

Всероссийская олимпиада школьников по химии 2012-2013 уч. г.
Муниципальный этап

9 класс

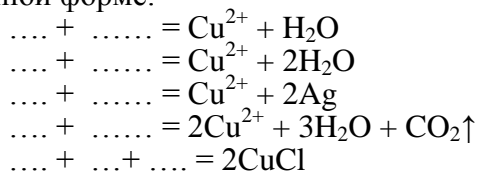
9-1. В 1818 г французский химик Луи-Жак Тенар прокаливая оксид бария в потоке сухого и очищенного от углекислого газа воздуха, получил продукт (А), который он поместил в раствор серной кислоты. Отфильтровав раствор от осадка (Б), он открыл в фильтрате новое вещество (В). Раствор этого вещества обладал интересными свойствами. При нагревании он разлагался с выделением газа (Г), в котором загоралась тлеющая лучина. Тоже происходило при добавлении в раствор диоксида марганца MnO_2 . При действии этого вещества на йодид калия в присутствии серной кислоты выделялся йод. При добавлении этого вещества раствор сернистого газа в воде превращался в серную кислоту.

1. Какие вещества зашифрованы в тексте под буквами А-В?
2. Какой газ Г выделился при разложении вещества В?
3. Запишите уравнения химических реакций, описанных в задаче.
4. Назовите области применения вещества В.

9-2. В четырех пронумерованных пробирках находятся бесцветные растворы нитрата калия, нитрата магния, нитрата цинка и нитрата серебра. Как с помощью только одного реактива определить содержимое пробирок? Запишите уравнения химических реакций.

9-3. При полном электролитическом разложении (электролизе) 10 г образца очищенной воды, взятого из одного химического предприятия, получили 8 г кислорода, который занял объем 5,6 л. при н.у. Объем второго выделившегося газа составил 11,2 л. Приведите объяснение экспериментальным фактам. Запишите уравнение реакции электролитического разложения образца воды.

9.4. Восстановите левую часть уравнений реакций, представленных в сокращенной ионной форме:



9-5. В наступающем 2013 году будет отмечаться полуторавековой юбилей открытия одного из рассеянных элементов. До 1870 г. этот элемент считался двухвалентным с атомным весом 76,5. Однако Д.И. Менделеев установил, что он трехвалентен, так получалось из закономерностей периодического изменения свойств элементов.

- А. Об открытии какого элемента идет речь в задаче? Ответ подтвердите расчетом, повторив рассуждения Д.И. Менделеева.
- Б. Объясните происхождение названия данного элемента.
- В. Как Вы понимаете словосочетание «рассеянный элемент»?

10-1. Два твердых вещества X и Y содержат в своем составе элементы третьего периода, причем в состав вещества Y входит также и кислород. При одновременном сливании 5%-ного раствора вещества X и 3%-ного раствора вещества Y получен раствор, в котором после кипячения остались только катионы натрия и хлорид-анионы. Определите неизвестные вещества, запишите уравнение реакции и рассчитайте, в каком массовом отношении смешали растворы X и Y.

10-2. При действии соляной кислоты на белый порошок X массой 10 г выделилось 2,24 л (н.у.) газа Y, вызывающего помутнение известковой воды. Такую же навеску вещества X прокалили, при этом выделилось 1,12 л (н.у.) газа Y. Определите неизвестные вещества, напишите уравнения проведенных реакций.

10-3. Приведите формулы и названия непредельных углеводородов, принадлежащих к разным гомологическим рядам и имеющим в составе молекулы три атома углерода.

1. Укажите гибридизацию атомов углерода в молекулах этих углеводородов.
2. Определите число σ - и π -связей в молекулах этих углеводородов.
3. Приведите уравнения реакций, характеризующих химические свойства этих углеводородов, укажите условия реакций и названия продуктов.

10-4. Неизвестный газ X, который в три раза тяжелее неона, сожгли в избытке кислорода, а продукты сгорания поглотили избытком раствора гидроксида натрия. Полученный раствор разделили на две равные части. К одной из них добавили избыток раствора хлорида кальция. Выпал белый осадок массой 2,75 г. Ко второй части раствора по каплям прибавляли подкисленный раствор перманганата калия до тех пор, пока он не перестал обесцвечиваться. На это потребовалось 31,6 г 2,5%-ного раствора перманганата. Определите формулу газа и его объем при н.у. Запишите уравнения упомянутых реакций.

10-5. В пяти пробирках находятся практически неразличимые по цвету порошки нитрата аммония, хлорида аммония, гидрокарбоната натрия, сульфата натрия, сульфата бария. В вашем распоряжении имеется вода, спиртовка, спички. Как, не используя никаких реактивов, распознать, в какой пробирке находится какое вещество? Запишите уравнения проведенных реакций.

Всероссийская олимпиада школьников по химии 2012-2013 уч. г.
Муниципальный этап **11 класс**

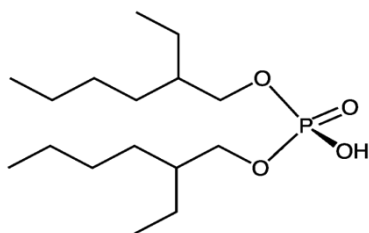
11-1. В наступающем 2013 году будет отмечаться полуторавековой юбилей открытия одного из рассеянных элементов.

«В 1863 году в химической лаборатории немецкого городка Фрейберга профессор Фердинанд Рейх и его ассистент Теодор Рихтер занимались спектроскопическим исследованием цинковых минералов Саксонских гор, надеясь обнаружить в них Тl. В спектре очередного образца они увидели яркую синюю линию, ученым стало ясно, что им посчастливилось открыть новый химический элемент. За сходство его спектральной линии с королевой красок «новорожденного» решено было назвать ...».

(по С.И. Венецкому)

До 1870 г. этот элемент считался двухвалентным с атомным весом 76,5. Однако Д.И. Менделеев установил, что он трехвалентен, так получалось из закономерностей периодического изменения свойств элементов.

