

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
им. Н. И. ЛОБАЧЕВСКОГО

---

## ЗАДАЧИ ШКОЛЬНЫХ ОЛИМПИАД ПО ХИМИИ



Нижний Новгород

2002

УДК 547.54

Задачи школьных олимпиад по химии / Сост. А.В.Гущин, Т.И.Старостина, Т.И.Зиновьева, И.А.Гурьев, А.А.Калугин, А.А.Лукутцов, Г.М.Сергеев, А.А.Сибиркин, С.Г.Чеснокова, - Н. Новгород: ННГУ, 2002. - 84 с.

Методическое пособие рекомендуется абитуриентам, поступающим на химический и биологический факультеты ННГУ, а также студентам 1-3 курсов этих факультетов. Пособие включает задачи и их решения по общей, неорганической, аналитической и органической химии, нацелено на обучение школьников, повторение и закрепление студентами-младшекурсниками школьной программы по химии.

Данное методическое пособие составлено членами методической комиссии по химии Всероссийской олимпиады школьников Нижегородской области, осуществлявшими формирование комплектов задач в 1998-2001 гг. к районным, городским и областным этапам - преподавателями химического факультета ННГУ.

Составители - А.В.Гущин, д.х.н., профессор кафедры органической химии, Т.И.Старостина, к.х.н., доцент кафедры органической химии, Т.И.Зиновьева, к.х.н., доцент кафедры органической химии (задачи для 11 классов), И.А.Гурьев, д.х.н., зав. кафедрой аналитической химии, А.А.Калугин, к.х.н., доцент кафедры аналитической химии, А.А.Лукутцов, к.х.н., доцент кафедры аналитической химии, Г.М.Сергеев, к.х.н., доцент кафедры аналитической химии (задачи для 10 классов), С.Г.Чеснокова, старший преподаватель кафедры неорганической химии, А.А.Сибиркин, ассистент кафедры неорганической химии (задачи для 9 классов).

Редактор – д.х.н., профессор Н.Г.Черноруков, декан химического факультета ННГУ.

Нижегородский государственный университет  
им. Н.И.Лобачевского, 2002

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|   |    |
|---|----|
| <b>Часть 1. Районные олимпиады</b> .....  | 4  |
| 1. Всероссийская химическая олимпиада школьников. Районный этап. 10 декабря 1998 г. ....    | 4  |
| 10 класс.....   | 4  |
| 11 класс.....   | 8  |
| 2. Всероссийская химическая олимпиада школьников. Районный этап. 30 ноября 1999 г. ....     | 11 |
| 10 класс.....   | 11 |
| 11 класс.....   | 15 |
| 3. Всероссийская химическая олимпиада школьников. Районный этап. 21 ноября 2000 г. ....     | 18 |
| 10 класс.....   | 18 |
| <b>ЧАСТЬ 2. ГОРОДСКИЕ ОЛИМПИАДЫ</b> .....   | 23 |
| 1. Всероссийская химическая олимпиада школьников. Городской этап. 19 декабря 1998 г. ....   | 23 |
| 10 класс.....   | 23 |
| 11 класс.....   | 27 |
| 2. Всероссийская химическая олимпиада школьников. Городской этап. 27 ноября 1999 г. ....    | 32 |
| 10 класс.....   | 32 |
| 11 класс.....   | 35 |
| <b>Часть 3. Областные олимпиады</b> .....   | 39 |
| 1. Всероссийская химическая олимпиада школьников. Областной этап. 26-27 января 1999 г. .... | 39 |
| 10 класс. Теоретический тур.....  | 39 |
| 10 класс. Экспериментальный тур .....   | 43 |
| 11 класс. Теоретический тур.....  | 45 |
| 11 класс. Экспериментальный тур .....   | 49 |
| 2. Всероссийская химическая олимпиада школьников. Областной этап. 18-19 января 2000 г. .... | 51 |
| 10 класс. Теоретический тур.....  | 51 |
| 10 класс. Экспериментальный тур .....   | 55 |
| 11 класс. Теоретический тур.....  | 56 |
| 11 класс. Экспериментальный тур .....   | 60 |
| 3. Всероссийская химическая олимпиада школьников. Областной этап. 11-12 января 2001 г. .... | 62 |
| 10 класс. Теоретический тур.....  | 62 |
| 10 класс. Экспериментальный тур .....   | 65 |
| 11 класс. Теоретический тур.....  | 66 |
| 11 класс. Экспериментальный тур .....   | 70 |

## Часть 1. Районные олимпиады

### 1. Всероссийская химическая олимпиада школьников. Районный этап.

10 декабря 1998 г.

#### 10 класс

1. Определите строение углеводорода с открытой цепью углеродных атомов, если известно, что при полном сжигании 0.1 моль его образуется 5.4 мл воды и выделяется 8.96 л (н.у.) оксида углерода(IV). При взаимодействии этого углеводорода с эквимольным количеством хлора образуется преимущественно дихлоралкен симметричного строения, у которого атомы хлора находятся на концах цепи. (27 б.)

2. При взаимодействии 1 г смеси меди, алюминия и магния, взятых в виде порошков, с разбавленным раствором HCl выделяются 900 мл (н.у.) водорода. Из такой же массы указанной смеси можно получить 0.125 г оксида меди(II) в индивидуальном состоянии.

Вопросы: 1). Рассчитайте массовую долю (%) каждого компонента смеси.

2). Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно из данной смеси получить оксид меди(II). (24 б.)

3. В пронумерованных пробирках находятся растворы следующих веществ: нитрата цинка, нитрата бария, соляной кислоты, серной кислоты и карбоната натрия. Не используя других реагентов, предложите способ идентификации указанных веществ. Напишите уравнения необходимых химических реакций. (27 б.)

4. Ученик проводил эксперимент по определению скорости химических реакций. В одном сосуде он получил H<sub>2</sub>S, в другом сосуде такого же объема - CO<sub>2</sub>. Через одинаковый промежуток времени он определил массы выделившихся газов: CO<sub>2</sub> - 23 г, H<sub>2</sub>O - 20 г.

Скорость какой реакции выше? Ответ обоснуйте. Напишите уравнения реакций получения указанных газов. (22 б.)

#### Решение задач

##### Задача 1.

Уравнение сгорания углеводорода:



$$v(\text{H}_2\text{O}) = 5.4 / 18 = 0.3 \text{ моль},$$

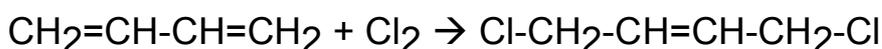
$$v(\text{CO}_2) = 8.96 / 22.4 = 0.4 \text{ моль}.$$

При сжигании 0.1 моль углеводорода получается 0.3 моль  $\text{H}_2\text{O}$  и 0.4 моль  $\text{CO}_2$ , т.е.  $x = 4$ ,  $y = 6$ . Следовательно, формула углеводорода  $\text{C}_4\text{H}_6$ .

Такой формуле удовлетворяют следующие соединения:

$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3$  (бутин-1),  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$  (бутин-2),  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$  (бутадиен-1,3).

Только при действии хлора на бутадиен-1,3 может получиться дихлоралкен симметричного строения, у которого атомы хлора находятся на концах цепи:



### Задача 2.

1. При действии разбавленного раствора  $\text{HCl}$  реагируют лишь  $\text{Mg}$  и  $\text{Al}$ :



Примем содержание магния и алюминия в смеси:  $m(\text{Mg}) = x \text{ г}$ ,  $m(\text{Al}) = y \text{ г}$ .

В этом случае количества этих веществ составят:

$$v(\text{Mg}) = x / 24.3 \text{ моль}, \quad v(\text{Al}) = y / 27 \text{ моль}.$$

Количество вещества водорода будет равняться сумме значений для реакции с магнием и с алюминием:

$$v(\text{H}_2) = v(\text{Mg}) + 1.5 v(\text{Al}) = x / 24.3 + 1.5y / 27 \text{ моль}.$$

Объем выделившегося водорода по условию задачи равняется 0.9 л:

$$V(\text{H}_2) = 22.4(x / 24.3 + 1.5y / 27) = 0.9$$

После сокращения получаем первое уравнение с двумя неизвестными:

$$0.922 x + 1.244 y = 0.9$$

Количество  $\text{CuO}$  ( $M = 79.5 \text{ г/моль}$ ), которое можно получить из смеси, эквивалентно количеству содержащейся в смеси  $\text{Cu}$  ( $M = 63.5 \text{ г/моль}$ ):

$$v(\text{CuO}) = v(\text{Cu}) = \frac{0,125}{79,5} \text{ моль} \quad m(\text{Cu}) = 63,5 \frac{0,125}{79,5} = 0.1 \text{ г}.$$

Таким образом, масса магния и алюминия в 1 г смеси составляет:

$$m(\text{Mg}) + m(\text{Al}) = 1 - 0.1 = 0.9 \text{ г}. \quad x + y = 0.9$$

Решаем систему из двух уравнений:

$$0.922 x + 1.244 y = 0.9$$

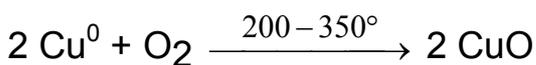
$$x + y = 0.9 \quad \text{Получаем результат: } x = 0.62. \quad y = 0.28.$$

$$m(\text{Mg}) = x = 0.62 \text{ г}, \quad m(\text{Al}) = y = 0.28 \text{ г}, \quad m(\text{Cu}) = 0.1 \text{ г}.$$

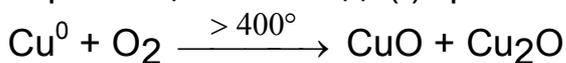
Определяем массовые доли металлов в смеси:

$$\omega(\text{Mg}) = 62 \%, \quad \omega(\text{Al}) = 28 \%, \quad \omega(\text{Cu}) = 10 \%.$$

2. Способ получения CuO из смеси:



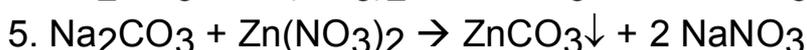
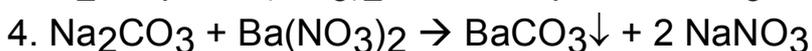
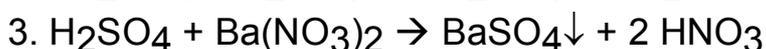
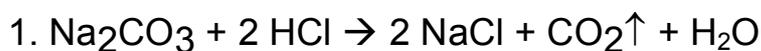
При более высокой температуре образуется смесь оксидов меди(II) черного цвета и меди(I) красного:



### Задача 3.

Ответ: №1 - Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, №2 - Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, №3 - HCl, №4 - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, №5 - Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

|                                      | 1. Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 2. Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 3. HCl | 4. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 5. Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> |
|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------|-----------------------------------|------------------------------------|
| 1. Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |                                      |                                      |        | Осадок                            | Осадок                             |
| 2. Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |                                      |                                      |        |                                   | Осадок                             |
| 3. HCl                               |                                      |                                      |        |                                   | Газ                                |
| 4. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>    | Осадок                               |                                      |        |                                   | Газ                                |
| 5. Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>   | Осадок                               | Осадок                               | Газ    | Газ                               |                                    |



Одновременно с образованием ZnCO<sub>3</sub> идет осаждение продукта его гидролиза - менее растворимого Zn(OH)<sub>2</sub>:



Осадки BaCO<sub>3</sub>, ZnCO<sub>3</sub>, Zn(OH)<sub>2</sub> растворяются в HCl.

### Задача 4.



Скорость химической реакции связывает с концентрацией выделяющихся веществ уравнение:

$$v = \frac{dC}{dt}, \text{ где } C - \text{концентрация, моль/л, } t - \text{время.}$$

По условиям задачи объемы сосудов одинаковы, время реакций одинаковое, следовательно скорости реакций пропорциональны количеству веществ выделившихся  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ .

$$v(\text{CO}_2) = \frac{m}{M} = \frac{23}{44} = 0.52 \text{ моль,}$$

$$v(\text{H}_2\text{S}) = \frac{m}{M} = \frac{20}{34} = 0.59 \text{ моль.}$$

Итак, скорость реакции выделения сероводорода выше.

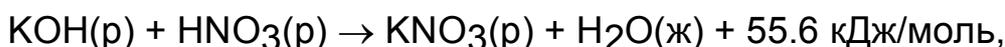
### 11 класс

1. Смесь двух изомеров, один из которых является монокарбоновой кислотой, а другой сложным эфиром, при обработке избытком калия образует 0.672 л (н.у.) газа. Такую же смесь такой же массы обработали избытком раствора щелочи при нагревании. Продукт реакции нагрели с концентрированной серной кислотой, при этом образовалось 0.448 л непредельного углеводорода. Вычислить массовые доли веществ в исходной смеси. (25 б.)

2. К 30 л смеси, состоящей из аргона и этиламина, добавили 20 л бромоводорода, после чего плотность первой смеси по воздуху стала 1.814. Вычислите объемные доли газов в исходной смеси. (25 б.)

3. Получите этиловый эфир бензойной кислоты на основе натриевой соли уксусной кислоты, не используя других органических соединений. Дайте название промежуточно образующимся органическим веществам, укажите условия проведения реакций. (25 б.)

4. Пользуясь термохимическим уравнением

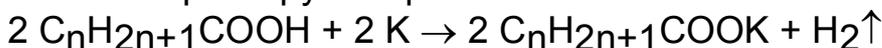


рассчитайте, какое количество теплоты выделится при сливании 22.7 мл 6.20% раствора гидроксида калия (плотность 1.055 г/мл) и 46.3 мл 2.00 М раствора азотной кислоты (плотность 1.065 г/мл). (25 б.)

### Решение задач

#### Задача 1.

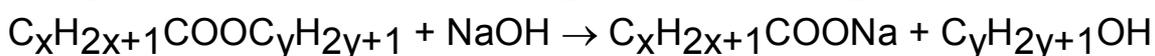
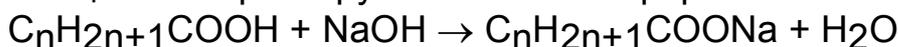
С калием реагирует карбоновая кислота:



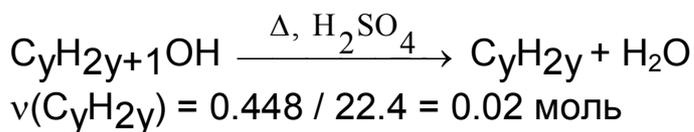
$$v(\text{H}_2) = 0.672 / 22.4 = 0.03 \text{ моль}$$

$$v(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}) = 2 v(\text{H}_2) = 0.06 \text{ моль}$$

Со щелочью реагируют кислота и эфир:



Непредельный углеводород получается из спирта при нагревании с конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :



Так как сложный эфир и кислота являются изомерами, то их молярные доли равны массовым:

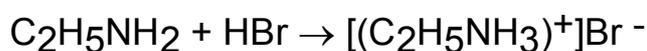
$$\omega(\text{эфира}) = \frac{0,02}{0,02 + 0,06} = 0.25 \text{ или } 25 \%,$$

$$\omega(\text{кислоты}) = 1 - 0.25 = 0.75 \text{ или } 75 \%.$$

### Задача 2.

Пусть в исходной смеси содержалось  $x$  л аргона и  $y$  л этиламина. Тогда  $x + y = 30$  л.

Этиламин реагирует с  $HBr$  с образованием твердой соли бромида этиламмония:



Средняя молярная масса полученной газовой смеси равна  $1.814 / 29 = 52.6$  г/моль. Следовательно, в газовой смеси остались аргон ( $M = 40$ ) и  $HBr$  ( $M = 81$ ). Если бы остались аргон и этиламин ( $M = 45$ ), то выполнялось бы:  $40 < M_{ср.} < 45$ .

