

МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ СССР
ЦЕНТРАЛЬНЫЙ ОРГКОМИТЕТ ВСЕСОЮЗНОЙ ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ
И ХИМИЧЕСКОЙ ОЛИМПИАДЫ ШКОЛЬНИКОВ

РЕШЕНИЯ
ЗАДАНИЙ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ТУРА
ХУ ВСЕСОЮЗНОЙ ОЛИМПИАДЫ ШКОЛЬНИКОВ
ПО ХИМИИ

Фрунзе, апрель, 1981 г.

Заказ 146 Бесплатно Тираж 350 экз.

Ротапринтный участок Ученого методического совета при МП
С С С Р

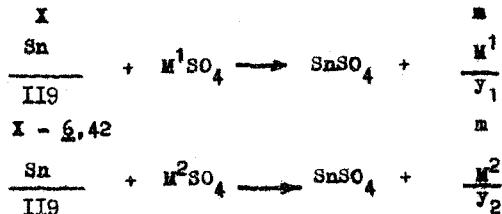
8 КЛАСС

ТАБЛИЦА ПРАВИЛЬНЫХ ОТВЕТОВ ДЛЯ ЗАДАНИЙ № 2

- | | | | |
|-----|-----------------|-----|-----------------|
| I. | (1) (2) (3) (4) | 31. | (I) (2) (3) (4) |
| 2. | (I) (2) (3) (4) | 32. | (1) (2) (3) (4) |
| 3. | (1) (2) (3) (4) | 33. | (1) (2) (3) (4) |
| 4. | (I) (2) (3) (4) | 34. | (I) (2) (3) (4) |
| 5. | (1) (2) (3) (4) | 35. | (I) (2) (3) (4) |
| 6. | (I) (2) (3) (4) | 36. | (I) (2) (3) (4) |
| 7. | (I) (2) (3) (4) | 37. | (I) (2) (3) (4) |
| 8. | (I) (2) (3) (4) | 38. | (I) (2) (3) (4) |
| 9. | (I) (2) (3) (4) | 39. | (I) (2) (3) (4) |
| 10. | (1) (2) (3) (4) | 40. | (1) (2) (3) (4) |
| II. | (I) (2) (3) (4) | 41. | (1) (2) (3) (4) |
| 12. | (1) (2) (3) (4) | 42. | (I) (2) (3) (4) |
| 13. | (I) (2) (3) (4) | 43. | (I) (2) (3) (4) |
| 14. | (1) (2) (3) (4) | 44. | (I) (2) (3) (4) |
| 15. | (I) (2) (3) (4) | 45. | (I) (2) (3) (4) |
| 16. | (I) (2) (3) (4) | 46. | (I) (2) (3) (4) |
| 17. | (I) (2) (3) (4) | 47. | (I) (2) (3) (4) |
| 18. | (I) (2) (3) (4) | 48. | (I) (2) (3) (4) |
| 19. | (I) (2) (3) (4) | 49. | (I) (2) (3) (4) |
| 20. | (1) (2) (3) (4) | 50. | (I) (2) (3) (4) |
| 21. | (I) (2) (3) (4) | 51. | (I) (2) (3) (4) |
| 22. | (I) (2) (3) (4) | 52. | (I) (2) (3) (4) |
| 23. | (I) (2) (3) (4) | 53. | (I) (2) (3) (4) |
| 24. | (I) (2) (3) (4) | 54. | (I) (2) (3) (4) |
| 25. | (I) (2) (3) (4) | 55. | (I) (2) (3) (4) |
| 26. | (I) (2) (3) (4) | 56. | (I) (2) (3) (4) |
| 27. | (I) (2) (3) (4) | 57. | (I) (2) (3) (4) |
| 28. | (I) (2) (3) (4) | 58. | (I) (2) (3) (4) |
| 29. | (I) (2) (3) (4) | 59. | (1) (2) (3) (4) |
| 30. | (1) (2) (3) (4) | 60. | (I) (2) (3) (4) |

РЕШЕНИЕ ЗАДАНИЯ № 3

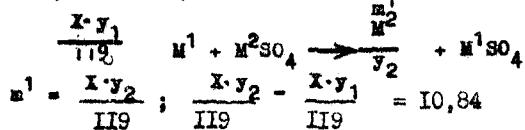
На первом этапе происходит изменение массы обеих пластиинок:



Отсюда получаем 2 уравнения: 1. $x \cdot y_1 = 119 \text{m}$

$$2. (x - 6,42) \cdot y_2 = 119 \text{m}$$

На втором этапе реакция идет лишь в одном стакане:



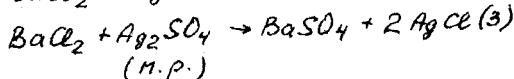
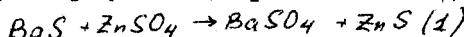
систему уравнений: $\left\{ \begin{array}{l} x \cdot (y_2 - y_1) = 10,84 \cdot 119 \\ x \cdot y_1 = (x - 6,42) \cdot y_2 \\ \frac{x \cdot y_1}{119} = 5,06 \end{array} \right.$

Решение этой системы дает $x = 9,42 \text{ (г)}; y_1 = 64, \text{ т.е. M}^1 = \text{Cu}$
 $y_2 = 201; \text{ т.е. M}^2 = \text{Hg}$

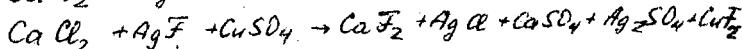
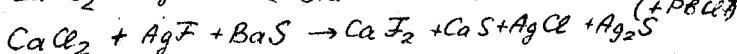
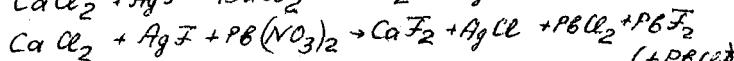
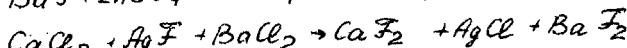
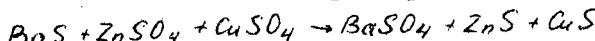
9 класс

Задача № 1

Можно найти достаточное количество пар растворов, при слиянии которых образуется одновременно два осадка:



Если к одной из таких пар растворов добавить раствор соли (снования), которая будет связывать соответственно один, два или три иона из ионов взятых солей, то количество нерастворимых веществ будет соответственно увеличиваться (если использовать большее количество одного из исходных растворов):



(При достаточной концентрации исходных растворов, чтобы мало-растворимые CaS и Ag_2S также выпадали в осадок).

Практически чистая вода (меньше 0,2 г растворенного вещества на 100 г воды) получится при слиянии достаточно концентрированных растворов $BaS + ZnSO_4 + AgF \rightarrow BaSO_4 + BaF_2 + ZnS + ZnF_2 + Ag_2S + Ag_2SO_4$

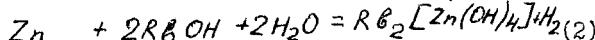
Возможны другие варианты, включая окислительно-восстановительные процессы.

Задача № 2.

При реакции рубидия с водой выделяется водород и образуется раствор щелочи, с которым реагирует цинк, выделяя также H_2 :



$$x \text{ моль} \qquad \qquad \qquad 0,5 x \text{ моль}$$

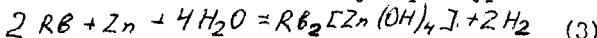


$$y \text{ моль} \qquad \qquad \qquad y \text{ моль}$$

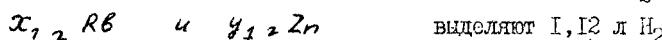
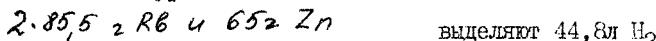
Количество реагирующего цинка определяется количеством гидроксида рубидия, а, следовательно, металлического рубидия в исходной смеси — цинк прореагирует полностью, если $y \leq 2x$. При этом условии состав сплава может быть рассчитан решением системы

$$\begin{cases} 85,5x + 65y = 10 \\ 0,5x + y = 1,12 / 22,4 = 0,05 \end{cases}$$

При этом $x = 0,127$ и $y = -0,0135$, т.е. в смеси отрицательное количество цинка (!). Следовательно $y > 2x$. Для определения состава сплава можно составить суммарное уравнение реакции



т.к. весь $RbOH$ расходуется на реакцию с цинком и водой. В соответствии с этим уравнением



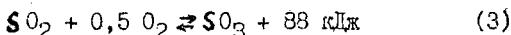
откуда $x_1 = 4,275$ г Rb и $1,625$ г Zn или в сумме 5,9 г, осталось количество ($10 - 5,9 = 4,1$) приходится на цинк, оставшийся после реакции (2). Состав сплава — 42,5% Rb и 57,25% цинка. (Формально ответ (85,5% Rb) получается, если не учсть реакцию (2), но он неправилен).

Задача № 3.