В промышленности простое вещество, образованное данным элементом, получают из отходов производства цветных металлов, которые подвергают обработке серной кислотой. Последующее отделение от сопутствующих металлов и концентрирование достигаются с помощью экстракции раствором ди-(2-этилгексил)-фосфорной кислоты (см. формулу) в керосине.



Производство полупроводниковой техники — основной потребитель данного элемента. Наибольшее значение приобрел ..., у которого особенно сильно меняется электропроводность под действием инфракрасного излучения. Он стал основой инфракрасных детекторов — приборов, «видящих» в темноте.

А. Об открытии какого элемента идет речь в задаче? Ответ подтвердите расчетом, повторив рассуждения Д.И. Менделеева.

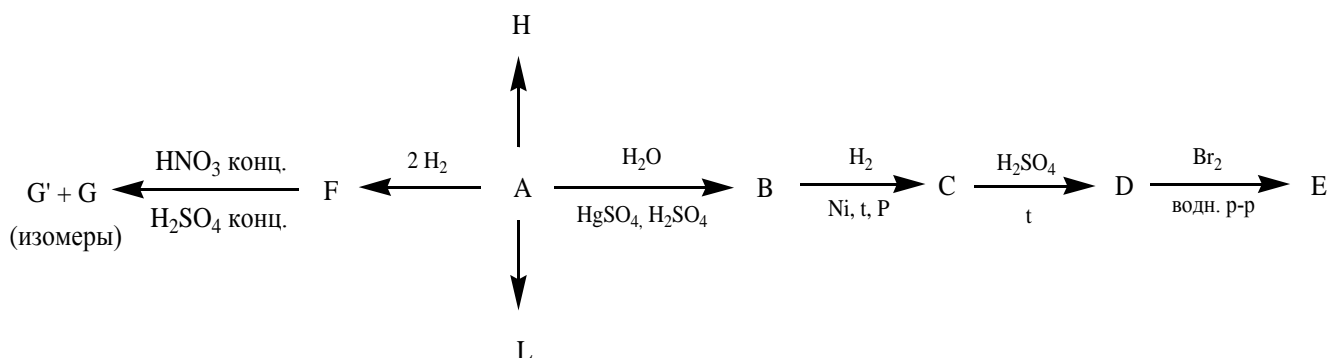
Б. Объясните происхождение названия данного элемента.

В. Как Вы понимаете словосочетание «рассеянный элемент»?

Г. Установите молекулярную формулу соли, которая образуется при экстракции раствором ди-(2-этилгексил)-фосфорной кислоты в керосине, если известно, что в ее состав входит 10,13% H, 56,37% C, 9,09% P и 18,79% O по массе. Сделайте предположение о строении данной соли.

Д. Установите состав соединения, используемого в инфракрасных детекторах, если известно, что для его получения сплавляют в вакууме 2 простых вещества, взятых в равных количествах и массовом отношении 1:1,06.

11-2. Приведите уравнения реакций, структурные формулы и названия всех обозначенных буквами органических соединений в схеме превращений вещества **A**, молекулярная формула которого C_8H_6 . Это соединение обесцвечивает бромную воду с образованием продукта **H** и при взаимодействии с раствором $[Ag(NH_3)_2]OH$ дает осадок **L**.



11-3. При нагревании сложного эфира монокарбоновой кислоты с концентрированной серной кислотой образовалась смесь газов. При пропускании этой газовой смеси через избыток бромной воды ее объем сократился в два раза, а плотность не изменилась. Установите строение сложного эфира (в расчетах принять, что выход продуктов во всех упомянутых реакциях составляет 100%).

11-4. Для определения состава и строения неизвестного вещества **X** было проведено несколько экспериментов. Методом сжигания обнаружено, что вещество **X** содержит 68,57 % (масс) С, 8,57 % (масс) Н и кислород. Оно обесцвечивает горячий подкисленный раствор перманганата калия, превращаясь в соединение **Y**, содержащее 40 % (масс.) С, 6,67 % (масс.) Н и кислород. Вещество **X** взаимодействует с бромоводородом, а также с аммиачным раствором оксида серебра. Назовите **X**. Запишите все уравнения реакций, упомянутые в условии.

11-5. Из батареек (марганцево-цинковых элементов Лекланше) извлекли активную катодную массу, содержащую вещество **A**, к ней добавили разбавленную серную кислоту и сульфит натрия, постоянно перемешивая. По окончании реакции от смеси отделили фильтрат, содержащий вещество **Б**. При добавлении к **Б** раствора гидрокарбоната натрия выделился газ **В**, объемом 3,36 л (н.у.), и выпал осадок вещества **Г**, массой 22,64 г. **Г** полностью растворили в разбавленной азотной кислоте. Из полученного раствора удалось выделить 43,06 г вещества **Д** — игольчатых кристаллов бледно-розового цвета. При 200 °С **Д** полностью разложилось с образованием **A**, массой 13,04 г.

A. Установите точный состав веществ **A**, **Б**, **В**, **Г** и **Д**, подтвердив свои рассуждения расчетами. Примите выходы всех описанных реакций количественными.

Б. Напишите уравнения реакций, о которых идет речь в задаче.

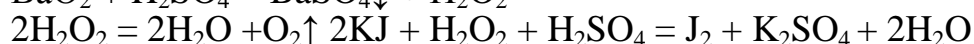
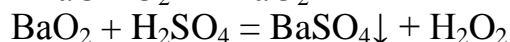
Рекомендации к решению

9-1.

1) А - BaO₂, Б - BaSO₄, В - H₂O₂.

2) Г - O₂.

3) 2BaO + O₂ = 2BaO₂



4) Пероксид водорода используется в качестве отбеливающего средства в косметике, при отбеливании хлопка и бумаги, в медицине как дезинфицирующее средство, окислитель ракетного топлива.

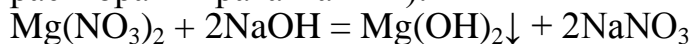
9-2.