Итак,  $y$  литров  $HBr$  прореагировало с амином, осталось  $20 - y$  литров аргона. Решив систему из двух уравнений:

$$M_{ср.} = \frac{40x + 81(20 - y)}{x + (20 - y)} = 52.6$$

$$x + y = 30 \quad \text{находим: } x = 18 \text{ л, } y = 12 \text{ л.}$$

Объемные доли газов равны:

$$\omega(\text{Ar}) = 18 / 30 = 0.6 \text{ или } 60\%,$$

$$\omega(\text{амин}) = 12 / 30 = 0.4 \text{ или } 40\%.$$

### Задача 3.

- $CH_3COONa + NaOH \xrightarrow{\Delta} Na_2CO_3 + CH_4$  (метан)
- $2 CH_4 \xrightarrow{1500^\circ} 3 H_2 + C_2H_2$  (ацетилен)
- $3 C_2H_2 \xrightarrow{C, \Delta} C_6H_6$  (бензол)
- $CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} HCl + CH_3Cl$  (хлорметан)
- $C_6H_6 + CH_3Cl \xrightarrow{AlCl_3} HCl + C_6H_5CH_3$  (толуол)
- $C_6H_5CH_3 \xrightarrow{KMnO_4, \Delta} C_6H_5COOH$  (бензойная кислота)
- $C_2H_2 + H_2O \xrightarrow{Hg^{2+}} CH_3C(O)H$  (уксусный альдегид)
- $CH_3C(O)H + H_2 \xrightarrow{Ni} C_2H_5OH$  (этанол)



Задача 4.

Количество вещества гидроксида калия и азотной кислоты в растворах:

$$\nu(\text{KOH}) = \frac{\omega \rho V}{M} = \frac{0,062 \cdot 1,055 \text{ г/мл} \cdot 22,7 \text{ мл}}{56 \text{ г/моль}} = 0,0265 \text{ моль.}$$

$$\nu(\text{HNO}_3) = C_M V = 2,00 \text{ моль/л} \cdot 0,0463 \text{ л} = 0,0926 \text{ моль.}$$

Поскольку  $\nu(\text{KOH}) < \nu(\text{HNO}_3)$ , а коэффициенты при этих веществах в уравнении реакции одинаковы и равны единице, то гидроксид калия находится в недостатке, и его количество определит тепловой эффект реакции, который составит:

$$Q = 55,6 \text{ кДж/моль} \cdot 0,0265 \text{ моль} = 1,47 \text{ кДж.}$$

Ответ: выделится 1,47 кДж теплоты.

## **2. Всероссийская химическая олимпиада школьников. Районный этап**

**30 ноября 1999 г.**

### **10 класс**

1. В 8 пронумерованных пробирках находятся разбавленные водные растворы соединений: нитрата свинца, нитрата никеля, сульфата меди, сульфата железа(III), сульфата натрия, карбоната натрия, едкого натра и аммиака. Расставьте их в нужном порядке, если известно:

Раствор 3 образует осадки с растворами 1,2,4,6,7,8, растворимые в избытке 1. Раствор 6 дает осадки с растворами 1,2,3,7 которые нерастворимы в избытке соответствующих реактивов 1,2,3,7.

Растворы 1,2,7 изменяют окраску метилоранжа. Осадки, выделившиеся при сливании растворов 4 и 5 с растворами 1,2,7, растворимы в избытке 2. Ваши рассуждения подтвердите формулами выпадающих осадков и уравнениями реакций их растворения. (23 б.)

2. В герметично закрытом стеклянном сосуде емкостью 2150 мл с внутренней перегородкой отдельно находятся 50 мл раствора сульфата железа(II) и 100 мл раствора NaOH при нормальных условиях. Перегородку удалили, и указанные вещества полностью прореагировали. Через некоторое время отмечено падение давления до 0.9 атм. при той же температуре. Напишите уравнения химических реакций. Рассчитайте молярные концентрации растворов исходных веществ перед смешиванием. (25 б.)

3. Сколько граммов нитрата свинца вступило в реакцию разложения, если известно, что газообразные продукты полностью прореагировали с раствором едкого натра, а на реакцию с полученными при этом продуктами израсходовано 25 мл 0.02 М раствора перманганата калия в сернокислой среде. (24 б.)

4. Ненасыщенный сопряженный углеводород А при обработке избытком раствора оксида металла 2-й группы в водном растворе серной кислоты образует органический продукт, плотность паров которого по воздуху составляет 3.31, что на 18.75% выше плотности паров А.

При действии на А избытка аммиачного раствора оксида металла 1-й группы получается нерастворимое соединение с содержанием углерода 39.13%, что в 2.37 раза ниже, чем в исходном А.

При пропускании паров А с избытком водорода над нагретым оксидом металла 3-й группы выделен углеводород с наименьшим октановым числом.

Приведите структурную формулу и название углеводорода А, дайте мотивированное объяснение. Запишите уравнения указанных реакций и условия протекания. (28 б.)

### Решение задач

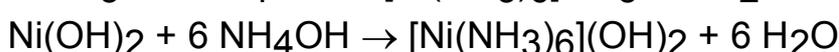
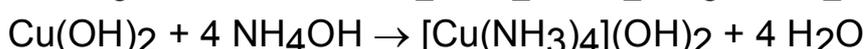
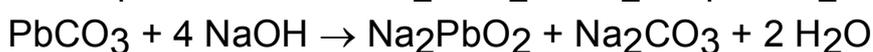
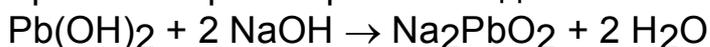
#### Задача 1.

Номера пробирок: 1- NaOH, 2 - NH<sub>4</sub>OH, 3 - Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 4 - CuSO<sub>4</sub>, 5 - Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 6 - Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 7- Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 8 - Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

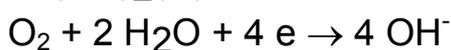
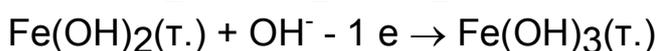
Выпадающие осадки: Pb(OH)<sub>2</sub>, PbSO<sub>4</sub>, PbCO<sub>3</sub>, Fe(OH)<sub>3</sub>, Cu(OH)<sub>2</sub>, Ni(OH)<sub>2</sub>, NiCO<sub>3</sub>. Карбонат железа при гидролизе не образуется.

Запись осаждения CuCO<sub>3</sub> за ошибку не считать в связи с разночтением в таблицах растворимости.

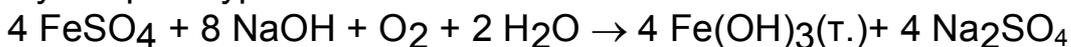
Уравнения растворения осадков:



#### Задача 2.



Суммарное уравнение:



Определим объем прореагировавшего O<sub>2</sub>:

$$V(\text{O}_2) = (2.150 - 0.05 - 0.10) \cdot (1 - 0.9) = 0.2 \text{ л}$$

$$v(\text{O}_2) = 0.2 \text{ л} / 22.4 \text{ л моль}^{-1} = 0.0089 \text{ моль}$$

$$v(\text{FeSO}_4) = 4 v(\text{O}_2) = 0.0356 \text{ моль}$$

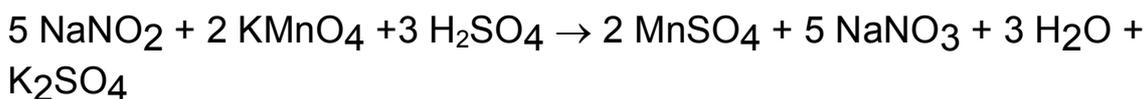
$$C(\text{FeSO}_4) = v(\text{FeSO}_4) / 0.05 \text{ л} = \underline{0.712 \text{ моль/л}}$$

$$v(\text{NaOH}) = 2 v(\text{FeSO}_4) = 0.0712 \text{ моль}$$

$$C(\text{NaOH}) = v(\text{NaOH}) / 0.10 \text{ л} = \underline{0.712 \text{ моль/л.}}$$

#### Задача 3.





$$v(\text{KMnO}_4) = 0.025 \text{ л} \cdot 0.02 \text{ моль л}^{-1} = 0.0005 \text{ моль}$$

$$v(\text{NaNO}_2) = 2.5 v(\text{KMnO}_4) = 0.00125 \text{ моль}$$

$$v(\text{NO}_2) = 2 v(\text{NaNO}_2) = 0.0025 \text{ моль}$$

$$v[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2] = 0.5 v(\text{NO}_2) = 0.00125 \text{ моль}$$

$$m[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2] = 331.2 \cdot 0.00125 = \underline{0.414 \text{ г}}$$

#### Задача 4.

Плотность паров  $D_{\text{возд.}}(A) = (3.31 - 3.31 \cdot 0.1875) = 2.69$ .

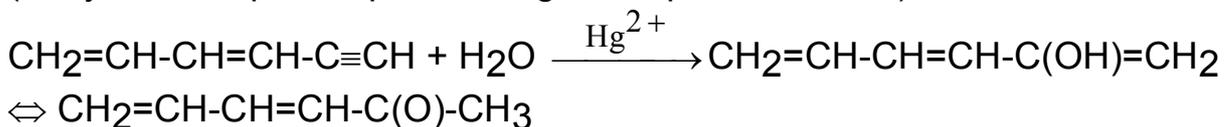
$M(A) = 2.69 \cdot 29 \cong 78$ . Следовательно, эмпирическая формула  $\text{C}_6\text{H}_6$ .

Возможны следующие структуры сопряженного ненасыщенного углеводорода А:



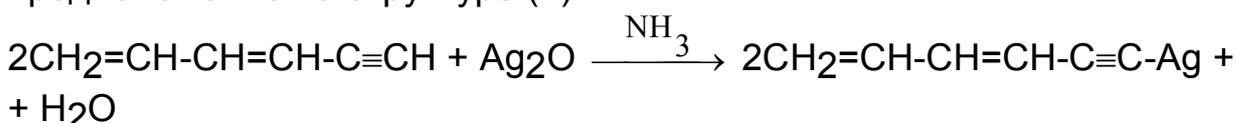
Находим  $M$  продукта, получающегося при действии раствора серной кислоты:

$M = 3.31 \cdot 29 = 96$ . Она отличается от  $M(A)$  на 18 единиц, что соответствует молекуле воды. По-видимому, идет присоединение молекулы воды по тройной связи в присутствии сульфата ртути (полученного растворением  $\text{HgO}$  в серной кислоте).



Альтернативные структуры (2), (4), не подходят, так как присоединили бы 2 молекулы воды по двум  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  связям и молярная масса при этом возрастала бы на 36, а не на 18 единиц. Бензол (6) не реагировал бы вовсе в данных условиях.

Далее предполагаем следующую характерную реакцию алкинов. В присутствии оксида серебра идет замещение атома водорода при тройной связи на серебро. При этом сильно увеличится  $M$  продукта и снизится массовая доля углерода в веществе. Проверяем это предположение на структуре (1).



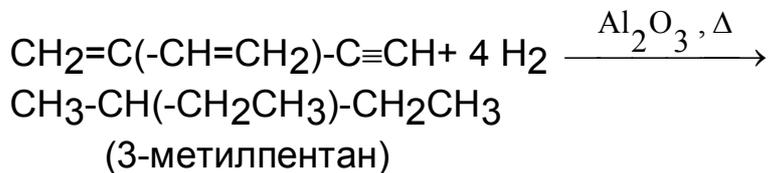
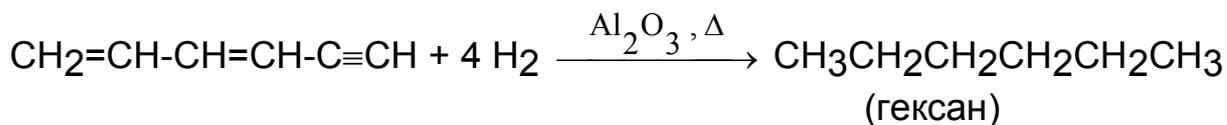
$$\omega(\text{C}) = 72 \cdot 100\% / 78 = 92.3\%$$

$$\omega(\text{C}) = 72 \cdot 100\% / 184.9 = 38.9\%$$

$92.3 / 38.9 = 2.37$ , значит условия задачи выполняются.

Тот же результат получится и со структурой (3). Структура (5) не содержит концевой тройной связи и не реагировала бы с  $\text{Ag}_2\text{O}$ .

При пропускании паров А с избытком водорода можно ожидать гидрирование всех кратных связей. Процесс осуществляется в присутствии  $\text{Al}_2\text{O}_3$  как одного из характерных катализаторов.



Меньшим октановым числом обладает неразветвленный гексан, следовательно углеводород А - это гексадиен-1,3-ин-5



## 11 класс

1. Имеется смесь изомерных кислородсодержащих органических соединений (содержание кислорода 21.62%, плотность паров по азоту 2.64). Пары одного из изомеров пропустили через нагретую трубку с оксидом меди(II) (оксид покраснел) и далее поглотили аммиачным раствором оксида серебра, при этом из раствора выпал осадок. То же самое проделали с каждым из изомеров. Те, которые не изменили цвет оксида меди(II), были обработаны при нагревании концентрированной  $H_2SO_4$ .

О смеси каких изомеров шла речь? Запишите их структурные формулы, дайте названия и приведите уравнения всех названных реакций. (26 б.)

2. После упаривания смеси, состоящей из 62.5 мл водного раствора едкого натра с концентрацией 6 моль/л и 16.5 г 20%-ного раствора пропанола-1 в этилацетате получили сухой остаток, который затем прокалили. Определите содержание веществ (%) в остатке после прокаливания. (28 б.)

3. При синтезе из элементов аммиака давление в реакторе упало на 10%. Рассчитайте выход аммиака и его объемную долю в смеси после реакции, если исходные реагенты взяты в необходимом стехиометрическом соотношении. (22 б.)

4. Рассчитайте массовую долю (%)  $MnO_2$  в руде, если известно, что при взаимодействии 0.3710 г руды с избытком йодида калия в кислой среде выделяется йод, на титрование которого расходуется 24.41 мл 0.2217 М раствора тиосульфата натрия. (24 б.)

### Решение задач

#### Задача 1.

$M(\text{орг. соедин.}) = 2.64 \cdot 28 = 73.92 \cong 74$ .

В состав 1 моль соединения входит кислород,  $m(O) = 74 \cdot 0.2162 = 15.99 \cong 16$ . Т.е. 1 атом.

Формула соединения  $C_4H_{10}O$ .

Так как соединение взаимодействует с  $CuO$  и далее с  $Ag_2O$ , то это спирт:

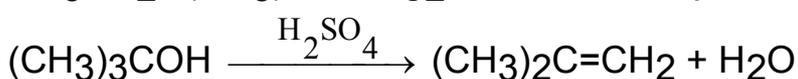
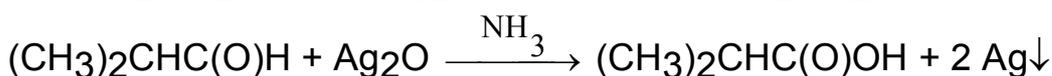
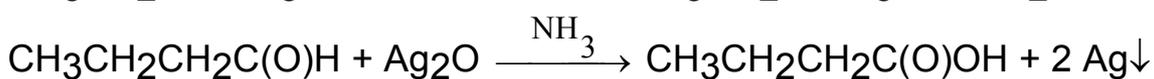
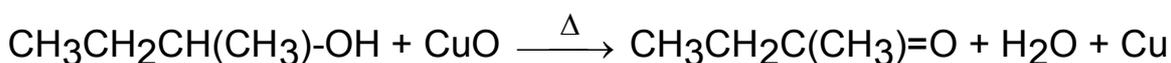
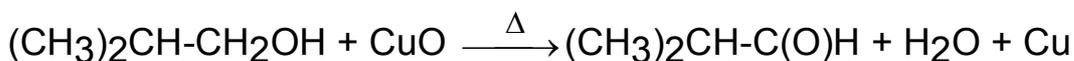
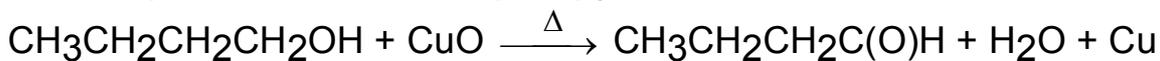
$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$  (бутанол-1, н-бутиловый спирт),

$(CH_3)_2CH-CH_2OH$  (2-метилпропанол-2, изобутиловый спирт),

$CH_3CH_2CH(CH_3)-OH$  (бутанол-2, втор.-бутиловый спирт),

$(CH_3)_3C-OH$  (2-метилпропанол-2, трет.-бутиловый спирт).