При окислении серы кислородом могут образоваться два разных оксида:



Реакция (1) практически необратима, но образование триоксида серы – процесс обратимый



При высоких температурах, возникающих при горении серы, равновесие этого экзотермического процесса смещено влево ($Q_1 > Q_3$).

При сгорании на воздухе температура смеси ниже, чем в чистом кислороде (энергия отводится на нагревание азота) и образуется равновесно небольшое количество триоксида серы. (в чистом кислороде его должно быть меньше).

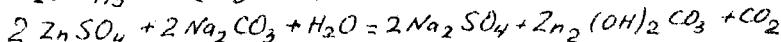
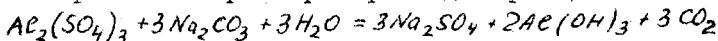
Образование озона – реакция не только эндотермическая, но и обратимая $I,5 O_2 \rightleftharpoons O_3 \rightarrow 145 \text{ кДж}$ (4)

При высоких температурах эндотермические молекулы озона, легко преодолевают барьер активации и превращаются в молекулы кислорода, т.е. озон в зоне горения серы полностью разлагается и протеканием реакции $SO_2 + O_3 = SO_3 + O_2$ (5)

Можно пренебречь. Следовательно, при сгорании серы в атмосфере озона или озонированного кислорода преимущественно будет получаться по-прежнему диоксид серы. Только в том случае, если после охлаждения остается часть озона, тогда увеличится выход SO_3 (5)

Задача № 4.

При слиянии растворов происходили реакции:



Если в исходном растворе содержалось x моль сульфата алюминия, то

после реакции было получено 3x моль сульфата натрия, 2x моль $\text{Al}(\text{OH})_3$ или $2x \cdot 78$ г, и выделилось 3x моль CO_2 . Соответственно из $\frac{4 \text{ моль сульфата цинка получилось}}{1 \text{ моль сульфата натрия}}$, выпало 0,5 у моль основного карбоната цинка, или $0,5 \cdot 224$ г, и выделилось 0,5 у моль CO_2 . Было получено $448/22400 = 0,02$ моль CO_2 и выпало 1,9 г суммы осадков.

Отсюда получаем алгебраическую систему уравнений:

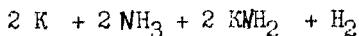
$$\begin{cases} 156x + 112y = 1,9 & \text{Решение системы дает } x = 0,005 \text{ моль} \\ 3x + 0,5y = 0,02 & \text{и } y = 0,01 \text{ моль } \text{ZnSO}_4. \\ \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 & \end{cases}$$

0,005 моль сульфата алюминия прореагировало с 0,015 моль карбоната натрия и 0,01 моль сульфата цинка с 0,01 моль карбоната, т.е. в добавленном растворе соды содержалось 0,025 моль Na_2CO_3 , а объем этого раствора при концентрации 1 моль/л был равен 25мл. При реакциях образовалось 0,025 моль сульфата натрия, которые содержались во всем объеме фильтрата. Из 14 мл пробы фильтрата было осаждено $2,33/233 = 0,01$ моль сульфата бария $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2 = \text{BaSO}_4 + 2\text{NaCl}$, образовавшиеся 0,025 моль Na_2SO_4 содержались в $14 \cdot 0,025/0,01 = 35$ мл раствора. Если пренебречь объемом выпавших осадков и изменением объема раствора при смешении жидкостей, то суммарный объем фильтрата равен 35 мл, из которых 25 приходится на взятый объем раствора карбоната, а $35 - 25 = 10$ мл на объем исходного раствора смеси сульфатов.

Задача № 5.

Скорость химических реакций зависит от природы реагирующих веществ, температуры, концентрации, а для гетерогенных процессов — от величины поверхности реагирующих веществ. В приведенных примерах наблюдаются кажущиеся противоречия — скорость реакции калия с аммиаком вроде бы увеличивается с понижением температуры, в случае железа реакция проходит быстрее с понижением концентрации кислорода.

Реакция натрия с аммиаком приводит к амиду калия:



При высокой температуре реакция протекает как гетерогенная-газообразный аммиак реагирует с жидким калием. При этом концентрация аммиака (газ) ниже, чем в жидким аммиаке. Кроме того, щелочные металлы растворимы в жидким аммиаке и образующийся амид калия сольватируется аммиаком, что снижает энергию процесса. Совместное действие указанных факторов (гомогенность раствора, высокая концентрация аммиака и металла в однородном растворе, сольватация продукта реакции) приводит к увеличению скорости. (Обычно для ускорения реакции добавляют катализитические количества никелевого или цинкового аммиака).