Для определения веществ в пробирках нужно выбрать раствор любой щелочи:

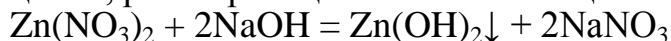
NaOH или KOH

В пробирке с раствором нитрата калия изменений при добавлении раствора щелочи не происходит.

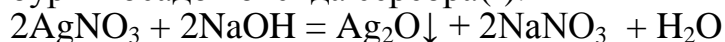
Раствор нитрата магния дает с раствором щелочи белый осадок гидроксида магния или небольшое помутнение (в зависимости от концентрации исходного раствора нитрата магния):



Раствор нитрата цинка дает с раствором щелочи студенистый осадок гидроксида цинка, растворяющейся в избытке щелочи:

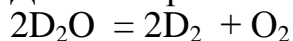


Раствор нитрата серебра при взаимодействии с раствором щелочи выделяет бурый осадок оксида серебра(I):



9.3.

Для электролиза была взята тяжелая вода D₂O:



Приведенный объем выделившегося кислорода и его масса свидетельствуют о том, что в воде содержится нуклид (изотоп) ¹⁶O.

Масса выделившегося нуклида водорода равна 10·8 = 2 г

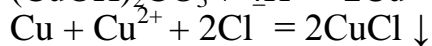
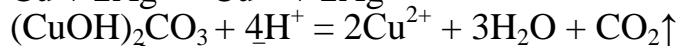
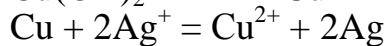
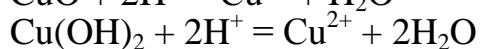
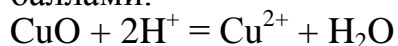
Количество вещества нуклида водорода $\frac{V}{V_m} = \frac{11,2\text{л}}{22,4\text{л/моль}} = 0,5\text{моль}$

Молярная масса нуклида водорода $\frac{2\text{г}}{0,5\text{моль}} = 4\text{г/моль}$

Этой молярной массе соответствует простое вещество, состоящее из изотопа ²H или дейтерия D.

9.4.

Каждое правильно написанное уравнение реакции оценивается четырьмя баллами.



9-5.

А. Если принять, что элемент одновалентный, его атомная масса составит $76,5 : 2 = 38,25$.

Это эквивалентная масса неизвестного элемента.

Д.И. Менделеев установил, что валентность элемента равна трем, поэтому относительная атомная масса $38,25 \cdot 3 = 114,75$.

Элемент индий **In**.

Б. Индий — элемент, названный по цвету характерной для него ярко-синей линии в спектре. От «индиго» — ярко-синей краски, с давних пор привозимой в Европу из Индии.

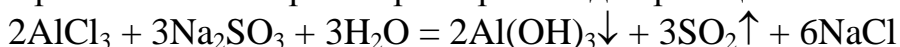
В. Рассеянные элементы, редкие элементы, т.е. не обладающие способностью к концентрированию в земной коре. Они практически не образуют собственных месторождений, добываются попутно при переработке руд других элементов или из нерудного сырья.

Рекомендации к решению

10-1.

Исходные вещества X и Y – это две соли, которые реагируют между собой в водном растворе с одновременным выделением газа (он улетает при кипячении) и выпадением осадка. Таким образом, описанный опыт может означать случай полного необратимого гидролиза. Он имеет место при сливании растворов солей трехзарядных катионов (алюминий, хром, железо) и анионов слабых двухосновных кислот (угольная, сернистая, сероводородная). Вещество X содержит элементы третьего периода, это хлорид алюминия $AlCl_3$, а вещество Y содержит еще и кислород - это сульфит натрия Na_2SO_3

При сливании их растворов происходит реакция



Для полного протекания реакции реагенты должны быть взяты в стехиометрических количествах. Обозначим за x количество вещества хлорида алюминия в растворе, тогда количество вещества сульфита натрия составляет 1,5x. Масса 5%-ного раствора $AlCl_3$ составляет:

$$m(\text{раствора } AlCl_3) = 133,5x/0,05 = 2670x$$

Масса 3%-ного раствора Na_2SO_3 равна:

$$m(\text{раствора } Na_2SO_3) = 1,5x \cdot 126/0,03 = 6300x.$$

Отношение их масс составит

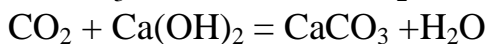
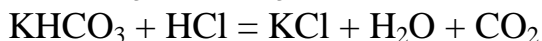
$$m(\text{раствора } AlCl_3) : m(\text{раствора } Na_2SO_3) = 2670x : 6300x = 1 : 2,36.$$

10-2.

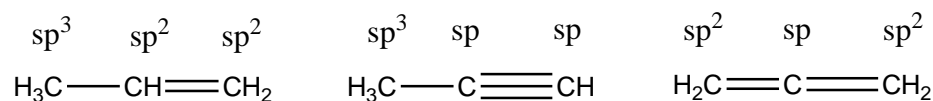
Условиям задачи отвечают углекислый и сернистый газы.

Тогда вещество X – это гидрокарбонат или гидросульфит. Средние соли не подходят, так как они либо не разлагаются при прокаливании (карбонаты щелочных металлов, кроме лития), либо разлагаются, но выделяют такой же объем газа, что и при действии кислоты.

$M(X) = 10 / (2.24 / 22.4) = 100$ г/моль, это молярная масса гидрокарбоната калия: $KHCO_3$



10-3.