Окислению оксидом меди(II) подвергаются первичные спирты до альдегидов, которые дают реакцию серебряного зеркала. Вторичные окисляются до кетонов. Третичные не окисляются, а при действии конц. серной кислоты дегидратируются.



Возможные простые эфиры  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  (диэтиловый, метилпропиловый, метилизопропиловый) не реагируют с  $\text{CuO}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ . С серной кислотой не реагируют, могут лишь образовывать донорно-акцепторные комплексы.

### Задача 2.

При нагревании (упаривании) сложного эфира (этилацетата) со щелочью происходит щелочной гидролиз эфира:



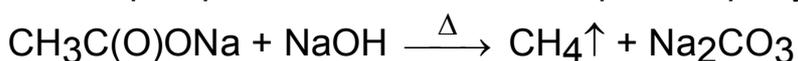
Рассчитаем количества реагирующих веществ:

$$\nu(\text{эфира}) = \frac{16,5 \cdot 0,8}{88} = 0.15 \text{ моль}, \quad \nu(\text{NaOH}) = 0.0625 \cdot 6 = 0.375$$

моль.

Из уравнения реакции видно, что в твердом остатке находятся 0.15 моль ацетата натрия и  $(0.375 - 0.15) = 0.225$  моль  $\text{NaOH}$ .

При прокаливании этого твердого продукта проходит реакция:



Остаток от прокалывания содержит 0.15 моль  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $(0.225 - 0.15) = 0.075$  моль  $\text{NaOH}$ .

Определяем массы веществ в остатке:

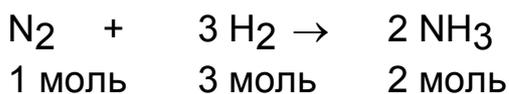
$$m(\text{NaOH}) = 0.075 \cdot 40 = 3 \text{ г}, \quad m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0.15 \cdot 106 = 15.9 \text{ г},$$

Общая масса осадка  $(3 + 15.9) = 18.9 \text{ г}$ .

Массовые доли компонентов:

$$\omega(\text{NaOH}) = \frac{3 \cdot 100\%}{18,9} = 15.9\%, \quad \omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{15,9 \cdot 100\%}{18,9} = 84.1\%.$$

### Задача 3.



Пусть прореагировало  $x$  моль  $\text{N}_2$ , следовательно потребовалось  $3x$  моль  $\text{H}_2$  и выделилось  $2x$  моль  $\text{NH}_3$ .

Состав смеси до реакции: 1 моль  $\text{N}_2$  + 3 моль  $\text{H}_2$  = 4 моль.

Состав смеси после реакции:  $(1-x) \text{N}_2$  +  $(3-3x) \text{H}_2$  +  $(2x) \text{NH}_3$  =  $(4 - 2x)$  моль.

Согласно уравнению Менделеева-Клапейрона  $PV = nRT$

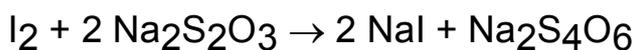
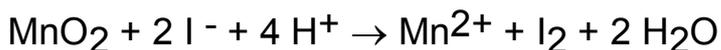
$$\frac{P_1 V_1}{P_2 V_2} = \frac{n_1 R T_1}{n_2 R T_2}; \frac{P_1}{P_2} = \frac{1}{0,9} = \frac{n_1}{n_2} = \frac{4}{4-2x}; x = 0.2$$

$\nu(\text{N}_2 \text{ прореагировавшего}) = 0.2$  моль,

$\nu(\text{NH}_3 \text{ образ.}) = 0.4$  моль, или  $0.4 \cdot 100\% / 2 = 20\%$

$$\omega(\text{NH}_3) = \frac{2x \cdot 100\%}{4 - 2x} = \frac{0,4}{3,6} 100\% = 11.1\%$$

### Задача 4.



Из уравнений видно, что  $\nu(\text{MnO}_2) = \nu(\text{I}_2) = 0.5\nu(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$

$$\nu(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.02441 \text{ л} \cdot 0.2217 \text{ моль л}^{-1} = 0.005412 \text{ моль}$$

$$\nu(\text{MnO}_2) = 0.5 \nu(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.002706 \text{ моль}$$

$$m(\text{MnO}_2) = 0.002706 \text{ моль} \cdot 86.94 \text{ г моль}^{-1} = 0.2353 \text{ г}$$

$$\omega(\text{MnO}_2) = 0.2353 \text{ г} \cdot 100\% / 0.3710 \text{ г} = 63.41\%.$$

**3. Всероссийская химическая олимпиада школьников. Районный этап**  
**21 ноября 2000 г.**

**10 класс**

1. В 8 пронумерованных пробирках налиты растворы следующих соединений: азотной, соляной, серной кислот, гидроксида аммония, хлоридов меди и бария, сульфата меди и нитрата серебра.

Расставьте их в необходимом порядке, если известно:

- раствор 1 образует осадки с 3 и 5, а при больших концентрациях с 4;
- осадки, образующиеся при сливании раствора 1 с растворами 4 и 5, растворимы в избытке 5. Кроме того, осадок 1 с 5 растворим в 6, 7, 8;
- раствор 2 образует осадки с 4 и 5, растворимые в избытке 5. Кроме того, осадок 2 с 5 растворим в 6, 7, 8;
- раствор 3 образует осадки с 1, 4 и 8. Осадок 3 с 4 растворим в 5;
- раствор 4 образует осадки с 2, 5, 7, а при больших концентрациях с 1 и 8. Все они растворимы в избытке 5.

Ваши рассуждения подтвердите молекулярными или сокращенными ионными уравнениями реакций. (26 б.)

2. В результате реакции фосфата кальция с магнием при нагревании образуются два вещества, одно из которых взаимодействует с водой, при этом выделяется бесцветный ядовитый газ, обладающий чесночным запахом. Последний окисляют кислородом воздуха.

Напишите уравнения всех указанных химических процессов, назовите их продукты.

Рассчитайте объем воздуха (н.у.), необходимый для окисления газа, если в первой из указанных реакций было использовано 2.4 г магния. (24 б.)

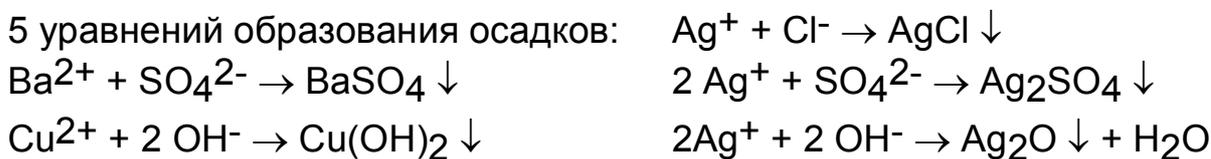
3. 13.6 г образца фосфора провзаимодействовало с азотной кислотой. При этом произошло выделение одинаковых объемов сначала бурого, затем бесцветного газов. По окончании реакции к полученному водному раствору добавили избыток нитрата серебра и получили 166.4 г осадка ярко-желтого цвета. Какова массовая доля фосфора во взятом образце? Запишите уравнения приведенных реакций. (20 б.)

4. Соединение имеет молекулярную формулу  $C_8H_{12}$ . При гидрировании 1 моль его поглощалось 2 моль водорода. Как получающееся при гидрировании вещество  $C_8H_{16}$ , так и исходное соединение при нагревании с палладием дают в качестве продукта орто-ксилол. Запишите уравнения указанных реакций и структурные формулы веществ. (30 б.)

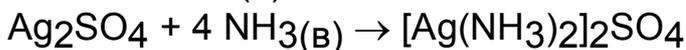
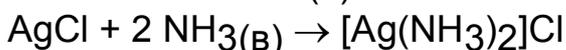
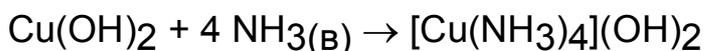
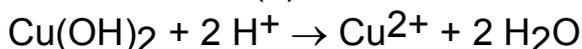
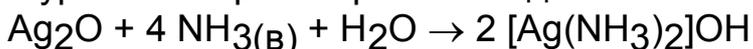
## Решение задач

### Задача 1.

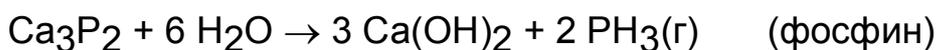
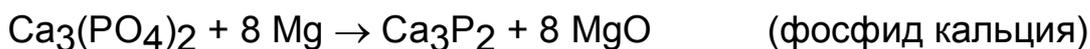
№1 – CuSO<sub>4</sub>, №2 - CuCl<sub>2</sub>, №3 - BaCl<sub>2</sub>, №4 - AgNO<sub>3</sub>, №5 - NH<sub>4</sub>OH, №6 - HNO<sub>3</sub>, №7 - HCl, №8 - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



5 уравнений растворения осадков:



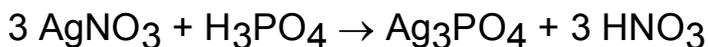
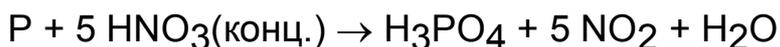
### Задача 2.



$$\nu(\text{Mg}) = 0.1 \text{ моль.} \quad \nu(\text{O}_2) = 0.05 \text{ моль.} \quad V(\text{O}_2) = 1.12 \text{ л.}$$

$$V(\text{воздуха, содержащего 21\% кислорода}) = 5.3 \text{ л.}$$

### Задача 3.



Так как объемы газообразных продуктов одинаковы, то

$$\nu(\text{P}) = \nu(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = 0.4 \text{ моль.}$$

$$m(\text{P}) = 12.4 \text{ г} \quad \omega(\text{P}) = 12.4 \cdot 100 / 13.6 = 91.2\%$$

### Задача 4.

Шесть возможных изомеров: а) 1,2-диметилциклогексадиен-1,3;  
б) 1,2-диметилциклогексадиен-1,4; в) 2,3-диметилциклогексадиен-1,3;  
г) 2,3-диметилциклогексадиен-1,4; д) 1,6-диметилциклогексадиен-1,3;  
е) 5,6-диметилциклогексадиен-1,3.



## 11 класс

1. 6.8 г порошка черенковой серы полностью прореагировало с 56 мл азотной кислоты. При этом произошло выделение 17.92 л (н.у.) сначала бурого, затем бесцветного газов с объемным соотношением их 3 : 1 соответственно. Определить массовую долю серы в образце и молярную концентрацию исходной азотной кислоты. Сколько г баритовой воды необходимо взять для нейтрализации образовавшегося после реакции раствора? Растворимость соответствующего твердого реактива для приготовления баритовой воды при 20 °С составляет 3.89 г на 100 г воды. Запишите уравнения всех упомянутых реакций (23 б.)

2. Соединение А ( $C_8H_{14}O_2$ ) при нагревании с водой образует два соединения: В ( $C_4H_{10}O$ ) и С ( $C_4H_6O_2$ ). Соединение В в водном растворе имеет нейтральную реакцию, устойчиво к окислению, но дегидратируется при легком нагревании с концентрированной серной кислотой. Соединение С имеет кислую реакцию и не содержит в молекуле концевых метильных групп. Соединение С не вступает в реакцию с озоном. Запишите структурные формулы указанных соединений и назовите их. (18 б.)

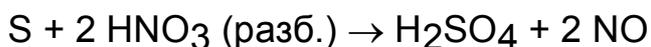
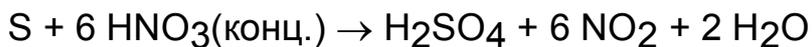
3. После сжигания равных количеств неизвестного углеводорода и бензола в необходимом количестве кислорода установлено, что объемы продуктов сгорания каждого из указанных веществ при 300°С относятся как 1.666 : 1. Неизвестный углеводород не обесцвечивает бромную воду и реагирует с концентрированной  $HNO_3$  в присутствии концентрированной  $H_2SO_4$ . При окислении его концентрированным раствором перманганата калия образуется кислота следующего состава: 68.83% С, 4.94% Н, 26.23% О. Приведите формулы и названия возможных изомеров неизвестного углеводорода. Составьте уравнения указанных реакций. (26 б.)

4. Пары метанола подвергли каталитическому окислению до альдегида в присутствии стехиометрического количества кислорода. До реакции смесь занимала объем 3 л при 200 °С и давлении 800 мм рт. ст., а после реакции ее объем при 150 °С и давлении 740 мм рт. ст. оказался равным 3.48 л. Вычислите объемную долю (%) альдегида в смеси после окисления.

Каким образом можно вычислить  $\Delta H^\circ$  указанной выше реакции окисления метанола (газ) до альдегида (газ), если известны значения  $\Delta H^\circ$  гидрирования альдегида (газ) до метанола (газ) и  $\Delta H^\circ$  образования воды (газ), равные соответственно (-85 кДж/моль) и (-242 кДж/моль). (33 б.)

## Решение задач

### Задача 1.



$$v(\text{NO}_2 + \text{NO}) = 17.92 / 22.4 = 0.8 \text{ моль.}$$

Объемы газообразных продуктов по условию относятся как 3 : 1, следовательно  $v(\text{NO}_2) = 0.6$  моль,  $v(\text{NO}) = 0.2$  моль.

$$v(\text{S}) = 0.2 \text{ моль.} \quad m(\text{S}) = 6.4 \text{ г} \quad \omega(\text{S}) = 6.4 \cdot 100 / 6.8 = \underline{94.12\%}$$

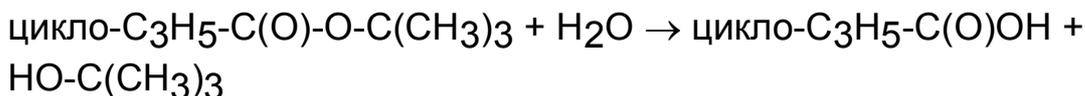
$$v(\text{HNO}_3) = v(\text{NO}_2 + \text{NO}) = 0.8 \text{ моль.} \quad C(\text{HNO}_3) = 0.8 / 0.056 = \underline{14.3 \text{ M}}$$

$$v(\text{Ba}(\text{OH})_2) = v(\text{H}_2\text{SO}_4) = v(\text{S}) = 0.2 \text{ моль.}$$

$$m(\text{Ba}(\text{OH})_2 \text{ твердого}) = 0.2 \cdot 171.35 = 34.27 \text{ г.}$$

$$m(\text{Ba}(\text{OH})_2 \text{ раствора}) = 34.27 \cdot 103.89 / 3.89 = \underline{915.25 \text{ г}}$$

### Задача 2.



А - трет-бутиловый эфир циклопропанкарбоновой кислоты

Б - трет-бутиловый спирт (или 2-метилпропанол-2)

В - циклопропанкарбоновая кислота (или карбоксициклопропан)



Продукт - 2-метилпропен).

### Задача 3.

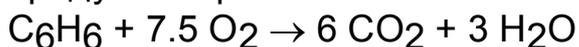
Пусть формула продукта окисления  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ .

$$x : y : z = 68.23 / 12 : 4.94 / 1 : 26.23 / 16 = 5.73 : 4.94 : 1.64 = 3.5 : 3 : 1 = 7 : 6 : 2.$$

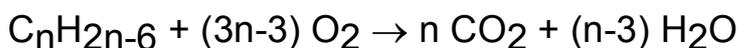
Формула продукта  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ . Это бензойная кислота.

