок, который при длительном кипячении с царской водкой становится белым. Отфильтрованный белый осадок при прокаливании с поташем образует то же вещество, что и в первом опыте.

1. Приведите формулы и современные названия веществ, скрытых в тексте под тривиальными или историческими названиями.
2. Напишите уравнения оговоренных в условии реакций.
3. Растворы каких солей могут взаимодействовать с конечным продуктом описываемых превращений?
4. Какие процессы могут происходить при слиянии водных растворов ляписа и жидкого стекла?

Задача 6

Рассмотрите приведенную ниже схему превращений соединений **A** — **Ж** одного и того же элемента:



| | А | Б | В | Г | Д | Е | Ж | З |
|----------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| окраска | серая | желтая | белая | бурая | коричн. | коричн. | желтая | белая |
| растворимость в воде | н | р | н | н | н | р | н | н |

1. Определите вещества **А** - **З** и напишите уравнения реакций.
2. Предложите строение соединений **Е** и **Ж** в газовой фазе (графически).
3. Какие продукты могут образоваться при действии на соединение **Е** раствора гидрокарбоната натрия (уравнение химической реакции)?

Десятый класс

Задача 1

При смешении 0,04 М раствора NaOH с таким же объемом 0,02 М раствора H₂SO₄ в тefлоновом сосуде температура полученного раствора поднялась с 25,00 до 25,25 °C. При смешении таких же объемов 0,02 М раствора Ba(OH)₂ и 0,02 М раствора H₂SO₄ температура полученного раствора поднялась с 25,00 до 25,31 °C.

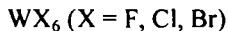
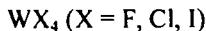
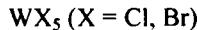
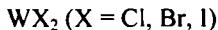
1. Рассчитайте теплоту, выделяющуюся при получении 1 моль сульфата бария в растворе.
2. Оцените точность полученного результата.
3. Какие факторы могут обусловливать отклонение рассчитанных Вами значений от истинных?
4. При наличии достаточного количества реагентов, какие объемы предпочтительнее использовать — 1 л или 10 мл? Почему?
5. Можно ли на основании данных задачи рассчитать тепловой эффект реакции



Если да — рассчитайте, если нет — объясните, почему.

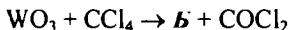
Задача 2

Известны галогениды вольфрама следующего состава:

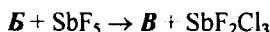


Определите формулы галогенидов вольфрама **A**, **B**, **C**, **D** и **E**, и напишите уравнения реакций, если о них имеются следующие сведения.

1. **A** образуется в некоторых лампах накаливания и по одной из версий продлевает срок их службы (каким образом?)
2. **B** образуется в виде сине-фиолетовых кристаллов при пропускании паров тетрахлорметана над нагретым до 300 °C порошком трехокиси вольфрама



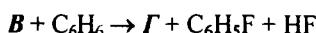
3. При действии избытка фенола на 0,1 М раствор \mathcal{B} выпадает красный осадок, а полученный раствор представляет собой 0,6 М спиртовой раствор соляной кислоты (плюс избыток фенола)
4. \mathcal{B} получают из \mathcal{B} и пятифтористой сурьмы в платиновом закрытом соуде, охлаждаемом снаружи



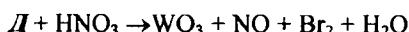
5. \mathcal{B} представляет собой бесцветный газ ($T_{\text{кип}} = 19,5^\circ\text{C}$) разлагающийся водой



6. Красно-коричневое твердое вещество \mathcal{I} получают нагреванием при 110 $^\circ\text{C}$ в течении 7 дней бензольного раствора \mathcal{B}



7. \mathcal{J} разлагается концентрированной азотной кислотой по схеме



8. \mathcal{E} получают в виде черно-синих игольчатых кристаллов при восстановлении \mathcal{J} водородом при 450 $^\circ\text{C}$ в присутствии хлорида цинка, причем на каждый вступивший в реакцию моль водорода образуется 0,67 моль \mathcal{E}

9. \mathcal{E} взаимодействует на холода с водой с образованием WO_2



10. \mathcal{A} может быть получен восстановлением \mathcal{B} иодоводородом при нагревании.

Задача 3

Вещество X_1 синтезируют обменной реакцией нитрата металла А с продуктом реакции взаимодействия нитритбутила с гидразином в щелочной среде.