пропен

пропин

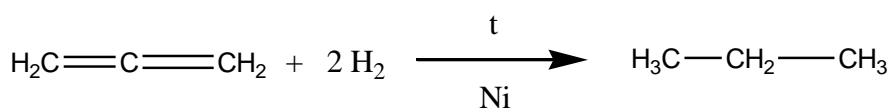
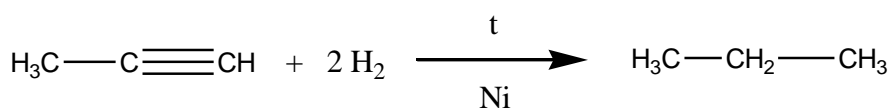
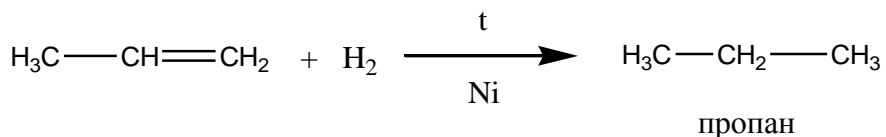
пропадиен (аллен)

8σ- и 1π-связь

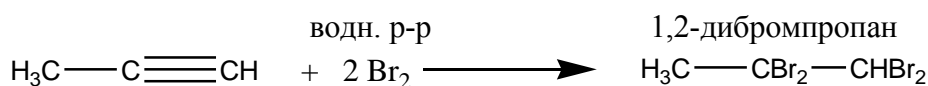
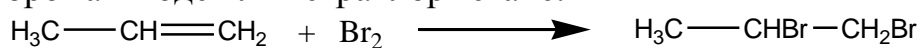
6σ- и 2π-связи

6σ- и 2π-связи

а) Все три углеводорода гидрируются в присутствии катализатора с образованием пропана:

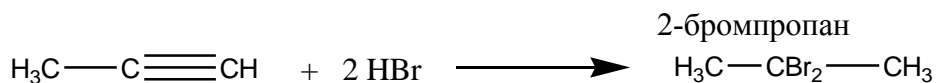
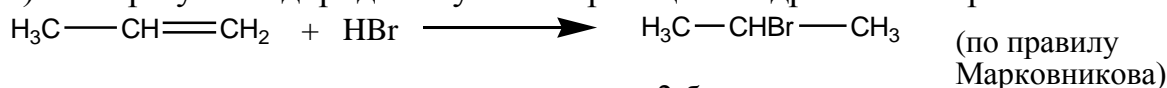


б) Все три углеводорода вступают в реакцию галогенирования с растворами хлора или брома в воде или тетрахлорметане:



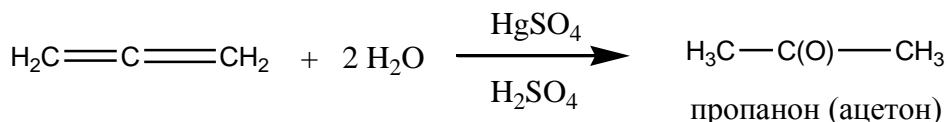
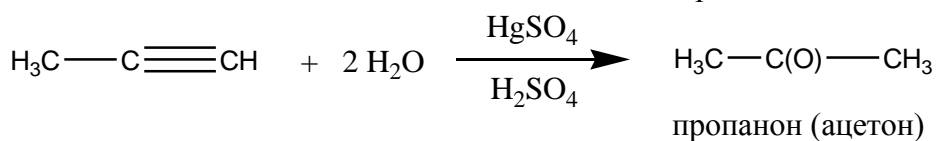
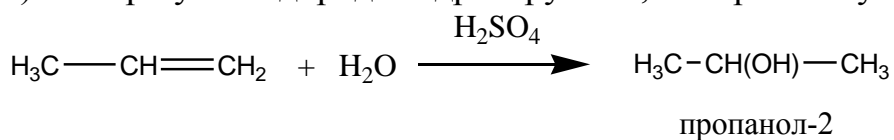
водн. р-р 1,2,2,3-тетрабромпропан

в) Все три углеводорода вступают в реакцию гидрогалогенирования:

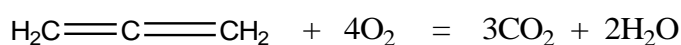
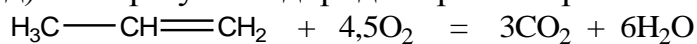


2,2-дибромпропан

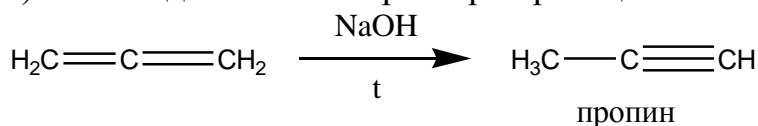
г) Все три углеводорода гидратируются, но в разных условиях:



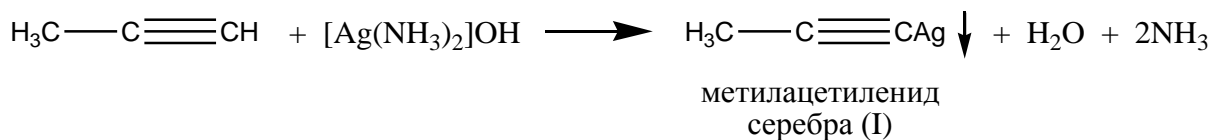
д) Все три углеводорода горят с образованием оксида углерода (IV) и воды:



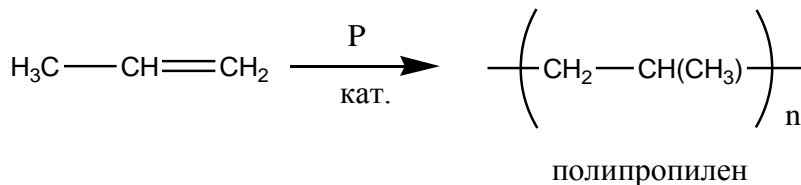
е) Только для аллена характерна реакция изомеризации:



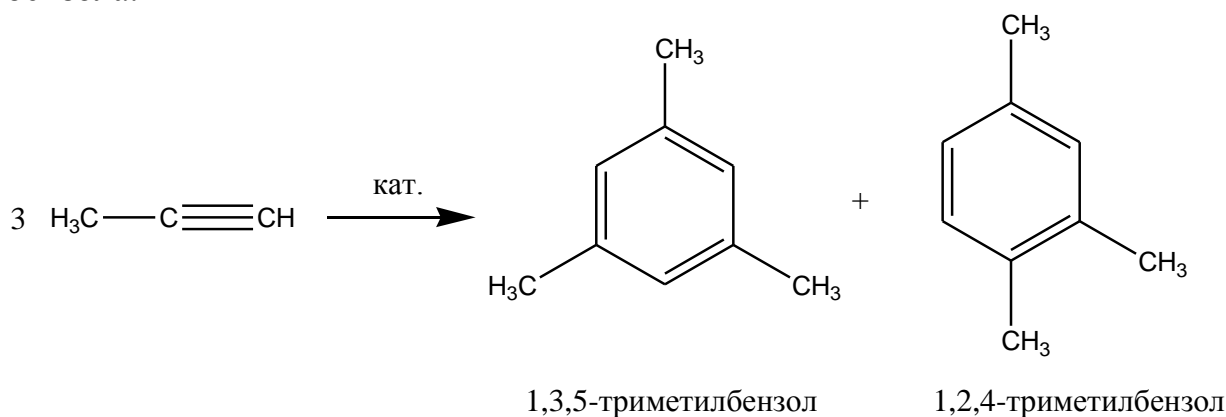
ж) Только пропин – алкин с концевой тройной связью – проявляет слабые кислотные свойства под действием достаточно сильных оснований:



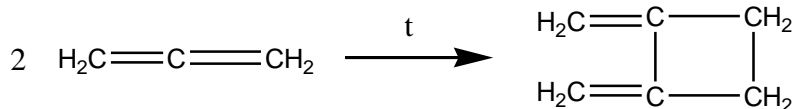
з) Все три углеводорода полимеризуются, но продукты реакции различны:



Полимеризация пропина приводит к образованию полимерных продуктов различного состава в зависимости от условий. Например, пропин в присутствии металлорганических катализаторов превращается в соответствующие производные бензола.



Аллен при нагревании до $\approx 150^\circ\text{C}$ образует димеры, тримеры и тетрамеры с четырехчленным циклом (С.В. Лебедев).



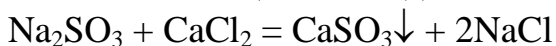
10-4.

При горении газа в кислороде могут образовываться углекислый и сернистый газы, азот, галогеноводороды. Из них щелочью поглощаются все перечисленные газы, кроме азота. Осадок с хлоридом кальция дают только продукты поглощения щелочью углекислого и сернистого газов, а также фтороводорода. Из них подкисленный раствор перманганата обесцвечивает только сернистый газ. Таким образом, один из продуктов горения – сернистый газ.



$$n(\text{SO}_2) = n(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 0,0125 \text{ моль}$$

Данное количество сульфита натрия дает с раствором хлорида кальция такое же количество вещества осадка:



$$m(\text{CaSO}_3) = 0,0125 \cdot 120 = 1,5 \text{ г}$$

Очевидно, осадок помимо сульфита кальция содержит еще одно вещество массой:

$$m = 2,45 - 1,5 = 1,25 \text{ г}$$

Предположим, что это карбонат кальция, тогда его количество составляет 0,0125 моль.

На его образование затрачено 0,0125 моль CO_2

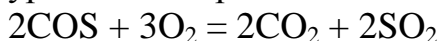
Вариант с фторидом кальция дает 0,016 моль вещества и химического смысла не имеет.

Следовательно, в исходном газе содержится в два раза большее количество углерода и серы (так как раствор разделяли на две равные части).

$n(\text{SO}_2) = 0,025$ моль, $n(\text{CO}_2) = 0,025$ моль.

Таким образом, исходный газ содержит равные количества серы и углерода. Его молярная масса равна 60 г/моль, что соответствует формуле COS.

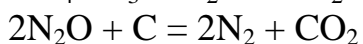
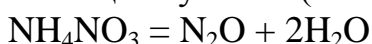
уравнение горения COS:



$n(\text{COS}) = 0,025$ моль, $V = 0,56$ л (условия нормальные)

10-5.

Нагреем пробирки с порошками на пламени спиртовки. 1) Нитрат аммония плавится, а затем расплав начинает разлагаться, выделяя газ. В выделяющемся газе вспыхивает тлеющая лучинка (спичка)



2) Хлорид аммония при нагревании разлагается, не плавясь, а в холодной части пробирки осаждается вновь в виде белого налета. Этот процесс можно трактовать как возгонку:



3) Гидрокарбонат натрия при нагревании разлагается, наблюдается вскипание порошка (выделяется углекислый газ), на стенках пробирки образуются капли воды



4) Сульфат натрия при нагревании не изменяется.

5) Сульфат бария при нагревании не изменяется.

Для того, чтобы отличить сульфат натрия от сульфата бария достаточно налить в остывшую пробирку воды.

Рекомендации к решению

11-1.

А. Эквивалент неизвестного элемента равен $76,5 : 2 = 38,25$. Если элемент трехвалентный, как установил Д.И. Менделеев, то его относительная атомная масса $38,25 \cdot 3 = 114,75$.

Элемент индий In.

Б. Индий — элемент, названный по цвету характерной для него ярко-синей линии в спектре. От «индиго» — ярко-синей краски, с давних пор привозимой в Европу из Индии.

В. Рассеянные элементы, редкие элементы, т.е. не обладающие способностью к концентрированию в земной коре. Они практически не образуют собственных месторождений, добываются попутно при переработке руд других элементов или из нерудного сырья.

Г. Массовая доля индия в соли равна $100 - 10,13 - 56,37 - 9,09 - 18,79 = 5,62\%$. Формулу соли можно записать следующим образом: $In_xH_yC_zP_kO_l$. Тогда

$$x : y : z : k : l = \frac{5,62}{115} : \frac{10,13}{1} : \frac{56,37}{12} : \frac{9,09}{31} : \frac{18,79}{16}$$

$$x : y : z : k : l = 1 : 207 : 96 : 6 : 24$$

Получаем брутто-формулу: $InH_{207}C_{96}P_6O_{24}$.