Из данных по свойствам следует, что неизвестный углеводород - монозамещенный гомолог бензола  $\text{C}_6\text{H}_5\text{R}$ .

При сгорании 1 моль бензола образуется 9 моль газообразных продуктов при 300 °С.



При сгорании 1 моль неизвестного гомолога бензола образуется  $9 \cdot 1.666 = 15$  моль газообразных продуктов. Пусть формула его  $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$

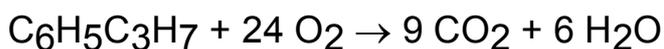


$$n + (n-3) = 15 \quad 2n - 3 = 15 \quad 2n = 18 \quad n = 9$$

Состав углеводорода  $\text{C}_9\text{H}_{12}$ . Формула его  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_7$ . Возможны 2

иомера: пропилбензол  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  и изопропилбензол

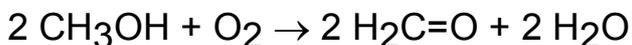




Нитрование в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в орто- и пара- положения кольца:



#### Задача 4.



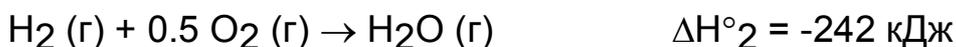
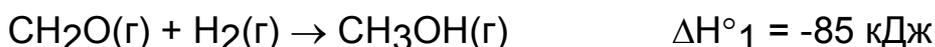
Стехиометрическая смесь должна содержать 2 л паров метанола и 1 л кислорода (при 200 °С и 800 мм. рт. ст.). При количественном протекании реакции объем продуктов возрос бы до 4 л. Реально объем газообразных продуктов и непрореагировавших исходных веществ в пересчете на начальные условия составляет:

$$V_1 = (V_2 \cdot P_2 \cdot T_1) / (P_1 \cdot T_2) = (3.48 \cdot 740 \cdot 473) / (800 \cdot 423) = 3.6 \text{ л}$$

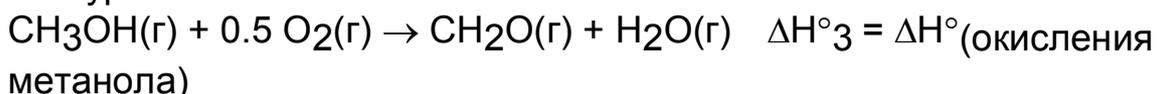
Пусть  $x$  – объем прореагировавшего  $\text{O}_2$ , тогда  $(1-x)$  – объем оставшегося  $\text{O}_2$ ,  $2x$  – объем образовавшегося  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $(2-2x)$  – непрореагировавшего спирта,  $(2x)$  – паров воды. Суммарный объем газов определен:

$$V = (1-x) + (2-2x) + 2x + 2x = 3.6 \quad 3 + x = 3.6 \quad x = 0.6$$

$$V(\text{CH}_2\text{O}) = 1.2 \text{ л} \quad \omega(\text{CH}_2\text{O}) = 1.2 \cdot 100\% / 3.6 = 33.3\%.$$



Вычитанием первого уравнения из второго получаем необходимое нам уравнение:



$$\Delta H^\circ_3 = \Delta H^\circ_2 - \Delta H^\circ_1 = -242 + 85 = -157 \text{ кДж/моль.}$$

## **ЧАСТЬ 2. ГОРОДСКИЕ ОЛИМПИАДЫ**

### **1. Всероссийская химическая олимпиада школьников. Городской этап**

**19 декабря 1998 г.**

#### **10 класс**

1. Концентрированный раствор серной кислоты взаимодействует с 5.00 г сульфида натрия с образованием элементарной серы, оксида серы(IV) и сероводорода. После отделения серы от раствора ее промыли водой, высушили и сожгли. Получилось 1.0 л (н.у.) газа. Рассчитайте объем выделившегося сероводорода, напишите уравнения всех протекающих реакций. (24 б.)

2. К 15 мл 5% раствора роданида калия (плотность 1.04 г/мл), подкисленного серной кислотой, добавили 15 мл 6% раствора перманганата калия (плотность 1.04 г/мл). Одним из продуктов реакции является летучее ядовитое вещество, обладающее запахом горького миндаля. Рассчитать концентрацию ядовитого вещества в растворе до испарения.

Летучее ядовитое вещество было отогнано в закрытый цилиндр высотой 50 см и диаметром 20 см. Оцените степень опасности воздуха в цилиндре, если известно, что вдыхание паров этого вещества с концентрацией 0.06 мг/л и выше приводит к практически мгновенной смерти. (20 б.)

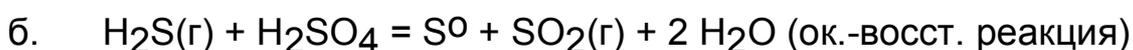
3. В восьми пронумерованных пробирках находятся растворы следующих веществ: хлорида алюминия, нитрата свинца, хлорида железа(III), гидроксида натрия, серной кислоты, азотной кислоты, нитрата магния, нитрата бария. Не используя дополнительных реактивов, предложите способ идентификации указанных веществ. Приведите необходимые уравнения реакции. (32 б.)

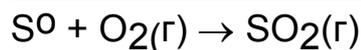
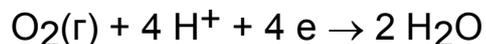
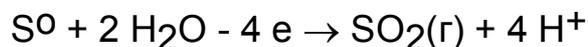
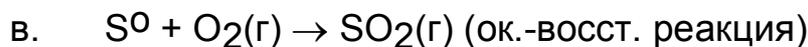
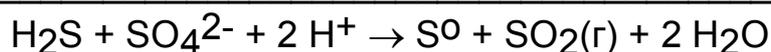
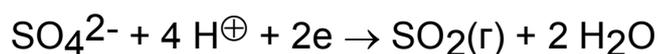
4. Какова эмпирическая формула ациклического углеводорода, содержащего пять углеродных атомов и имеющего наибольшее число структурных изомеров? Назовите изомеры. Ответ обоснуйте. (24 б.)

#### **Решение задач**

##### **Задача 1.**

1. Уравнения реакций:





Найдем количество вещества исходного сульфида натрия:

$$\nu(\text{Na}_2\text{S}) = \frac{5,0}{78} = 0.064 \text{ моль.}$$

Найдем количество выделившегося  $\text{SO}_2$  при сжигании серы:

$$\nu(\text{SO}_2) = \frac{1 \text{ л}}{22,4 \text{ л / моль}} = 0.045 \text{ моль.}$$

Найдем количество выделившегося сероводорода, не вступившего в реакцию окисления серной кислотой:

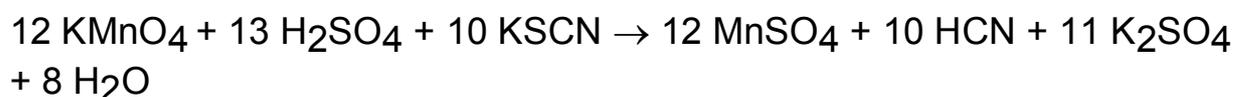
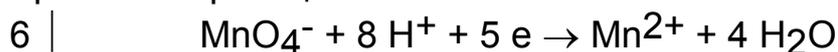
$$\nu(\text{H}_2\text{S}) = \nu(\text{Na}_2\text{S}) - \nu(\text{SO}_2) = 0.064 - 0.045 = 0.019 \text{ моль.}$$

Найдем объем выделившегося сероводорода, не вступившего в реакцию окисления серной кислотой:

$$V(\text{H}_2\text{S}) = 22.4 \nu(\text{H}_2\text{S}) = 22.4 \cdot 0.019 = 0.43 \text{ л.}$$

### Задача 2.

Уравнения реакций:



Рассчитаем количества моль исходных солей, чтобы определить, какое вещество в недостатке:

$$\nu(\text{KSCN}) = \frac{0,05 \cdot 15 \text{ мл} \cdot 1,04 \text{ г / мл}}{97 \text{ г / моль}} = 0.00804 \text{ моль.}$$

$$\nu(\text{KMnO}_4) = \frac{0,06 \cdot 15 \text{ мл} \cdot 1,04 \text{ г / мл}}{159 \text{ г / моль}} = 0.00585 \text{ моль.}$$

Определяем  $\nu(\text{HCN})$ :

$$\nu(\text{HCN}) = \frac{0,00585 \cdot 10}{12} = 0.0048 \text{ моль.}$$

$$m(\text{HCN}) = 0.0048 \text{ моль} \cdot 27 = 0.1296 \text{ г} = 129.6 \text{ мг.}$$

$$\omega(\text{HCN раствор}) = \frac{0,1296 \cdot 100}{30 \cdot 1,04} = 0.42\%$$

$$\text{Объем цилиндра: } V = \pi r^2 h = 3.14 \cdot 20^2 \cdot 50 = 62800 \text{ мл} = 62.8 \text{ л.}$$

Концентрация синильной кислоты в объеме цилиндра:  $\frac{129,6 \text{ мг}}{62,8 \text{ л}} = 2.06$  мг/л, следовательно, воздух в цилиндре чрезвычайно ядовит.

### Задача 3.

Путь идентификации растворов иллюстрируется таблицей:

|   | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 |   | ↓ |   | ↓ |   |   |   |   |
| 2 | ↓ |   | ↓ | ↓ | ↓ |   |   |   |
| 3 |   | ↓ |   | ↓ |   |   |   |   |
| 4 | ↓ | ↓ | ↓ |   |   |   | ↓ |   |
| 5 |   | ↓ |   |   |   |   |   | ↓ |
| 6 |   |   |   |   |   |   |   |   |
| 7 |   |   |   | ↓ |   |   |   |   |
| 8 |   |   |   |   | ↓ |   |   |   |

где №1 -  $\text{AlCl}_3$ , №2 -  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , №3 -  $\text{FeCl}_3$ , №4 -  $\text{NaOH}$ , №5 -  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , №6 -  $\text{HNO}_3$ , №7 -  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ , №8 -  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

Ни одного осадка не образует только азотная кислота.

По одному осадку образуют нитраты бария и магния. Однако,  $\text{BaSO}_4$  не растворим в азотной кислоте, а  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  - растворим. Так идентифицируем  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ .

Нитрат бария дает осадок только с  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , так ее идентифицируем.

Серная кислота образует осадок кроме нитрата бария и с нитратом свинца. Так идентифицируем  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .

По 4 осадка образуют нитрат свинца и едкий натр. Так идентифицируем  $\text{NaOH}$ .

Раствор хлорного железа окрашен, образует два осадка. Так доказываем его.

Оставшийся бесцветный раствор, образующий два осадка, является раствором хлорида алюминия.

Ход рассуждений может быть иной. Задача может иметь и другие решения.

### Задача 4.

$\text{C}_5\text{H}_{12}$  :

1)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$     2)  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_3$     3)  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_3$

$\text{C}_5\text{H}_{10}$  :

1)  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$     2)  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$     3)  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$   
4)  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$     5)  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$

**C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>** :

- 1)  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  пентадиен-1,4
- 2)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHCH}_3$  пентадиен-1,3
- 3)  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_3$  пентадиен-1,2 (этиллаллен)
- 4)  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{CHCH}_3$  пентадиен-2,3 (1,3-диметилаллен)
- 5)  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$  3-метилбутадиен-1,2 (1,1-диметилаллен)
- 6)  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$  2-метилбутадиен-1,3 (изопрен)
- 7)  $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  пентин-1 (пропилацетилен)
- 8)  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_3$  9)  $\text{HC}\equiv\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$  пентин-2 (метилэтилацетилен) 3-метилбутин-1 (изопропилацетилен)

**C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>** :

- 1)  $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{C}=\text{CH}_2$
- 2)  $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CHCH}_3$
- 3)  $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$
- 4)  $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$
- 5)  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}=\text{CHCH}_3$

**C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>** :

- 1)  $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CCH}_3$
- 2)  $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$
- 3)  $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$
- 4)  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$

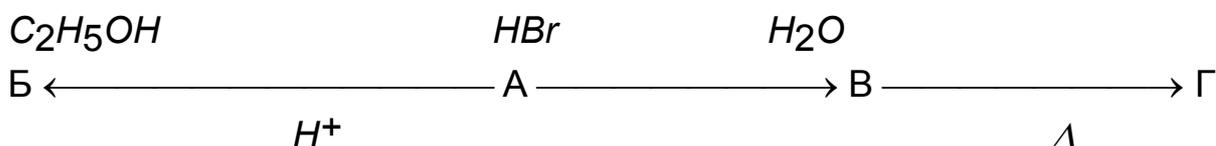
Только ациклический углеводород  $\text{C}_5\text{H}_8$  имеет наибольшее число - 9 изомеров.

### 11 класс

1. Смесь пиррола, 3-метилпиридина и бутанола-2 реагирует с избытком калия с выделением 6.01 л водорода (измерено при 20 °С и 1 атм). Такое же количество смеси после исчерпывающего каталитического гидрирования может прореагировать с 76.04 г 36%-ной соляной кислоты. Найти массу 3-метилпиридина в исходной смеси. (25 б.)

2. При сжигании образца смеси изомерных углеводородов массой 3 г получено 9.428 г CO<sub>2</sub> и 3.857 г H<sub>2</sub>O. Плотность паров смеси углеводородов по водороду равна 42. Образец смеси подвергли озонолу и после гидролиза озонидов в восстановительной среде (в присутствии цинковой пыли) получили следующие карбонильные соединения: формальдегид, ацетальдегид, бутаналь, пентаналь и бутанон-2. Из каких углеводородов состояла исследуемая смесь? Запишите их структурные формулы, дайте названия и составьте уравнения озонолу. (25 б.)

3. Органическое вещество А, содержащее 41.38% (масс.) углерода, 3.45% водорода, остальное кислород, является сырьем для получения ряда продуктов согласно схеме:



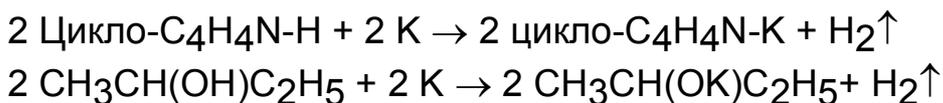
Состав вещества **Б**: 55.81% (масс.) С, 6.97% Н, остальное кислород. Состав вещества **Г**: 35.82% С, 4.48% Н, остальное кислород. На нейтрализацию 2.68 г вещества **Г** расходуется 20 мл 2М раствора гидроксида калия. Установите структурные формулы веществ **А**, **Б**, **В**, **Г** и напишите уравнения реакций, указанных в схеме. (25 б.)

4. При сжигании паров этаноля в кислороде выделилось 441.7 кДж теплоты и осталось 14.96 л непрореагировавшего кислорода (измерено при давлении 102 кПа и температуре 33 °С). Рассчитайте массовые доли компонентов в исходной смеси, если известно, что теплоты образования оксида углерода(IV), паров воды и паров этаноля составляют 393.5 кДж/моль, 241.8 кДж/моль, 166.4 кДж/моль соответственно. (25 б.)

### Решение задач

#### Задача 1.

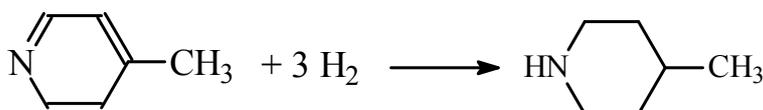
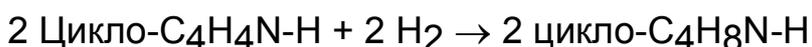
С калием реагируют пиррол и бутанол-2:



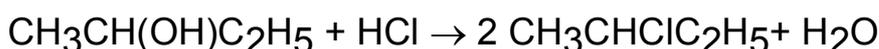
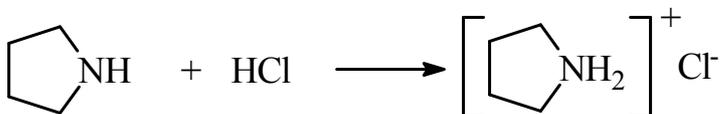
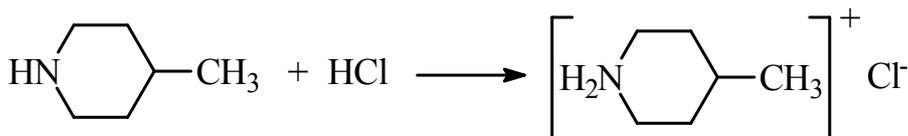
Пусть  $\nu(\text{пиррола}) = x$ ,  $\nu(3\text{-метилпиридина}) = y$ ,  $\nu(\text{спирта}) = z$ .