Окисление железа кислородом приводит к появлению прочной оксидной пленки (гетерогенная реакция): $3\text{Fe} + 2 \text{ O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4$

В присутствии воды происходит окисление железа водой, которая всегда содержит электролиты и растворенный CO_2 . Кислород окисляет не металлическое железо, а гидратированные ионы Fe^{2+} в водном растворе (гомогенная реакция). Значительное влияние на скорость коррозии оказывают микропримеси в металле.

Таким образом, в данном случае речь идет о скоростях совершенно разных реакций (как и в случае, рассмотренном выше).

Задача № 6.

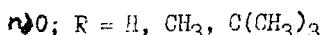
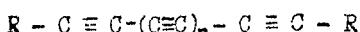
Решение см. в 10 классе / задача № 3 /.

Ю КЛАСС

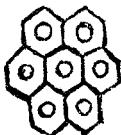
Задача № I.

Эквивалентными будут водороды в полностью метилированных производных этилена, ацетилена и бензола (тетраметилэтилен, ди-метилацетилен, гексаметилензол), а также в ди-трет-бутилацетилене.

Водороды эквивалентны в диацетилене, в других полимацетиленах, их метил- и трет-бутил- производных:



также в ароматическом углеводороде с семью конденсированными ядрами:



и в его полностью метилированном производном.

Для доказательства эквивалентности атомов водорода необходимо синтезировать возможные монозамещенные производные. Если водороды эквивалентны, в любом случае получится лишь один монозамещенный изомер. Для алифатических углеводородов наиболее

удобной реакцией получения монозамещенных производных является фотохимическое хлорирование. В ароматическом ряду возможны и другие реакции.

Задача № 2.

Общая формула гомологического ряда алканов — C_xH_{2x+2} . Молекулярная масса члена ряда с числом атомов углерода x равна $14x+2$, а следующего члена ряда ($x + 1$) соответственно равна $14x + 16$. Для того, чтобы соседние члены ряда были при указанной точности анализа различными, содержание углерода в них должно различаться не менее, чем на 1%, а водорода — не менее, чем на 0,6%. Следовательно, условия различия:

$$12(x+1)/(14x+16) - 12x/(14x+2) > 0,01$$

$$(2x+2)/(14x+2) - (2x+4)/(14x+16) > 0,006$$

Решая полученные неравенства, получаем, что они удовлетворяются при $x < 2,9$ для углерода и при $x < 3,8$ для водорода. Следовательно, по углероду неразличимы пропан и бутан, а по водороду — бутан и пентан. При указанной точности методами элементного СИ-анализа одновременно по обоим элементам могут быть различены только три первые члена гомологического ряда алканов.

Проверка результата: пропан С — 81,82%, Н — 18,13%; бутана С — 82,76%, Н — 17,24% ($\Delta = 0,94\%$ и $0,89\%$); пентана С — 83,33%, Н — 16,67% ($\Delta = 0,57\%$ и $0,57\%$).

Задача № 3.

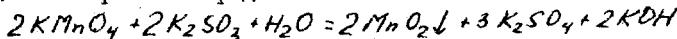
Бурная реакция водного раствора соли с металлом могла происходить в том случае, когда активный металл взаимодействовал с водой. При этом может происходить не только вытеснение металла, катионы которого придавали окраску раствору, но и ряд других реакций — образование гидроксидов активного металла и

выпадение осадка гидроксида их исходной соли, восстановление аниона соли и наконец образование нерастворимой соли, восстановление аниона соли и, наконец, образование нерастворимой соли добавленного активного (щелочноземельного) металла. Условиям задачи удовлетворяет, например, сульфат меди, который будет в водном растворе при реакции с натрием давать осадок, состоящий из гидроксида и оксида меди, металлической меди, сульфида меди (а также, возможно, и свободной серы). В случае аналогичной реакции с кальцием или барием в состав осадка дополнительно могут входить сульфид кальция или сульфаты кальция и бария, нерастворимые в кислотах. При действии соляной кислоты происходит удаление гидроксида и оксида меди, а также гидроксида и сульфида кальция. При действии разбавленной азотной кислоты удаляется металлическая медь, кипячение с конц. азотной кислотой удаляет свободную серу и переводит сульфид меди в сульфат (исходная соль), а сульфаты кальция или бария остаются нерастворимыми в кислоте.