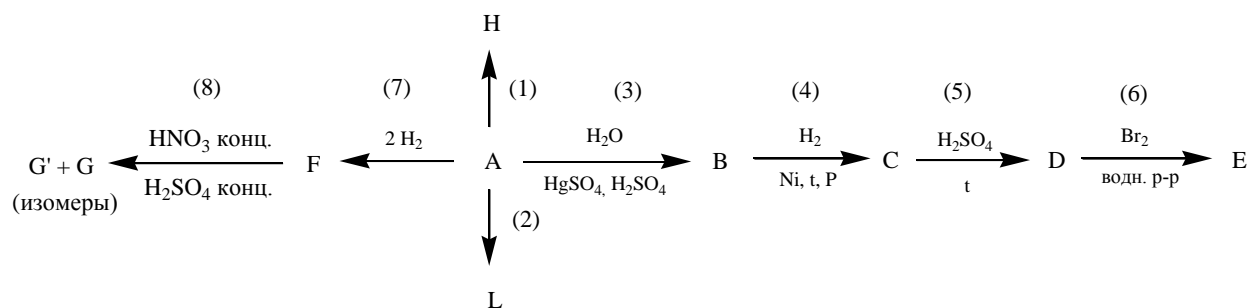
Так как кислота имеет состав $H((C_8H_{17})_2PO_4)_2$, то формулу соли можно переписать следующим образом: $In[H((C_8H_{17})_2PO_4)_2]_3$, т.е. индием замещается половина атомов водорода в димерной молекуле кислоты.

Д. Формула вещества InR , т.к. атомы в равных количествах.

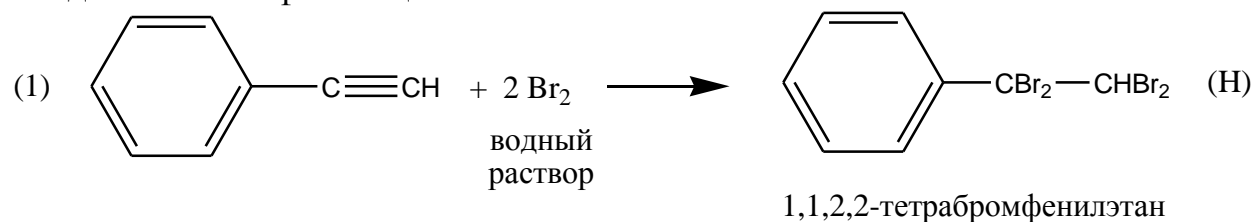
$M(R) = 1,06 \cdot 115 = 122$.

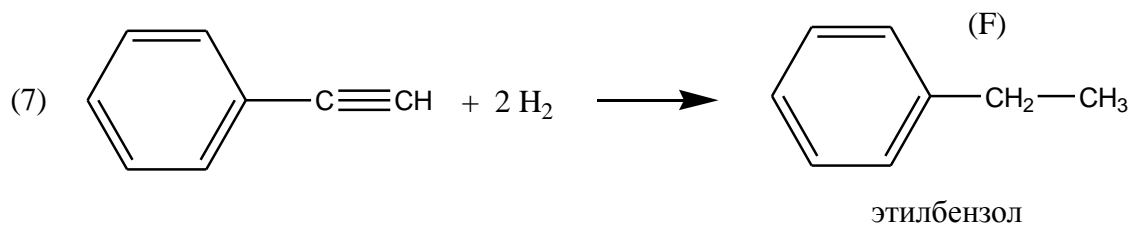
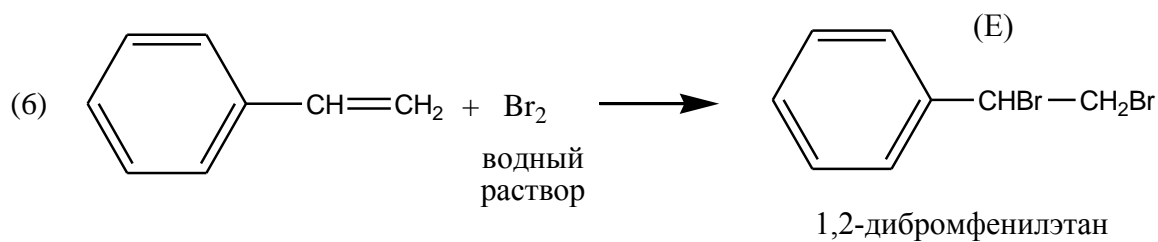
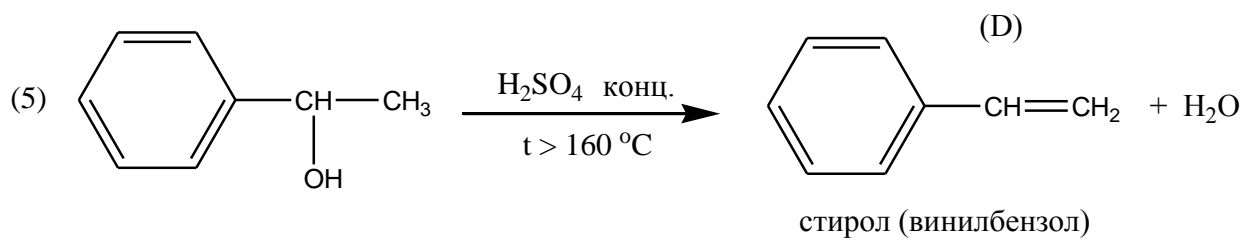
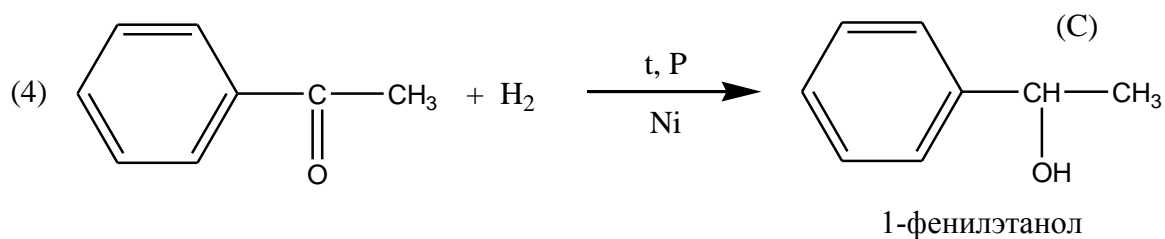
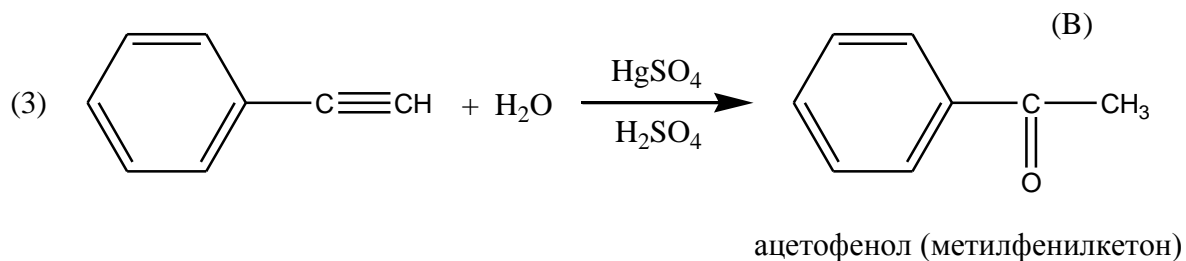
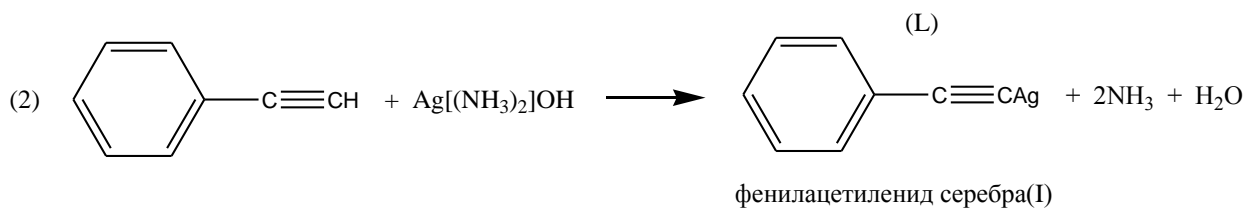
Элемент сурьма, вещество — $InSb$ — антимонид индия.