Тогда  $\nu(\text{водорода}) = PV/RT = 6.01 \cdot 101.3 / (8.31 \cdot 293) = 0.25$  моль или  $0.5x + 0.5z = 0.25$ .

После гидрирования пиррол превращается в пирролидин (x моль), а 3-метилпиридин - соответственно в 3-метилпиперидин (y моль):



С соляной кислотой реагируют все три вещества, находящиеся в смеси после гидрирования. При этом 3-метилпиперидин превращается в солянокислый 3-метилпиперидин, пирролидин - в солянокислый пирролидин, бутанол-2 - в 2-хлорбутан:



$\nu(\text{HCl}) = 76.04 \cdot 36 / (100 \cdot 36.5) = 0.75$  моль, тогда решаем систему 2-х уравнений

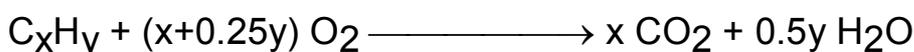
$$0.75 = x + y + z$$

$$0.5x + 0.5z = 0.25$$

и получим в результате:  $y = 0.25$ . Масса 3-метилпиридина =  $0.25 \cdot 93 = 23.3$  г.

### Задача 2.

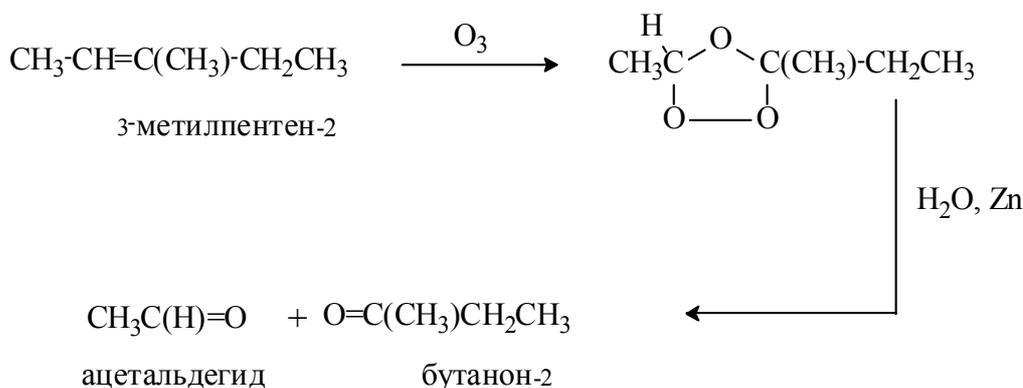
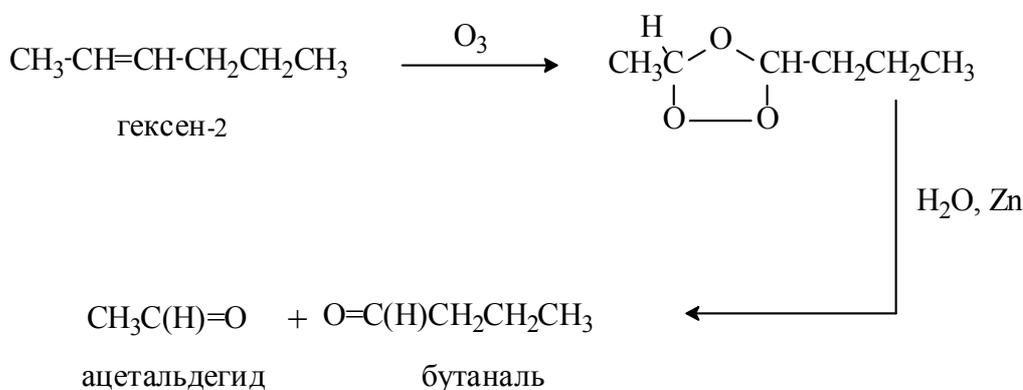
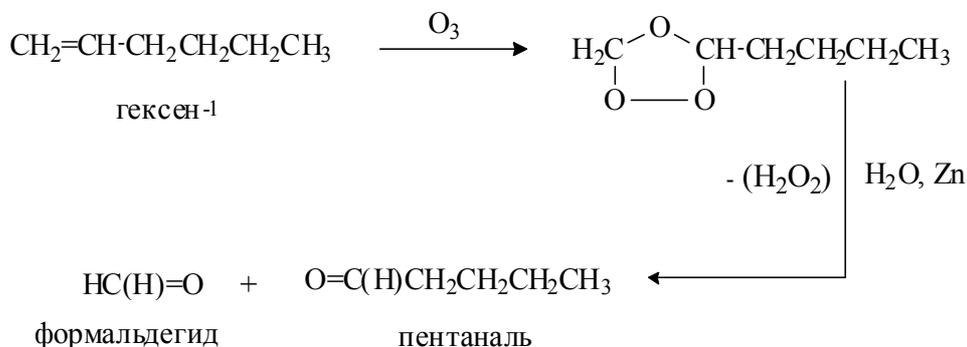
Смесь углеводородов состояла из изомерных алкенов, что подтверждается результатами сжигания смеси:



$$\text{Для алкенов } x : y = \frac{9,428}{44} : \frac{2 \cdot 3,857}{18} = 0.214 : 0.4288 = 1 : 2.$$

Молярная масса смеси изомерных алкенов  $M = 2 D_{H_2} = 2 \cdot 42 = 84$ , значит в алкене должно быть 6 атомов углерода и 12 атомов водорода, формула его  $C_6H_{12}$ .

По продуктам озонлиза можно заключить, что смесь состояла из изомеров: гексен-1, гексен-2, 3-метилпентен-2:



### Задача 3.

Вычислим мольные соотношения атомов элементов, составляющих соединения **А**, **Б** и **Г** по известным массовым долям С, Н, О:

$$n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{O}) = \frac{\omega(\text{C})}{M(\text{C})} : \frac{\omega(\text{H})}{M(\text{H})} : \frac{\omega(\text{O})}{M(\text{O})}.$$

$$\text{Для соединения } \mathbf{A} \quad n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{O}) = \frac{41,38}{12} : \frac{3,45}{1} : \frac{55,17}{16} \approx 1 : 1 : 1.$$

$$\text{Для соединения } \mathbf{Б} \quad n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{O}) = \frac{55,81}{12} : \frac{6,97}{1} : \frac{37,22}{16} \approx 2 : 3 : 1.$$

Для соединения Г  $n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{O}) = \frac{35,82}{12} : \frac{4,48}{1} : \frac{59,70}{16} \approx 3 : 5 : 4$ .

По результатам нейтрализации вещества Г находим количество KOH, вступившего в реакцию:

$$v(\text{KOH}) = C \cdot V = 0,02 \cdot 2 = 0,04 \text{ моль.}$$

Количество прореагировавшего вещества Г составит:

$v(\text{Г}) = \frac{m(\text{Г})}{M(\text{Г})} = \frac{2,68}{M(\text{Г})} = \frac{0,04}{x}$  моль, где  $x = 1, 2, 3$  и т.д., то есть мольные отношения Г : KOH могут составлять 1 : 1, 1 : 2 и т.д.

$$\text{Отсюда } M(\text{Г}) = \frac{2,68}{0,04} \cdot x = 67x \text{ г/моль.}$$

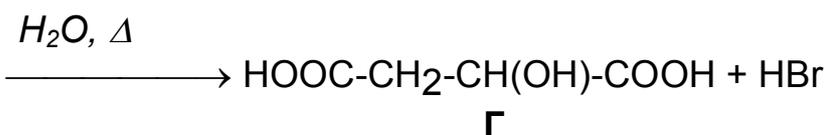
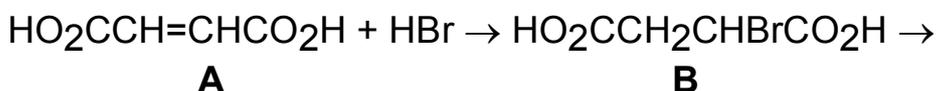
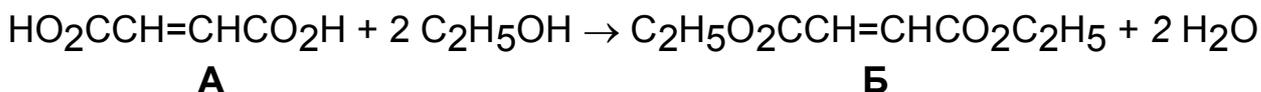
Принимая  $x = 1, 2, 3$  и т.д. находим  $M(\text{Г}) = 67, 134, 201$  г/моль и т.д.

Сопоставляя возможные значения молярной массы вещества Г с простейшей формулой  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_4$  ( $M = 105$ ) или близкой  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$  ( $M = 134$ ), находим, что истинная формула вещества Г -  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$ .

Исходя из формулы Г, схемы превращений и рассчитанных мольных соотношений для веществ А и Б, устанавливаем суммарные формулы веществ:

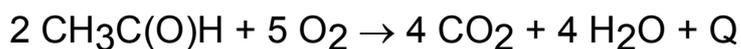
**А** -  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ , **Б** -  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ , **В** -  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{Br}$ .

Результаты нейтрализации показывают, что вещество Г - двухосновная кислота. Из схемы превращений следует, что эта кислота получается при гидролизе В (монобромпроизводного двухосновной кислоты), которое, в свою очередь, образуется при гидробромировании непредельной двухосновной кислоты А. Таким образом, наличие двух карбоксильных групп и двойной связи определяют структуру кислоты А и продуктов ее превращений.

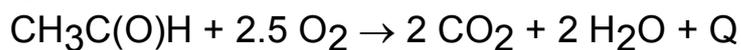


#### Задача 4.

Уравнение сгорания паров этанала:



или:



По закону Гесса:

$$Q = 2 Q(\text{CO}_2) + 2 Q(\text{H}_2\text{O}) - Q(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{H}) = 2 \cdot 393.5 + 2 \cdot 241.8 - 166.4 = 1104.2 \text{ кДж/моль.}$$

При сгорании 1 моль этанала выделяется 1104.2 кДж теплоты, а по условию задачи выделилось 441.7 кДж.

Следовательно, в реакцию вступило  $441.7 / 1104.2 = 0.4$  моль этанала. Значит 0.4 моль этанала прореагирует с 1 моль  $\text{O}_2$  (из пропорции):

$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ моль этанала} & - & 2.5 \text{ моль кислорода} \\ 0.4 \text{ моль} & - & x \end{array}$$

$$x = 1$$

Рассчитаем количество непрореагировавшего кислорода:

$$v(\text{O}_2 \text{ непр.}) = PV / RT = 102 \cdot 14.96 / (8.31 \cdot 306) = 0.6 \text{ моль кислорода.}$$

Т. обр., в исходной смеси содержалось: 0.4 моль этанала (массой  $44 \cdot 0.4 = 17.6$  г) и 1.6 моль кислорода (массой  $32 \cdot 1.6 = 51.2$  г). Общая масса равна  $51.2 + 17.6 = 68.8$  г.

Массовые доли в исходной смеси равны:

$$\omega(\text{этанала}) = 17.6 / 68.8 = 0.256 \text{ или } 25.6 \%$$

$$\omega(\text{кислорода}) = 51.2 / 68.8 = 0.744 \text{ или } 74.4 \%$$

**2. Всероссийская химическая олимпиада школьников. Городской этап**  
**27 ноября 1999 г.**

**10 класс**

1. В семи пробирках находятся растворы соединений: хлорида натрия, серной кислоты, перманганата калия, азотной кислоты, хлорида бария, сульфата железа(II), соляной кислоты. Расставьте их в необходимом порядке, если известно:

Растворы 4 и 5 окрашены (один из них бледно, другой интенсивно).

Растворы 1,2,3 изменяют окраску метилоранжа.

При смешивании растворов 1 и 4 окраска исчезает и выделяется газ.

При сливании растворов 3,4,5 вместе появляется новая окраска.

При приливании к раствору 4 раствора 6 с несколькими каплями раствора 3 выпадает черный осадок.

Прибавление к раствору 7 растворов 3 или 5 сопровождается выпадением белого осадка, не растворяющегося в 1 и 2.

Рассуждения подтвердите уравнениями реакций. (21 б.)

2. В сосуде емкостью 10 л, заполненном кислородом при н.у., произвели электрический разряд. Газы из сосуда барботировали через 0.5 л раствора йодида калия. 20 мл этого раствора оттитровали 20.1 мл 0.2 М раствора тиосульфата натрия. Затем такие же операции проведены с кислородом без пропуска разряда, и эквивалентный объем тиосульфата стал 0.1 мл. Оцените степень конверсии кислорода под действием электрического разряда. (22 б.)

3. Вещество является кристаллогидратом и при растворении в воде образует ионы железа(III), сульфата и аммония. 18.3 г этого вещества растворили в воде и добавили избыток горячего раствора щелочи. При этом выделился газ (850 мл при н.у.) и бурый осадок, который после прокаливания имел массу 3 г. Напишите уравнения реакций и установите формулу вещества. (29 б.)

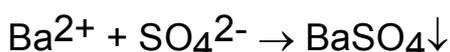
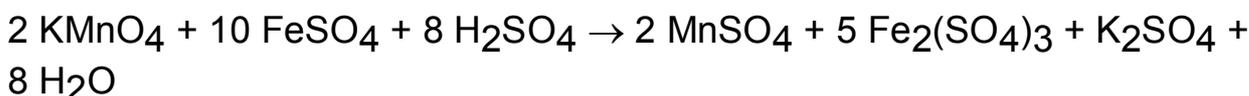
4. Некоторое производное бензола **X** имеет состав  $C_9H_{10}$ . При действии на него избытка бромной воды образуется дибромпроизводное. Бромирование **X** эквимольным количеством брома на свету приводит к образованию монобромпроизводного. Бромирование эквимольным количеством брома в темноте при участии соли железа дает три монобромпроизводных. Предложите структурную формулу **X** и продуктов бромирования. Напишите схемы соответствующих реакций. (28 б.)

## Решение задач

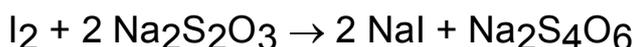
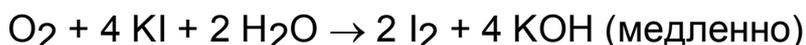
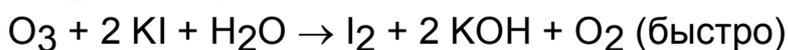
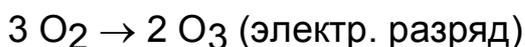
### Задача 1.

Порядок пробирок: 1-HCl, 2-HNO<sub>3</sub>, 3-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 4-KMnO<sub>4</sub>, 5-FeSO<sub>4</sub>, 6-NaCl, 7-BaCl<sub>2</sub>.