При слабом нагревании навески X_1 , массой 1,000 г образовалось $0,254$ л газообразных продуктов Y_1 с плотностью 1,25 г/л (н.у.).

Вещество X_2 получают приливая к раствору нитрата металла Б раствор продукта реакции взаимодействия мочевины с карбонатом калия при $200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Вещество X_2 имеет такой же качественный и количественный состав как и X_3 , но существенно отличается по термической стабильности. При слабом нагревании вещества X_3 массой 1,000 г объем полученного газа Y_2 составил $0,23\text{ л}$ (плотность $1,25\text{ г/л}$) при н.у.

1. Определите А, Б, X_1 , X_2 и X_3 . Запишите уравнения реакций синтеза X_1 и X_2 и разложения веществ X_1 , X_3 .
2. Что представляют собой газы Y_1 и Y_2 .
3. В каких областях человеческой деятельности используют вещества X_1 и X_3 .
4. Предложите структурные формулы анионов, входящих в вещества X_1 , X_2 и X_3 .
5. Какие продукты образуются, если при получении вещества X_2 изменить порядок слияния растворов.

Задача 4

При сплавлении хлорида аммония с мочевиной в соотношении 2:3 происходит реакция, сопровождающаяся выделением аммиака и углекислого газа. Если исходные реагенты смешать в мольном соотношении 2:3, то плав частично растворяется в спирте, если в соотношении 1:3 — то полностью. Обработав полученный спиртовой раствор этилатом натрия, отделив выпавший осадок, удалив избыток ионов натрия из раствора и выпарив маточный раствор можно получить бесцветные расплывающиеся на воздухе легкоплавкие кристаллы вещества X. Они хорошо растворимы в воде, причем водный раствор имеет сильнощелочную реакцию, вызывает щелочные ожоги и растворяет аморфный SiO_2 . Водные растворы X очень медленно гидролизуются до мочевины и аммиака. По данным элементного анализа

соотношение N:C в X составляет 3:1.

1. Нарисуйте структурную формулу вещества X.
2. Запишите уравнения всех упомянутых в задании реакций.
3. Чем обусловлено различие в растворимости продуктов реакции в спирте при разных исходных соотношениях мочевины и хлорида аммония?
4. Одной из стадий получения вещества X является удаление ионов натрия из спиртового раствора. Предложите наилучший, на Ваш взгляд, способ решения этой проблемы.
5. Объясните причину сильноосновных свойств вещества X. Нарисуйте все резонансные формы протонированного X.
6. При нагревании водного раствора вещества X с формальдегидом образуются полимеры, причем, если отношение X:CH₂O≈1:2, образуется растворимый полимер, а 1:4 — нерастворимый. Нарисуйте структурные формулы этих полимеров и объясните различие в растворимости.

Задача 5

При нагревании 1,2-дифторэтана с 80 %-ной серной кислотой отгоняется жидкость X с т.кип. 100°C(давление 1 атм), смешивающаяся с водой в любых соотношениях, устойчивая к действию кислот и оснований. При добавлении брома к жидкости X выпадает осадок Y, содержащий 64,5 % брома (по массе). Взаимодействие Y с толуолом преимущественно приводит к образованию одного соединения Z, устойчивого к действию растворов щелочей.

1. Установите формулы X, Y и Z.
2. Напишите уравнения происходящих реакций.
3. Объясните, почему при реакции Y с толуолом в стандартных условиях образуется преимущественно только одно соединение.

4. Объясните, почему при реакции Z с толуолом при повышении температуры образуется смесь изомерных соединений, различающихся по отношению к раствору щелочи?
5. Обсудите какие реакции могут протекать при замене 1,2 дифторэтана на 1,1- дифторэтан или на изомерные дихлорэтаны. Напишите схемы возможных реакций.

Задача 6

При упаривании некоего раствора при 100 °C выпали бесцветные кристаллы вещества А. Их высушили над P_2O_5 . 10,0 мг высушенных кристаллов в течении 40 минут нагревали в токе кислорода при 800 °C. При этом выделилось 8,04 мг CO_2 , 3,28 мг H_2O и осталось 6,45 мг золы. Другую такую же навеску смешали с 20,0 мг SiO_2 и нагревали точно так же. При этом выделилось 10,7 мг CO_2 и 3,31 мг H_2O . Других газообразных при 800 °C веществ не выделялось.