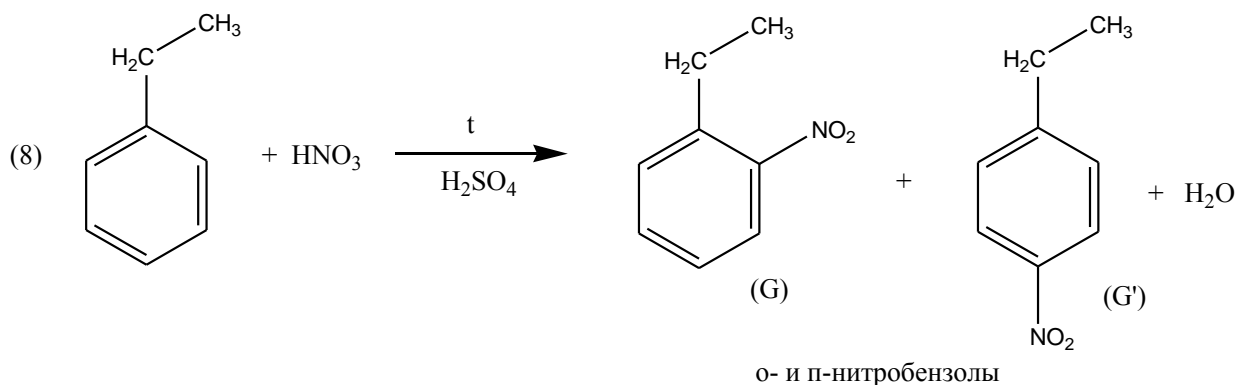
11-2.



Соединение А – фенилацетилен.

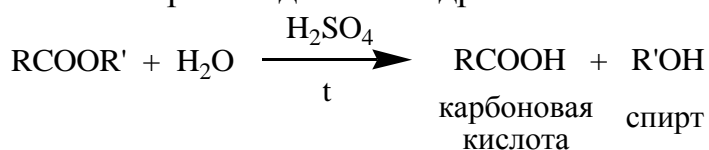






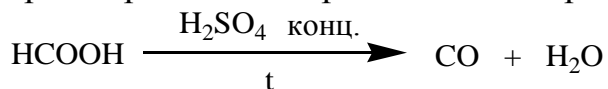
11-3.

При нагревании сложного эфира с концентрированным раствором серной кислоты происходит его гидролиз:



$$\nu(\text{RCOOH}) = \nu(\text{R}'\text{OH})$$

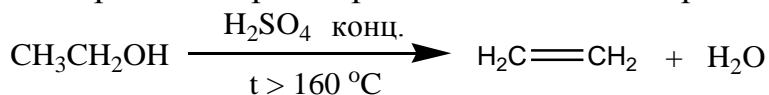
Образование газовой смеси свидетельствует о том, что продукты гидролиза взаимодействуют с серной кислотой при нагревании, превращаясь в газы. Один из компонентов газовой смеси образуется из карбоновой кислоты. Это возможно в том случае, если сложный эфир был образован муравьиной кислотой, которая при нагревании с серной кислотой разлагается с выделением угарного газа:



$$\nu(\text{HCOOH}) = \nu(\text{CO})$$

Угарный газ не взаимодействует с бромной водой. Логично предположить, что второй компонент смеси образуется из спирта.