Уравнения реакций:



### Задача 2.



Израсходовано Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на реакцию с аликвотой за счет окислителя-озона 20.1 - 0.1 = 20 мл.

$$v(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ в аликвоте } 20 \text{ мл}) = 0.2 \text{ М} \cdot 0.02 \text{ л} = 0.004 \text{ моль.}$$

$$v(\text{I}_2 \text{ в аликвоте}) = 0.5 v(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ в аликвоте}) = 0.002 \text{ моль.}$$

$$v(\text{I}_2 \text{ во всем растворе } 500 \text{ мл}) = 0.050 \text{ моль.}$$

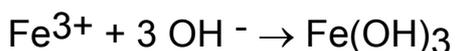
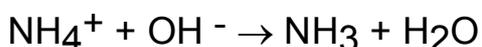
$$v(\text{O}_3) = v(\text{I}_2) = 0.050 \text{ моль.}$$

$$v(\text{O}_2 \text{ конвертированного в озон}) = 1.5 v(\text{O}_3) = 0.075 \text{ моль.}$$

$$v(\text{O}_2 \text{ общее}) = 10 \text{ л} / 22.4 \text{ л моль}^{-1} = 0.446 \text{ моль.}$$

$$\text{Степень конверсии кислорода в озон } \eta = 0.075 \cdot 100\% / 0.446 = \underline{16.8\%}.$$

### Задача 3.



$$v(\text{NH}_3) = 0.85 \text{ л} / 22.4 \text{ л моль}^{-1} = 0.038 \text{ моль}$$

$$v(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 3 \text{ г} / 159.7 \text{ г моль}^{-1} = 0.019 \text{ моль}$$

$$v[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 0.5 v(\text{NH}_3) = 0.019 \text{ моль}$$

$$v[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3] = v(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 0.019 \text{ моль}$$

$$m[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = v[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] \cdot 132 \text{ г моль}^{-1} = 2.5 \text{ г}$$

$$m[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3] = v[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3] \cdot 400 \text{ г моль}^{-1} = 7.6 \text{ г}$$

$$m(\text{кристаллизац. воды}) = 18.3 - 10.1 = 8.2 \text{ г}$$

$$v(\text{крист. воды}) = 8.2 \text{ г} / 18 \text{ г моль}^{-1} = 0.456 \text{ моль}$$

$$v[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3] : v[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] : v(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 1 : 12$$

Формула железоаммонийных квасцов :  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24 \text{ H}_2\text{O}$  или  $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$

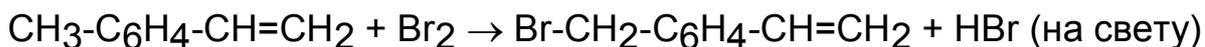
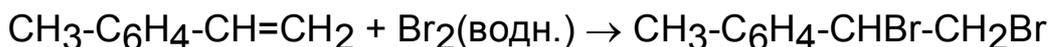
#### Задача 4.

При действии бромной воды вероятно происходит присоединение по двойной связи (но не в бензольном кольце), и образуется дибромпроизводное. Следовательно, X содержит двойную связь.

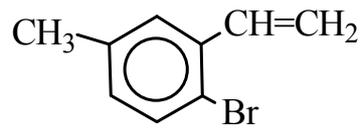
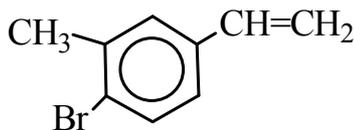
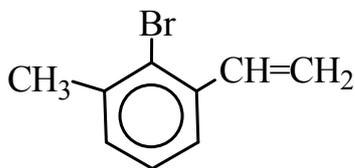
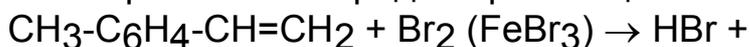
Бромирование на свету по механизму радикального замещения характерно для алканов, следовательно X содержит алкильную группу.

Бромирование в темноте в присутствии соли железа - это условие реакции замещения в ароматическом кольце.

Можно предположить, что X - метилвинилбензол  $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH=CH}_2$  ( $\text{C}_9\text{H}_{10}$ ).



Бромирование в кольцо дает одновременно 3 продукта, значит метильный и винильный заместители находятся в 1,3- положении. Они оба - ориентанты 1 рода. Ориентация согласованная.



Примечание. Возможные структуры  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH-CH}_3$  и

$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$  считаются ошибочными и баллов не добавляют.

Они могут вступать в реакции присоединения и радикального замещения, однако в условиях бромирования в кольцо дадут только 2 изомера (орто-, пара).

## 11 класс

1. При полном гидролизе 17.4 г природного дипептида раствором гидроксида натрия (массовая доля щелочи 12%, плотность раствора 1.2 г/мл) из раствора выделено 13.9 г соли оптически активной аминокислоты, массовая доля натрия в которой равна 16.55%. Установите возможную структурную формулу исходного дипептида, вычислите объем раствора щелочи, вступившей в реакцию, напишите оптические изомеры одной из аминокислот. (30 б.)

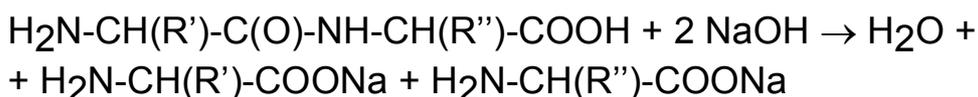
2. В каком мольном и массовом соотношении нужно смешать тетранитрометан ( $d = 1.64$  г/мл) и тринитротолуол ( $d = 1.56$  г/мл), чтобы при взрыве смеси выделилось максимальное количество теплоты? Какое в этом случае создастся давление в бомбе, если температура газов достигает  $3000$  °С, а объем бомбы до взрыва был заполнен смесью без остатка. Запишите уравнения процессов. (20 б.)

3. Установлено, что максимальный выход сложного эфира, образующегося при нагревании 1 моль органической кислоты с 1 моль спирта равен 66.7%. Вычислите константу равновесия этерификации, а также выход сложного эфира в случае, если исходные кислоту и спирт взяли в мольном соотношении 1:2. (22 б.)

4. При прокаливании кристаллической соли при  $1000$  °С образовался оксид металла, содержащий 21.42% кислорода. Выделившиеся при распаде газы были поглощены в ловушке с порошкообразным оксидом калия (2 моль). После нагревания ловушки на водяной бане содержимое ее стало прозрачной бесцветной жидкостью, содержащей 45.95% калия, 3.53% углерода и столько же водорода. Установите формулу исходной соли металла. Напишите уравнения реакций всех процессов. Вычислите количества вещества всех соединений в ловушке. (28 б.)

### Решение задач

#### Задача 1.



Одна из солей, например № 1, содержит 16.55% натрия, следовательно ее

$M = 23 / 0.1655 = 139$  и ее количество равно  $13.9 / 139 = 0.1$  моль.

Молярная масса углеводородного радикала  $\text{R}'$ , входящего в состав этой соли, равна  $M(\text{R}') = 139 - M(\text{NH}_2) - M(\text{CH}) - M(\text{COONa}) =$

139 - 16 - 13 - 67 = 43. Это радикал C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>. Следовательно, одной из возможных природных α-аминокислот могла быть: CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH(NH<sub>2</sub>)-COOH (α-аминопентановая кислота), или CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-C(NH<sub>2</sub>)(CH<sub>3</sub>)-COOH (2-амино-2-метилбутановая кислота), или (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-CH(NH<sub>2</sub>)-COOH (2-амино-3-метилбутановая к-та, валин). Природной аминокислотой является валин.

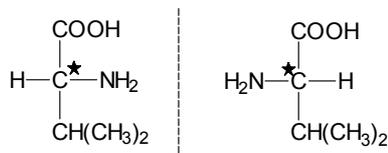
Найдем другой радикал дипептида R''. Количество дипептида и любой аминокислоты составляет 0.1 моль, следовательно, молярная масса дипептида равна 17.4 / 0.1 = 174. Отсюда M(R'') = 174 - M(NH<sub>2</sub>) - M[C(O)NH] - M(CH-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) - M(CH) - M(COOH) = 174 - 16 - 43 - 56 - 13 - 45 = 1. Это глицин - аминокислота NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH.

Возможные структурные формулы дипептида: (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-CH(NH<sub>2</sub>)-C(O)-NH-CH<sub>2</sub>-COOH (валилглицин), H<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>-C(O)-NH-CH(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-изо)-COOH (глицилвалин).

Рассчитаем объем раствора щелочи:

$$\begin{aligned} \nu(\text{NaOH}) &= 2 \nu(\text{дипептида}) = 0.2 \text{ моль,} & m(\text{NaOH}) &= 40 \cdot 0.2 = 8.0 \text{ г,} \\ m(\text{р-ра щелочи}) &= 8 / 0.12 = 66.7 \text{ г,} & V(\text{р-ра щелочи}) &= 66.7 / 1.2 \\ &= 55.6 \text{ мл.} \end{aligned}$$

Оптической активностью обладает валин, но не глицин:

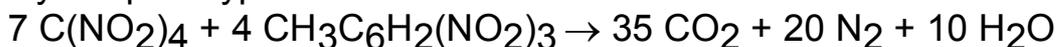


### Задача 2.

Если при взрыве указанной смеси будут выделяться лишь N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O, то тепловой эффект будет наибольший.



Суммарное уравнение:



$$\nu[\text{C}(\text{NO}_2)_4] : \nu[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3] = 7 : 4$$

$$m[\text{C}(\text{NO}_2)_4] : m[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3] = \frac{7 \cdot 196}{4 \cdot 227} = 1.51 : 1$$

Предположим, что до взрыва в бомбе  $\nu[\text{C}(\text{NO}_2)_4] = 7$  моль,  $\nu[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3] = 4$  моль.

Найдем объем исходной смеси веществ до взрыва:

$$V = V[\text{C}(\text{NO}_2)_4] + V[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3] = (196 \cdot 7 / 1.64) + (227 \cdot 4 / 1.56) = 1.42 \text{ л}$$

После взрыва суммарное  $\nu(\text{газов}) = 65$  моль (по уравнению 3).

Найдем давление в бомбе:

$$PV = \nu RT \quad P = \frac{65 \cdot 8,31 \cdot 3273}{0,00142} \approx 1,24 \cdot 10^9 \text{ Па } (\approx 12300 \text{ атм}).$$

### Задача 3.

Реакция этерификации является обратимой:



$$K = \frac{[\text{RCOOR}'] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{RCOOH}] \cdot [\text{R}'\text{OH}]} = \frac{0,667 \cdot 0,667}{0,333 \cdot 0,333} = 4,01$$

Пусть  $\nu(\text{RCO}_2\text{H} \text{ исх.}) = 1$  моль, а  $\nu(\text{R}'\text{OH} \text{ исх.}) = 2$  моль. Примем, что  $x$  моль спирта прореагировало. Тогда справедливо выражение:

$$K = \frac{[\text{RCOOR}'] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{RCOOH}] \cdot [\text{R}'\text{OH}]} = \frac{x \cdot x}{(1-x) \cdot (2-x)} = 4,01;$$

$$x^2 = 8,02 - 8,02x - 4,01x + 4,01x^2$$

$$3,01x^2 - 12,03x + 8,02 = 0$$

По формуле квадратного уравнения  $ax^2 + bx + c = 0$

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} = \frac{12,03 \pm \sqrt{144,72 - 4 \cdot 3,01 \cdot 8,02}}{2 \cdot 3,01} = \frac{12,03 \pm \sqrt{144,72 - 96,56}}{6,02} =$$

$$\frac{12,03 \pm \sqrt{48,16}}{6,02} = \frac{12,03 \pm 6,96}{6,02} \quad \text{Получаем 2 решения: } x_1 = 3,15 \text{ и } x_2 = 0,84$$

Верное решение  $x = 0,84$ , так как  $x$  не может быть больше 1.

Итак, выход эфира составляет 84% на исходную кислоту, которая взята в недостатке.

### Задача 4.

Обозначим степень окисления металла в оксиде за  $n$ . Тогда формула оксида металла будет  $\text{Met}_2\text{O}_n$ . По условию содержание кислорода в оксиде равно 21.42%.

$$\omega(\text{O}) = \frac{16n}{2M(\text{Met}) + 16n} = 0,2142 \quad 16n = 0,2142(2M + 16n)$$

$$M(\text{Met}) = 29,35n$$

Поскольку  $n$  - натуральное число от 1 до 7, то молярная масса металла может принимать ряд значений: 29.35 ( $n = 1$ ); 58.70 ( $n = 2$ ); 88.05 ( $n = 3$ ); 117.40 ( $n = 4$ ); 146.75 ( $n = 5$ ); 176.10 ( $n = 6$ ); 205.45 ( $n = 7$ ). Подходит один вариант - никель ( $M = 58,71$  г/моль).

Зная содержание калия, углерода и водорода в продуктах распада, можно предположить, что остальные 47.00% относятся к кислороду. Он обязательно должен быть, так как входит в состав исходного оксида калия.

Найдем мольное соотношение калия, углерода, водорода и кислорода:

$K : C : H : O = 45.95/39,1 : 3.525/12 : 3.525/1 : 47.00/16 = 1.175 : 0.294 : 3.525 : 2.938 = 4 : 1 : 12 : 10$ . Простейшая формула  $K_4CH_{12}O_{10}$ .

Единственный верный вариант состава -  $K_2CO_3 + 2 KOH + 5H_2O$ .

Неверный -  $KHCO_3 + 3 KOH + 4 H_2O$ .

$\nu(K_2CO_3) = 1$  моль,  $\nu(KOH) = 2$  моль,  $\nu(H_2O) = 5$  моль,

Поташ и едкое кали образовались по уравнениям:



Кристаллическая соль - гексагидрат карбоната никеля  $NiCO_3 \cdot 6H_2O$ .



### **Часть 3. Областные олимпиады**

#### **1. Всероссийская химическая олимпиада школьников. Областной этап** **26-27 января 1999 г.**

##### **10 класс. Теоретический тур**

1. Повышенная концентрация нитритов в воде и пищевых продуктах часто приводит к возникновению онкологических заболеваний. Поэтому контроль указанных соединений является одной из важнейших задач аналитической химии. Классическими методами их определения являются дихроматометрия и йодометрия. В первом методе реагентом является подкисленный раствор дихромата калия, а во втором - подкисленный раствор иодида калия. Выделившийся йод связывают тиосульфатом натрия.

Для определения содержания (мг/л) нитрит-ионов в водной вытяжке отобрана проба 20 мл. На взаимодействие с ней израсходовано 8.3 мл 0.004 М раствора дихромата калия. Рассчитайте объем 0.02 М раствора тиосульфата натрия, требующегося для связывания йода, выделенного таким же объемом анализируемой воды при йодометрическом анализе. Рассчитайте концентрацию  $\text{NO}_2^-$  (мг/л). (25 б.)

2. Для определения содержания паров воды в исследуемом газе (например в воздухе) 100 л его пропустили через стеклянную трубку, заполненную веществом, которое можно получить при прокаливании металлического магния в атмосфере азота.

Выделившийся газ вступает в реакцию с 0.05 М раствором (25 мл) соляной кислоты, взятой в избытке. На нейтрализацию избытка последней израсходовано 10 мл 0.1 М раствора гидроксида натрия.

- Какое соединение магния использовано, напишите формулу, уравнение реакции с ним паров воды.

- Определение можно считать правильным, если выделяющийся газ поглощается значительным избытком раствора соляной кислоты. Почему? Рассуждения подтвердите уравнениями реакций.

- Вычислите содержание паров воды (г/мл) в исследуемом газе. (25 б.)

3. В каждую из двух одинаковых колб поместили некоторое количество порошка меди, поверхность которой покрыта слоем оксида. В обе колбы налили одинаковое количество 10%-ного раствора аммиака. Через некоторое время растворы приобрели интенсивную окраску. Одну колбу плотно закрыли резиновой пробкой, а другую оставили открытой. Что произойдет с окраской растворов в колбах? Объясните, напишите уравнения реакций. Произойдут ли

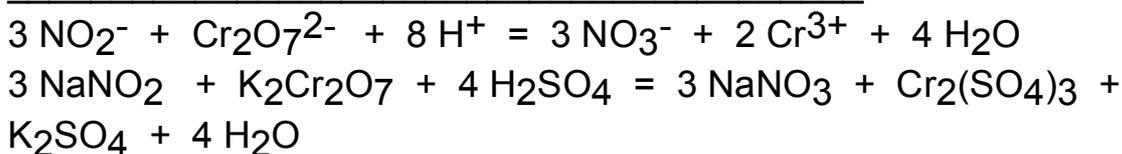
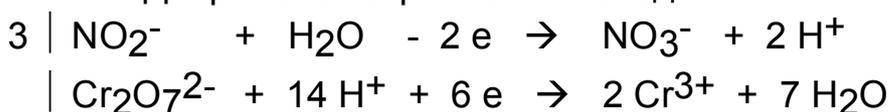
какие-то изменения в предварительно закрытой колбе, если ее открыть для доступа воздуха к раствору? Объясните, напишите уравнения реакций. (25 б.)