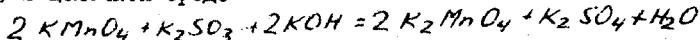
Задача № 4

Взаимодействие $KMnO_4$ и K_2SO_3 протекает по следующим уравнениям:

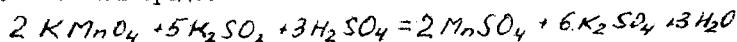
а) в нейтральной среде -



б) в щелочной среде -



в) в кислой среде:



Образовавшийся в щелочной среде (б) мanganат калия (зелени?) может распадаться в разбавленных растворах с образованием осадка MnO_2 : $3K_2MnO_4 + 2H_2O = 2KMnO_4 + \cancel{MnO_2} \downarrow + 4KOH$

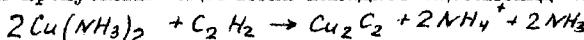
Образование осадка MnO_2 может происходить и в кислой среде, если $KMnO_4$ взят в избытке, за счет реакции ионов MnO_4^- и Mn^{2+} :

$$2KMnO_4 + 3MnSO_4 + 2H_2O = 5MnO_2 \downarrow + K_2SO_4 + 2H_2SO_4$$

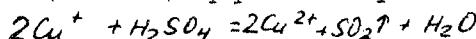
Задача № 5.

Полученный осадок соли Шевреля (**X**) может содержать медь, серу, кислород, водород и натрий. При выдерживании соли **X** над оксидом фосфора (**Y**) произошло отщепление от **X** воды. Потеря массы $3,867 \cdot 0,093 = 0,3596 \approx 0,36$ г или $0,36 : 18 = 0,02$ моль (H_2O).

Вещество **X** содержит медь в различных степенях окисления, т.к. аммиачный раствор интенсивно окрашен (соединения меди (**II**)), а при пропускании ацетилена выпадает ацетилинид меди (**I**):



В 3,867 г соли **X** содержится $1,51 \cdot 0,8415 = 1,27$ г (0,02 моль) меди (**I**). Реакция с концентрированной серной кислотой



0,02 моль 0,01 моль

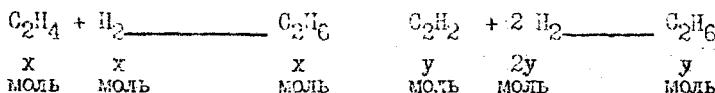
приводит к образованию 0,672 л SO_2 , из них только 0,01 моль (0,224 л) за счет окислительно-восстановительной реакции, следовательно, остальные 0,448 л образовались за счет реакции сульфиата с кислотой: в навеске содержится 1,28 г связанного SO_2 . Вся сера в **X** находится именно в виде связанного SO_2 (невозможность образования в данных условиях соединений серы в степени окисления ниже + 4, отсутствие сульфата: реакция с раствором $BaCl_2$). Поскольку из раствора после обработки серной кислотой получено 7,5 г (0,03 моль) кристаллогидрата $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, в соли **X** на 0,02 моль меди (**I**) приходится 0,01 моль меди (**II**). При прокаливании соли **X** в токе водорода получено 0,72 г воды, из них 0,36 г

за счет разложения кристаллогидрата (см. выше), следовательно, за счет восстановления водородом получено 0,36 г воды, что соответствует 0,34 г (0,02 моль) кислорода в исходной навеске. По результатам количественных определений в соли X обнаружено 0,36 г H_2O + (0,02 · 63,54 = 1,27) г меди (I) + (0,01 · 63,54 = = 0,6354) г меди (II) + 1,28 г SO_2 + 0,32 г кислорода = 3,3654 г, что соответствует массе взятых для анализа проб.

Мольные отношения Cu(I): Cu(II): SO_2 : H_2O = 0,02:0,01:0,02:0,02: 0,02, или 2:1:2:2:2. Состав соли Шевреля в виде суммы оксидов может быть передан формулой $Cu_2O \cdot CuO \cdot 2SO_2 \cdot 2H_2O$ – дигидрат сульфита меди (I) – меди (II). Соединение образовалось при реакции: $3CuSO_4 + 5Na_2SO_3 + 3H_2O = Cu_2SO_3 \cdot CuSO_3 \cdot 2H_2O + 4Na_2SO_4 + 2NaHSO_3$

Задача № 6.