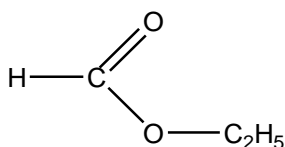
При пропускании газовой смеси через бромную воду ее плотность, согласно условию задачи, не изменилась. Следовательно, молярные массы двух газов одинаковы и равны 28 г/моль ($M(\text{CO}) = 28$ г/моль). Молярную массу 28 г/моль имеет этилен, который образуется в результате внутримолекулярной дегидратации при нагревании этанола с серной кислотой:



$$\nu(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \nu(\text{C}_2\text{H}_4)$$

Количества вещества угарного газа и этилена одинаковы, что следует из приведенных уравнений реакции. Поэтому при пропускании газовой смеси через бромную воду ее объем сократился вдвое.

Эти рассуждения приводят к заключению, что искомым эфир образован муравьиной кислотой и этиловым спиртом:



Ответ: этилформиат.

11-4.

Соединение X имеет простейшую формулу C_4H_6O .

Соединение Y имеет простейшую формулу CH_2O

и истинную формулу $-(CH_2O)_n$.

Состав CH_2O соответствует формальдегиду, который не может образовываться при окислении перманганатом калия. Следовательно, $n > 1$.

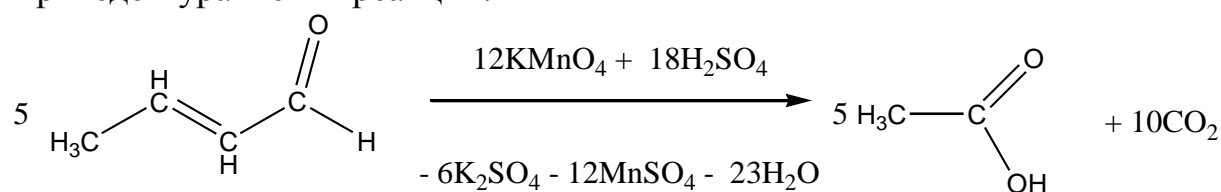
При $n = 2$ получаем $C_2H_4O_2$, что соответствует уксусной кислоте. Ее образование при окислении перманганатом калия возможно.

В таком случае реакция окисления горячим подкисленным раствором перманганата калия происходит с уменьшением углеродного скелета. Это свидетельствует о наличии в соединении кратной связи углерод-углерод, расположенной между вторым и третьим атомами углерода в неразветвленном углеродном скелете: $C-C=C-C$ или $C-C\equiv C-C$.

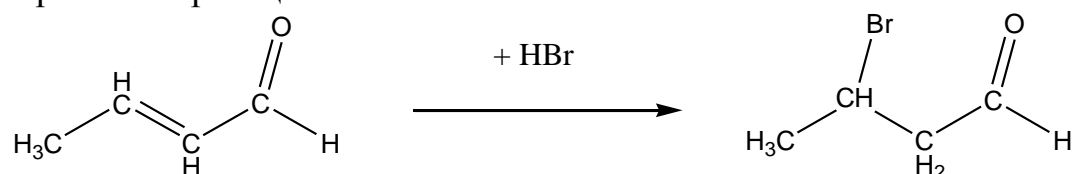
Реакция с аммиачным раствором оксида серебра предполагает наличие в соединении альдегидной группы (либо тройной связи на конце углеродного скелета, что следует исключить, так как мы уже показали, наличие кратной связи по центру). Реакция с бромоводородом также свидетельствует о присутствии кратной связи.

Обратимся к стехиометрии. Состав C_4H_6O соответствует наличию одной двойной связи и одной альдегидной группы, то есть искомое вещество — бутен-2-аль или кротоновый альдегид.

Приведем уравнения реакций.

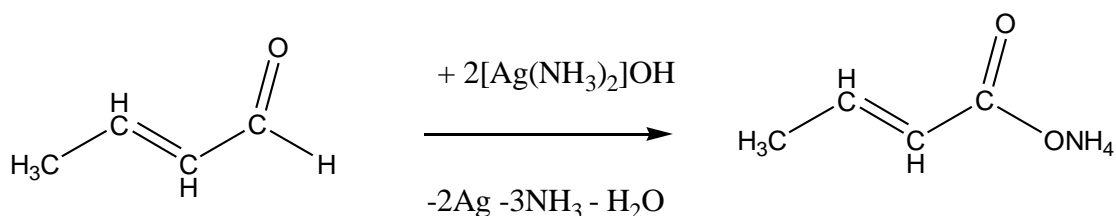


Уравнение реакции с HBr :



Обращаем внимание, что присоединение бромоводорода происходит таким образом, что атом брома оказывается при третьем атоме углерода молекулы альдегида. Это вызвано влиянием акцепторной группировки (альдегидной группы), кратная связь $C=O$ которой сопряжена с двойной связью $C=C$.

Уравнение реакции с аммиачным раствором оксида серебра:



11-5.

А. Анализируя условие задачи, можно предположить следующее.

А — оксид, образующийся при разложении нитрата, вероятнее всего оксид марганца(IV). Именно он входит в состав катодной массы элемента Лекланше.

В — углекислый газ.

$$n(\text{CO}_2) = 0,15 \text{ моль.}$$

Если принять $n(\text{А}) = n(\text{CO}_2) = 0,15$ моль, то $M(\text{А}) = 13,04/0,15 = 86,9$ г/моль
Этот вывод подтверждает предположение о MnO_2 , т.к. $M(\text{MnO}_2) = 87$ г/моль.

Таким образом,

Б — сульфат марганца (MnSO_4 в растворе)

Г — карбонат марганца

Д — нитрат марганца

$M(\Gamma) = 22,64/0,15 = 150,9$ г/моль; $M(\text{MnCO}_3) = 115$ г/моль. Разность составляет 36 г/моль — 2 молекулы воды, поэтому точный состав Г — $\text{MnCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$M(\text{Д}) = 43,06/0,15 = 287$ г/моль; $M[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2] = 179$ г/моль. Разность составляет 108 г/моль — 6 молекул воды, поэтому точный состав Г — $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Б. Уравнения реакций