4. Бромирование вещества **A** состава  $C_8H_9O_2N$  в присутствии кислоты Льюиса проходит с образованием смеси двух изомеров состава  $C_8H_8O_2NBr$ . При действии на вещество **A** восстановителя ( $Fe + HBr$ ) получают соединение  $C_8H_{12}NBr$ . Окисление же вещества **A** кислым раствором перманганата калия приводит к веществу  $C_8H_5O_6N$ . Установите структурную формулу вещества **A**, обоснуйте ответ, напишите полные уравнения всех перечисленных реакций, используя структурные формулы соединений. (25 б.)

### Решение задач

#### Задача 1.

1. Дихроматометрический метод:



На реакцию израсходовано  $8,3 \cdot 0,004 = 0,0332$  ммоль  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

В реакцию вступило:

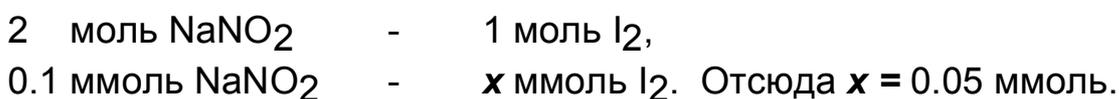
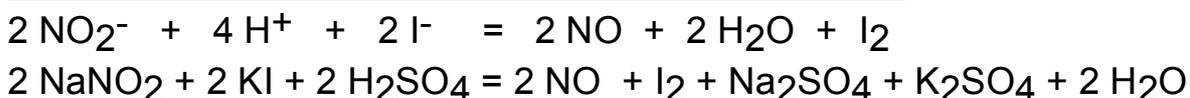
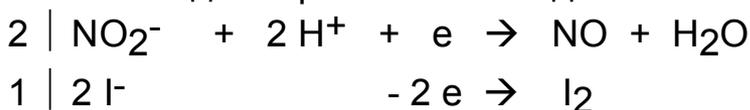


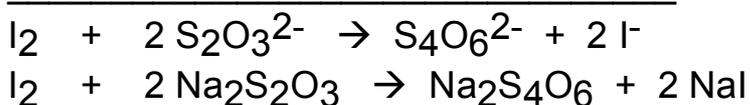
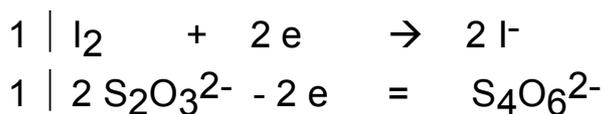
Отсюда  $x = 0,1$  ммоль  $\text{NaNO}_2$ . Это соответствует массе ионов

$\text{NO}_2^-$   $0,1 \cdot 46 = 4,6$  мг.

$$C(\text{NO}_2^-) = \frac{4,6 \text{ мг}}{20 \text{ мл}} \cdot 1000 = 230 \text{ мг/л.}$$

II. Иодометрический метод:



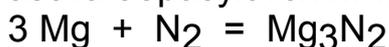


1 моль  $I_2$  - 2 моль  $Na_2S_2O_3$ ,  
 0.05 ммоль  $I_2$  -  $x$  ммоль  $Na_2S_2O_3$ . Отсюда  $x = 0.1$  ммоль.

В 1 мл 0,02 М раствора  $Na_2S_2O_3$  содержится 0.02 ммоль  $Na_2S_2O_3$ .  
 0.1 ммоль  $Na_2S_2O_3$  содержится в 5 мл 0.02 М раствора  $Na_2S_2O_3$ .

### Задача 2.

1. При прокаливании щелочноземельных металлов в атмосфере азота образуются нитриды.



$Mg_3N_2$  - твердое вещество, разлагается при 1500 °С.

Взаимодействует с водой:



2. Выделяющийся аммиак реагирует с HCl:



Избыток HCl нужен для подавления гидролиза:



Иначе щелочь будет реагировать не только с избытком HCl, но и с HCl, получившейся в результате гидролиза.

3. Из условия задачи известно, что на нейтрализацию избытка HCl израсходовано 10 мл 0.1 М (или 20 мл 0.05 М) раствора щелочи. Следовательно на связывание аммиака пошло 5 мл 0,05 М HCl.

$v(HCl) = 0.25$  ммоль.  $v(NH_3) = v(HCl) = 0.25$  ммоль.

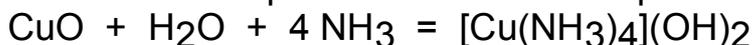
Из уравнения  $v(H_2O) = 3 v(NH_3) = 0.75$  ммоль.

$m(H_2O) = 0.75 \cdot 18 = 13.5$  мг.

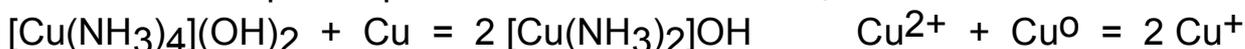
Концентрация воды  $C(H_2O) = 13.5 \text{ мг} / 0.1 \text{ м}^3 = 135 \text{ мг/м}^3$ .

### Задача 3.

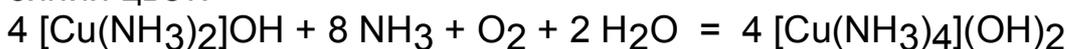
1. Растворы в обеих колбах окрасятся в ярко-синий цвет:



2. Раствор в закрытой колбе затем обесцветится:

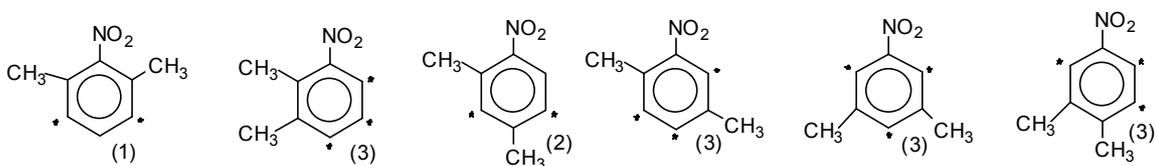


3. После удаления пробки раствор в колбе вновь окрасится в синий цвет:

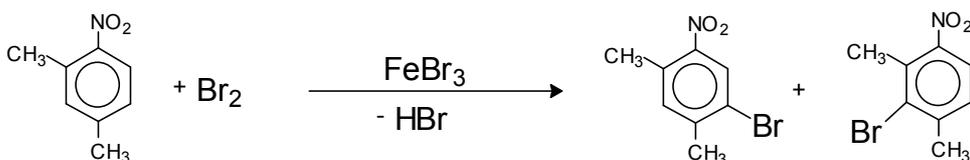
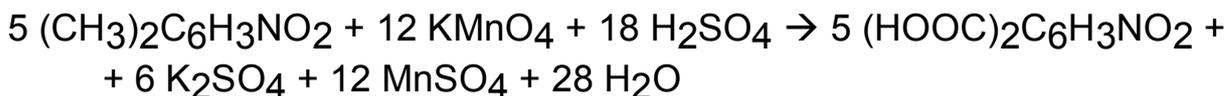
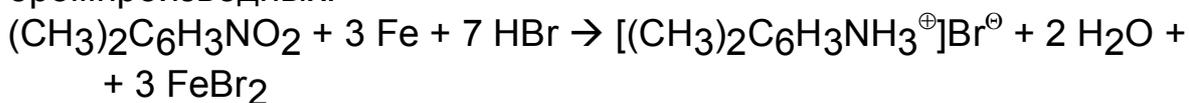


#### Задача 4

Реакция соединения **A** с восстановителем ( $\text{Fe} + \text{HBr}$ ) указывает на наличие нитро- группы. Бромирование **A** в присутствии кислоты Льюиса - реакция электрофильного замещения в ароматическом ряду. Следовательно, **A** - ароматическое нитросоединение с одной этильной или двумя метильными радикалами в кольце. Так как при окислении **A** число атомов кислорода увеличивается на 4, логично предположить два метильных радикала в кольце. Итак, **A** - диметилнитробензол с различным расположением групп:



В скобках указано количество изомерных продуктов бромирования. Согласно правилам ориентации  $\text{NO}_2$ -группа - мета-ориентант,  $\text{CH}_3$ -группа - орто-, пара-ориентант. При бромировании только 1,3-диметил-4-нитробензол образует смесь двух бромпроизводных.



### 10 класс. Экспериментальный тур

В семи пробирках находятся: органический экстрагент, водные растворы нитрита натрия, нитрата серебра, нитрата бария, карбоната натрия, серной кислоты и раствор смеси KI + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Не используя дополнительных реактивов, идентифицируйте содержимое пробирок, дайте обоснованное решение, подтвердив его уравнениями реакций.

Сообщите инженеру номер пробирки с идентифицированным Вами нитритом натрия и получите раствор этого соединения для дальнейшего количественного анализа.

Для количественного определения концентрации нитрита натрия используйте метод перманганатометрии. Почему вместо серной не рекомендуется использовать соляную? Концентрация перманганата калия будет Вам сообщена при получении раствора для количественного анализа.

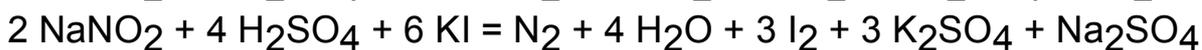
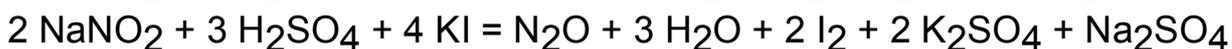
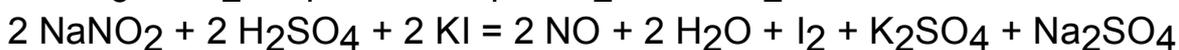
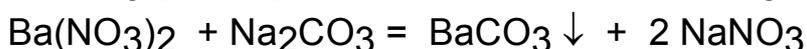
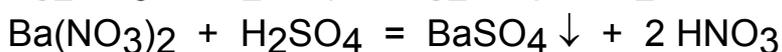
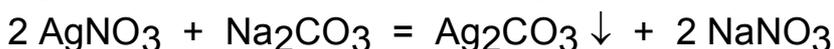
Для определения концентрации нитрита натрия в полученном у инженера растворе отберите аликвоту 10 мл его, прилейте раствор серной кислоты, а затем с использованием бюретки проведите титрование, добавляя небольшими порциями раствор перманганата калия. (40 б.)

#### Решение

1. Для идентификации веществ в пробирках составляем таблицу:

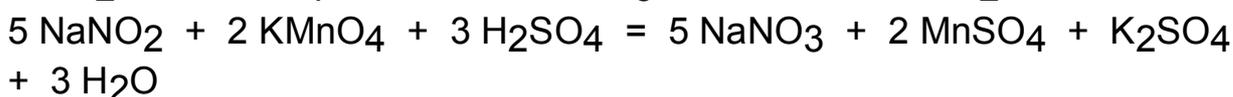
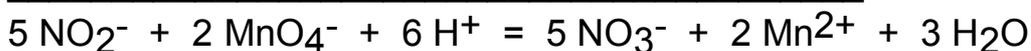
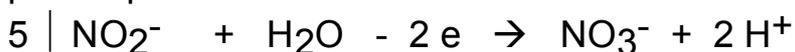
|                                     | То-луол | NaNO <sub>2</sub>              | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | AgNO <sub>3</sub> | Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | KI + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
|-------------------------------------|---------|--------------------------------|---------------------------------|-------------------|-----------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|
| Толуол                              |         |                                |                                 |                   |                                   |                                |                                     |
| NaNO <sub>2</sub>                   |         |                                |                                 | Бел. ос.<br>↓     |                                   |                                | I <sub>2</sub> экстр. толуолом      |
| Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>     |         |                                |                                 | Бел. ос.<br>↓     | Бел. ос. ↓                        | ↑ CO <sub>2</sub>              | ↑ CO <sub>2</sub>                   |
| AgNO <sub>3</sub>                   |         | Бел. ос.<br>↓                  | Бел. ос.<br>↓                   |                   |                                   |                                | Жел. ос.<br>↓                       |
| Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   |         |                                | Бел. ос.<br>↓                   |                   |                                   | Бел. ос.<br>↓                  | Бел. ос.<br>↓                       |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>      |         |                                | ↑ CO <sub>2</sub>               |                   | Бел. ос. ↓                        |                                |                                     |
| KI + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |         | I <sub>2</sub> экстр. толуолом | ↑ CO <sub>2</sub>               | Жел. ос. ↓        | Бел. ос. ↓                        |                                |                                     |

Органический экстрагент (толуол) не смешивается с водными растворами, окрашивается йодом в фиолетовый цвет.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  позволяет обнаружить  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4$  по выделению газа, а также нитраты бария и серебра по выпадению белых осадков. Нитрит натрия с разбавленной серной кислотой видимых изменений не вызывает, в то время как при взаимодействии с  $\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4$  выделяет  $\text{I}_2$ , который окрашивает толуол в фиолетовый цвет.



Осадки карбонатов бария и серебра белые, но последний растворяется в серной кислоте ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  выпадает только из концентрированных растворов), а первый переходит в сульфат бария.

2. Рассмотрим один из способов расчета концентрации раствора нитрита натрия с использованием основного уравнения титриметрического анализа (применение любого другого способа расчета концентрации оценивается тем же количеством баллов). Способ основан на использовании молярной (моль/л) концентрации растворов.



$$5 C(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) = 2 C(\text{NaNO}_2) \cdot V(\text{NaNO}_2)$$

$$C(\text{NaNO}_2) = 2.5 C(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) / V(\text{NaNO}_2)$$

### 11 класс. Теоретический тур

1. Продукт прокаливания негашеной извести и кокса подвергли действию воды. Выделившийся при этом газ ввели в разбавленную серную кислоту, содержащую соли  $\text{Hg}^{2+}$ , образовалось вещество **A**. При окислении **A** получается соединение **B**, которое в присутствии серной кислоты и спирта (с тем же числом атомов углерода, что и в веществе **A**) образует низкокипящую приятно пахнущую жидкость **B**. Соединение **B** в присутствии алкоголята названного спирта образует другое сильно пахнущее высококипящее вещество **C**. Последнее в отличие от **B** обесцвечивает бромную воду, образует гидразон, но не дает реакцию «серебряного зеркала», находит широкое применение в синтетической органической химии. Запишите структурные формулы **A**, **B**, **B**, **C**, их названия, запишите уравнения и условия проведения всех перечисленных реакций. (25 б.)

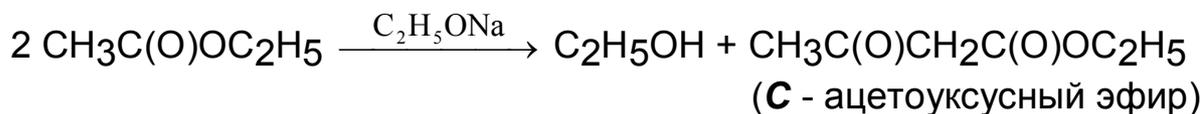
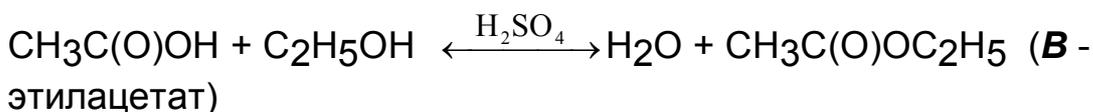
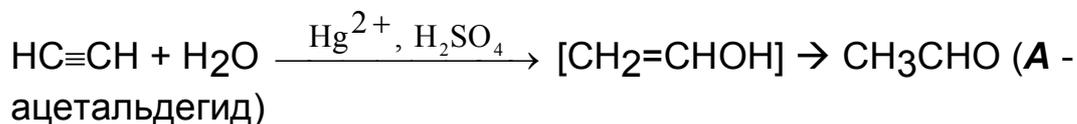
2. В лаборатории провели электролиз 218.5 мл 10% раствора поваренной соли (плотностью 1.071 г/мл), используя два латунных (38% Zn и 62% Cu по массе) электрода массой 72 г. По окончании электролиза масса электролизера уменьшилась на 200 мг. Рассчитайте массовые доли веществ в растворе и в аноде по окончании процесса. (22 б.)