Когда исходный раствор упарили под вакуумом при 40 °C, выпали бесцветные кристаллы Б, которые высушили над $CaCl_2$. При нагревании 10,0 мг Б с избытком SiO_2 в течении 40 минут в токе кислорода при 800 °C выделилось 6,46 мг CO_2 и 5,89 мг H_2O .

Напишите формулы веществ А и Б и назовите их. Запишите уравнения всех упомянутых в задаче реакций.

Одиннадцатый класс

Задача 1

Нерастворимое в воде вещество, известное под названием «алгаротов порошок», содержит элемент X (76,37 % по массе), элемент Y (12,52 % по массе) и хлор. Навеску «алгаротова порошка» прокипятили с водным раствором карбоната натрия. При этом было получено белое, также нерастворимое в воде вещество A.

Вещество A растворили в избытке соляной кислоты и раствор разделили на три части. К первой из них стали по каплям добавлять раствор Na_2S . При этом сначала выпал оранжевый осадок B, который при дальнейшем прибавлении Na_2S постепенно растворился. Ко второй части раствора добавили избыток раствора NaOH и, вслед за этим, перекись водорода. При этом наблюдалось образование мелких белых кристалликов осадка C. К третьей части добавили несколько гранул цинка. При этом образовался темный осадок, нерастворимый в соляной кислоте, и выделился газ D, при пропускании которого через нагретую стеклянную трубку на внутренней поверхности последней остался зеркальный налет.

1. Приведите формулу «алгаротова порошка». Откуда произошло его название?
2. Определите указанные в задаче вещества. Приведите уравнения реакций.
3. Как можно удалить зеркальный налет с поверхности трубы?

Задача 2

При пропускании сероводорода в раствор соли A_0 , насыщенный аммиаком, в зависимости от количества поглощенного газа в растворе могут образовываться соединения A_1, A_2, A_3, A_4 :

| Соотношение $H_2S:A_0$ (моль) | Образующееся соединение | Цвет | Массовая доля элемента Э в A_i |
|-------------------------------|-------------------------|---------------|----------------------------------|
| | A_0 | бесцветный | 64,79 % |
| 1:1 | A_1 | светло-желтый | |
| 2:1 | A_2 | желтый | 58,23 % |
| 3:1 | A_3 | желтый | |
| 4:1 | A_4 | красный | 52,87 % |

При осторожном подкислении раствора соли A_4 выпадает темно-коричневый осадок B_3 , который при обжиге переходит в вещество B_0 лимонно-желтого цвета. B_0 можно также получить взаимодействием насыщенного раствора соли A_0 с концентрированной соляной кислотой или термическим разложением твердого A_0 . При этом из 0,71 г A_0 можно получить 0,58 г B_0 .

В состав всех соединений А и Б входит элемент Э.

1. Определите элемент Э, вещества A_0-A_4 , B_0 и B_3 .
2. Напишите уравнения протекающих реакций.
3. Может ли существовать соединение, качественный состав которого совпадает с качественным составом соединения A_0 , а массовая доля элемента Э такая же, как в соединении A_4 ?
4. Объясните происхождение названия элемента Э.

Замечание: при решении массовые доли элементов учитываются с точностью до единицы.

Задача 3

Если к солянокислому диметиламину в растворе 40 %-ного формалина постепенно добавить твердую щелочь, то образуется жидкость X, содержащая 27,45 % азота. При взаимодействии X с резорцином (1,3-ди-

Заключительный этап

Задания теоретического тура

гидроксибензолом) в присутствии кислоты Льюиса получается преимущественно только одно вещество Y. Обработка щелочного раствора Y избытком иодистого метила приводит к образованию соединения Z, которое при действии 1 моля уксусного ангидрида дает нерастворимое в воде и в разбавленном растворе щелочи соединение A, продукты сгорания которого в кислороде полностью поглощаются раствором щелочи.

- Напишите уравнения всех описанных превращений, указав при этом последовательность всех стадий в цепочки $Y \rightarrow Z$. Почему Y является единственным продуктом реакции резорцина с X?