Поскольку в задаче требуется определить относительное содержание (процентное) компонентов смеси, расчет можно провести для 1 моль газовой смеси. В исходной смеси газов содержится x моль C_2H_4 , y моль C_2H_2 , z моль H_2 , следовательно $x + y + z = 1$. Средняя молекулярная масса смеси газов равна $0,478 \text{ г/л} \cdot 22,4 = = 10,7$. Поскольку молекулярные массы C_2H_4 , C_2H_2 и H_2 равны, соответственно, 28,06 и 2, получаем $28x + 26y + 2z = 10,7$. При пропускании над катализатором происходит гидрирование этилена и ацетилена:



Средняя молекулярная масса смеси, полученной при гидрировании, равна $1,062 \cdot 22,4 = 30,2 < 33 < 28 < 30$, следовательно, в смеси содержится водород, т.е. углеводороды пропропреноны полностью, и

в конечной газовой смеси содержится $(x+y)$ моль этана и $(z-x-2y)$ моль водорода, масса смеси не изменилась. Объем в процессе реакции уменьшился до $(x+y+z-x-2y) \cdot 22,4 = (z-y) \cdot 22,4$ л, а плотность возросла до $\frac{10,7}{(z-y) \cdot 22,4} = 1,062$, откуда $z-y = \frac{10,7}{1,062 \cdot 22,4} =$

$= 0,45$. Решая алгебраическую систему уравнений

$$\left\{ \begin{array}{l} x+y+z = 1 \\ 28x+26y+2z = 10,7, \text{ получаем } x = 0,15, y = 0,20, z = 0,65, \text{ т.е.} \\ z-y = 0,45 \end{array} \right.$$

в смеси содержалось 15% C_2H_4 , 20% C_2H_2 и 65% H_2 .

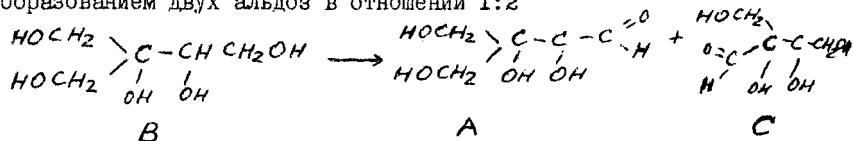
Задача № 7.

Простейшая формула А: $C:H:O = \frac{40}{12} : \frac{6,67}{1} : \frac{53,33}{16} = 1:2:1$, или

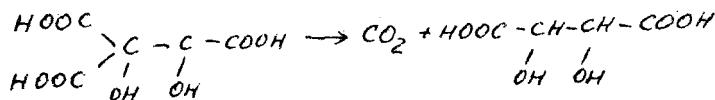
$(CH_2O)_x$. Растворы, кипящие при одинаковой температуре, содержат ^{практически} одинаковое число растворенных частиц в одинаковых объемах.

В 100 мл раствора глицерина содержится 0,92:92=0,01 моль глицерина, следовательно, и 1,5 г А соответствует 0,01 моль. Молекулярная масса А равна $1,5 \cdot 100 = 150$, откуда $x = 150:30 = 5$, т.е. молекулярная формула А: $C_5H_{10}O_5$, скорее всего, это углевод (выделен из растений). Из формулы $C_5H_{10}O_5$ следует, что молекула А содержит двойную связь или цикл. Присоединение 1 моль H_2 к 1 моль А дает соединение В состава $C_5H_{12}O_5$ – один из изомеров пентаоксипентана (наличие С–О–С связей исключается устойчивостью к гидролизу). Скелет изопентана исключен, т.к. в нем не может быть больше 4 OH – групп. Окисление пентита с нормальной цепью приведет к альдозе, а затем к двухосновной кислоте с эквивалентной массой для $HOOC(CH_2OH)_3COOH$ Э = 90 или к кетозе, а затем к одноосновной кислоте $HOCH_2(CH_2OH)_2COCOOH$ с Э = 166. Экспериментально определенный эквивалент для Д 0,815: $(0,0188 \cdot 0,67) = 64,7$, что не соответствует Э = 90 и 166. Соединения А и В имеют скелет изо-

пентана (2-метилбутана), при этом пентит В может окисляться с образованием двух альдоз в отношении 1:2



(вероятность окисления двух эквивалентных групп CH_2OH вдвое больше, чем третьей). При дальнейшем окислении из А и из С образуется одна и та же трикарбоновая кислота Д, $(\text{HOOC})_2\text{C}(\text{OH})\text{C}(\text{OH})\text{COOH}$, с эквивалентной массой 64,67, что хорошо согласуется с величиной, определенной экспериментально. Кислота Д, как аналог малновой кислоты, будет легко терять CO_2 при нагревании, превращаясь в винную кислоту:



Следовательно, исходное вещество А имеет строение