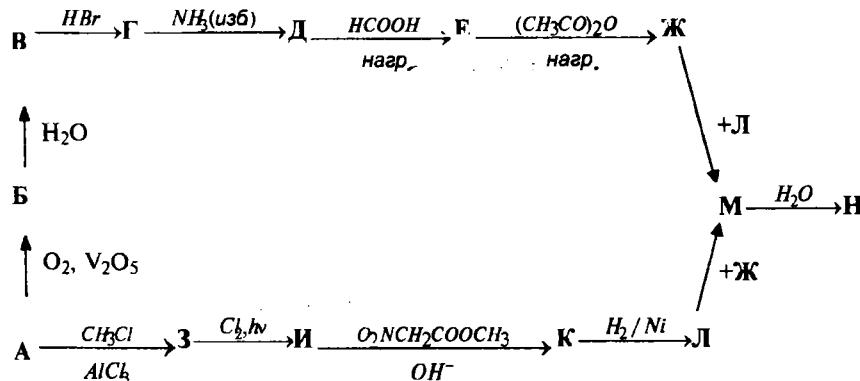
Задача 4

Соединение X может быть получено по следующей схеме. Нагревают 1 моль бензола с 3 кг дымящей азотной кислоты и 4 кг 10% олеума в течение 10 суток, выделенный продукт (в количестве 10 г) восстанавливают (Sn/HCl) и полученное вещество нагревают с разбавленной соляной кислотой несколько часов. Вещество X выделяют из этой смеси сначала в виде двуводного кристаллогидрата, а затем получают безводный продукт. X представляет слегка желтоватые кристаллы, сладкие на вкус. X реагирует с избытком хлористого ацетила с образованием соединения Y, а с избытком иодистого метила в щелочной среде — с образованием нестойкого соединения Z, которое быстро превращается в смесь сим-тетраметилацетона (2,4-диметилпентан-3-она) и диметилмалоновой кислоты. По данным элементного анализа были вычислены простейшие формулы соединений X, Y и Z, составившие $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$, соответственно.

- Запишите все реакции, протекающие при синтезе X по указанной схеме и объясните его химические свойства, описанные выше. запишите уравнения упомянутых реакций.

Задача 5

Дана схема превращения вещества А в Н:



- Напишите структурные формулы веществ А — Н и назовите их, если известно, что углеводород А содержит 92,31 % углерода.
- Какие из указанных веществ имеют асимметрические атомы углерода? Напишите одно из них в виде R- и S-изомеров.
- Проявляет ли вещество Н, полученное в результате этого синтеза, оптическую активность?
- Какой изомер вещества Н обладает полезными свойствами, в каких целях он используется и как он называется?
- Взаимодействие веществ Ж и Л приводит к образованию двух продуктов. Какой из них образуется преимущественно?

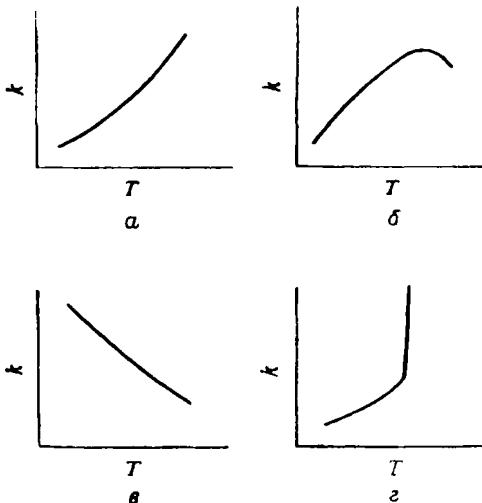
Задача 6

Скорость большинства реакций увеличивается с ростом температуры. Одно из немногих исключений — реакция окисления оксида азота (II) кислородом. Для объяснения необычной температурной зависимости скорости этой реакции был предложен двухстадийный механизм:



Равновесие в первой реакции устанавливается быстро. Вторая стадия — медленная, определяет скорость реакции в целом.

- 1.** а) Напишите суммарное уравнение окисления NO.
- б) Используя закон действующих масс, выведите выражение для скорости образования NO_2 . Определите общий порядок реакции.
- в) Выразите наблюдаемую константу скорости реакции через константы скорости отдельных стадий (k_1, k_{-1}, k_2).
- г) Какой химический смысл имеет отношение k_1 / k_{-1} ?
- 2.** а) Выразите энергию активации и предэкспоненциальный множитель суммарной реакции через соответствующие параметры отдельных стадий.
- б) Объясните, почему константа скорости окисления NO кислородом уменьшается с ростом температуры.
- 3.** На рисунках а–г приведены четыре зависимости $k(T)$, из которых одна — обычная, а остальные — аномальные.



Укажите, какой из рисунков описывает типичные реакции, а какой — реакцию $\text{NO} + \text{O}_2$. Каким типам реакций могут соответствовать два остальных рисунка?