3. Образец вещества массой 2.96 г в реакции с избытком бария при комнатной температуре дает 489 мл водорода (измерено при 298 К и 101.3 кПа). При сжигании 55.5 мг того же вещества получили 99 мг оксида углерода(IV) и 40.5 мг воды. При полном испарении образца этого вещества массой 1.85 г его пары занимают объем 0.97 л при 473 К и давлении 101.3 кПа. Определите формулу вещества и приведите возможные структурные формулы всех его изомеров, отвечающих условиям задачи. (25 б.)

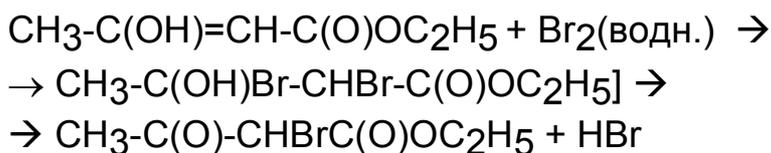
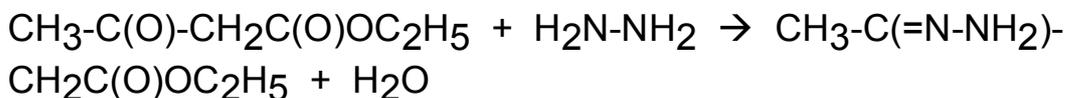
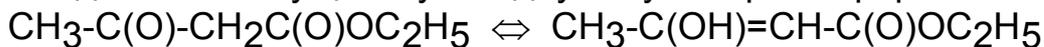
4. Паровой котел производительностью 1 т/ч водяного пара при 100 °С обогревается светильным газом, содержащим 48% водорода, 33% метана, 9% CO, 2% этилена, 2% этана, 3% CO<sub>2</sub> и 3% азота. Теплота сгорания водорода составляет 57,8 ккал/моль, метана – 210.8 ккал/моль, CO – 67.6 ккал/моль, этилена – 331.6 ккал/моль, этана - 373 ккал/моль. Определите, каков расход светильного газа в сутки, если тепловые потери при 100 °С составляют 75%, вода поступает в котел при температуре 10 °С, теплоемкость воды равна 1 кал/г•град, а теплота парообразования - 519 кал/г ? Напишите уравнения сгорания светильного газа. (28 баллов)

## Решение задач

### Задача 1.

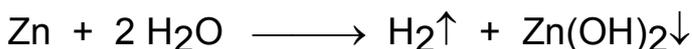
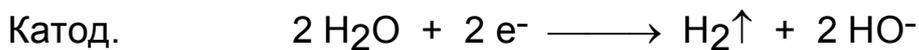


Соединение **C** существует в двух таутомерных формах:



### Задача 2.

Уравнения реакции электролиза:



$$v(\text{H}_2) = \frac{0,2\text{г}}{2\text{г / моль}} = 0.1 \text{ моль,}$$

$$v(\text{Zn}) = 0.1 \text{ моль, } m(\text{Zn}) = 6.5 \text{ г,}$$

$$v(\text{H}_2\text{O}) = 0.2 \text{ моль, } m(\text{H}_2\text{O}) = 3.6 \text{ г.}$$

Масса раствора уменьшается на массу разложившейся воды:

$$m(\text{исх. раствора}) = 218.5 \text{ мл} \cdot 1.071 \text{ г/мл} = 234.0 \text{ г},$$

$$m(\text{конеч. раствора}) = 234.0 - 3.6 = 230.4 \text{ г},$$

$$\omega(\text{NaCl}) = \frac{234,0 \cdot 0,1}{230,4} \cdot 100\% = 10.16\%.$$

Масса цинка, меди и их содержание в аноде:

$$m(\text{Zn}) = 72 \cdot 0.38 - 6.5 = 20.86 \text{ г},$$

$$m(\text{Cu}) = 72 \cdot 0.62 = 44.64 \text{ г},$$

$$m(\text{анод}) = 65.50 \text{ г},$$

$$\omega(\text{Zn}) = \frac{20,86 \text{ г}}{65,50 \text{ г}} \cdot 100\% = 31.85\%.$$

$$\omega(\text{Cu}) = \frac{44,64 \text{ г}}{65,50 \text{ г}} \cdot 100\% = 68.15\%.$$

### Задача 3.

а). Исходя из уравнения  $PV = nRT$  вычисляем число моль в 1.85 г вещества:

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{101,3 \cdot 0,97}{8,31 \cdot 473} = 0.025 \text{ моль}.$$

Находим молярную массу вещества:  $M = \frac{1,85}{0,025} = 74 \text{ г/моль}.$

б). При сжигании 55.5 мг искомого вещества образовалось 99 мг  $\text{CO}_2$ , следовательно, в образце содержится углерода :  $\frac{99}{44} = 2.25 \text{ ммоль}$ , что составляет  $2.25 \cdot 12 = 27 \text{ мг}.$

Аналогично определяем содержание атомного водорода:  $\frac{2 \cdot 40,5}{18} = 4.5 \text{ ммоль}$ , что составляет 4.5 мг.

Поскольку сжигали образец 55.5 мг, то разница  $(55.5 - 27 - 4.5) = 24 \text{ мг}$  приходится на кислород, которого было  $\frac{24}{16} = 1.5 \text{ ммоль}.$

Отсюда простейшая формула вещества:  $\text{C} \frac{2,25}{1,5} : \text{H} \frac{4,5}{1,5} : \text{O} \frac{1,5}{1,5} = \text{C}_{1,5}\text{H}_3\text{O} = \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2.$

Поскольку его молярная масса 74, то истинная эмпирическая формула совпадает с простейшей.

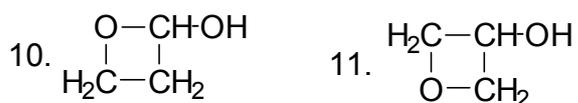
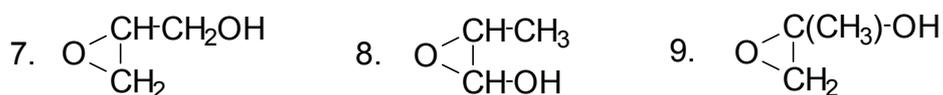
в). Образец 2.96 г анализируемого вещества  $(2.96 / 74 = 0.04 \text{ моль})$  при взаимодействии с избытком бария даёт  $\frac{101,3 \cdot 0,489}{8,31 \cdot 298} = 0.02 \text{ моль}$  водорода.

Это означает, что вещество содержит только одну гидроксильную группу:



г). Так как молекула вещества содержит 2 атома кислорода, но одну гидроксигруппу, то изомерами вещества могут быть либо кислоты, либо альдегидо- или кетоспирты и др. Формально можно предположить следующие формулы:

1.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-C(O)OH}$       2.  $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CHO}$     3.  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{-C(O)-CH}_3$   
 4.  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-CHO}$       5.  $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-OOH}$     6.  $\text{CH}_2=\text{CH-O-CH}_2\text{-OH}$



12.  $\text{CH}_2=\text{C(CH}_3\text{)-OOH}$       13.  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH-OOH}$     14. Цикло- $\text{C}_3\text{H}_5\text{-OOH}$

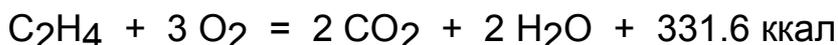
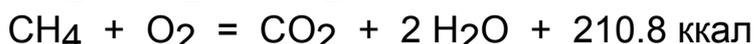
#### Задача 4.

Найдем количество теплоты для получения 1 т пара при  $100^\circ\text{C}$  из воды при  $10^\circ\text{C}$ :  $Q(\text{теор.}) = 1000 \text{ кг} \cdot C(\text{воды}) \cdot \Delta t + 1000 \text{ кг} \cdot Q$   
 исп. =  $1000 \cdot 1 \cdot 90 + 1000 \cdot 519 = 609000 \text{ ккал}$ .

С учетом теплотерь:  $Q(\text{практ.}) = Q(\text{теор.}) / 0.25 = 2436000 \text{ ккал}$ .

Вычислим количество теплоты, выделяющейся при сгорании 1000 л светильного газа. Этот объем включает 480 л водорода, 20 л этилена, 20 л этана, 330 л метана, 90 л CO и 60 л негорючих газов.

Тепловые эффекты реакций горения известны:



Водород (480 л), содержащийся в 1000 л светильного газа, выделит при сгорании:

$Q(\text{водорода}) = 115,6 \cdot 480 / 44,8 = 1238,6 \text{ ккал}$  теплоты, аналогично:

$Q(\text{метана}) = 3105,5 \text{ ккал}$ ,  $Q(\text{CO}) = 271,4 \text{ ккал}$ ,  $Q(\text{этилена}) = 296 \text{ ккал}$ ,

$Q(\text{этана}) = 333 \text{ ккал}$ .

В целом, при сгорании 1000 л газа выделится  $5244,5 \approx 5245 \text{ ккал}$ .

Для получения 2436000 ккал теплоты необходимо сжечь:

$V(\text{св. газа}) = 2436000 / 5245 = 464,45 \text{ м}^3$ .

Расход газа в сутки составит:  $464,45 \cdot 24 = 11146,8 \text{ м}^3$ .

### 11 класс. Экспериментальный тур

В пяти пробирках находятся сложные эфиры: гексилацетат, фенилацетат, этилбензоат, диэтиловый эфир малеиновой кислоты и диэтиловый эфир щавелевой кислоты. Все вещества длительное время хранились на складе. Пользуясь предложенными реактивами, определите, в какой пробирке какой эфир находится. (40 б.)

Реактивы: Бромная вода, водные растворы перманганата калия,  $\text{NaHCO}_3$ , соляной кислоты, едкого натра, дистиллированная вода.

Оборудование: 10 пробирок в штативе, держатель для пробирок, делительная воронка, стеклянная воронка, фильтровальная бумага, универсальная индикаторная бумага, пипетки, ножницы.

#### Решение

Сложные эфиры подвергаются щелочному гидролизу количественно в отличие от кислого:  $\text{RC(O)OR}' + \text{NaOH} \rightarrow \text{RC(O)ONa} + \text{R}'\text{OH}$

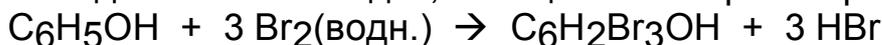
Предложенные эфиры можно идентифицировать по продуктам гидролиза.

По скорости гидролиза эфиры значительно различаются: фениловые >> этиловые > гексиловые. Эфиры двухосновных кислот - значительно быстрее эфиров одноосновных кислот. Вот почему неочищенные фенилацетат, диэтилоксалат и диэтилмалеинат содержат примеси соответствующих кислот и спиртов (фенола).

1. Гексилацетат —  $\text{CH}_3\text{C(O)OC}_6\text{H}_{13}$ ,  $M = 142$  г/моль. Бесцветная жидкость с цветочным запахом. Реакции с бромной водой, растворами перманганата калия, соды отрицательные.

Для осуществления гидролиза в пробирку помещаем ~0.5 мл эфира (~30 капель), ~0.7 г 20% раствора NaOH (~20 капель). Данное соотношение определяем из уравнения гидролиза. В течение 5-10 минут пробирку нагреваем на водяной бане. **Эти условия щелочного гидролиза применяются и в случае других эфиров.** Визуально изменений не наблюдается, остаются 2 слоя. Может появиться запах уксусной кислоты. Если прошел полный гидролиз, то органический слой содержит гексанол, трудно растворимый в воде. Реакции его (после отделения) с перечисленными выше реагентами отрицательные.

2. Фенилацетат —  $\text{CH}_3\text{C(O)OC}_6\text{H}_5$ ,  $M = 136$  г/моль. Желтая жидкость с запахом краски. За счет примеси фенола при действии бромной воды выпадает белый осадок, обесцвечивает раствор перманганата калия:



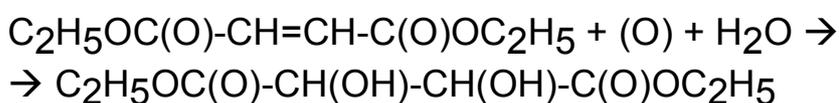
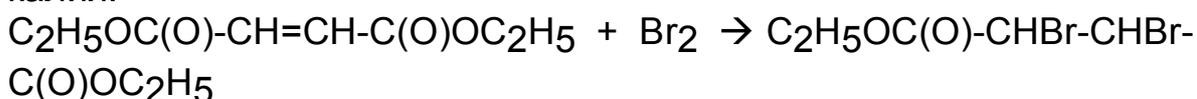
Гидролиз в указанный выше условиях проходит легко и полностью с образованием желтого гомогенного раствора с запахом

фенола. При добавлении бромной воды выпадает белый осадок, раствор перманганата калия обесцвечивается.

3. Этилбензоат —  $C_6H_5C(O)OC_2H_5$ ,  $M = 136$  г/моль. Бесцветная жидкость с приятным запахом. Реакции с бромной водой, растворами перманганата калия, соды отрицательная.

После гидролиза остаются два слоя. Из отделенного водного слоя после подкисления (по индикаторной бумаге) выпадают белые кристаллы бензойной кислоты.

4. Диэтилмалеинат — *цис*- $C_2H_5OC(O)-CH=CH-C(O)OC_2H_5$ ,  $M = 172$  г/моль. Бесцветная жидкость с запахом огуречного лосьона. За счет двойной связи обесцвечивает бромную воду и раствор перманганата калия:

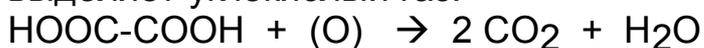


После гидролиза остаются два слоя. После разделения к водному слою добавляют HCl до нейтральной среды. Содержащаяся малеиновая кислота за счет двойной связи обесцвечивает бромную воду и раствор перманганата калия.

5. Диэтилоксалат —  $C_2H_5OC(O)-C(O)OC_2H_5$ ,  $M = 146$  г/моль.

Бесцветная жидкость с неприятным, раздражающим запахом. За счет примеси щавелевой кислоты обесцвечивает раствор перманганата калия, выделяет  $CO_2$  при действии раствора соды.

Гидролиз идет легко без нагревания. При добавлении раствора щелочи к эфиру сразу выпадает белый осадок оксалата натрия, который плохо растворяется в воде. Осадок при подкислении смеси растворяется с образованием щавелевой кислоты, которая обесцвечивает раствор перманганата калия, но не реагирует с бромной водой. При действии раствора соды щавелевая кислота выделяет углекислый газ.



**2. Всероссийская химическая олимпиада школьников. Областной этап**  
**18-19 января 2000 г.**

**10 класс. Теоретический тур**

1. В 8 пронумерованных пробирках находятся растворы следующих веществ:  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BaCl}_2$ . Расставьте их в необходимом порядке, если известно, что растворы №№ 6 и 8 образуют осадки с №№ 1,2,3,4, растворимые в №7. Кроме того, осадок № 4 с №№ 6,8 растворим в избытке № 8, а осадки №№ 1,2 с №№ 6,8 растворимы в избытке № 6. Раствор № 1 образует осадок с № 5, не растворимый даже в избытке № 7. Раствор № 3 с №№ 4 и 5 образует слабый электролит, при действии на который № 6 выпадает белый осадок, растворимый в № 7. Ваши рассуждения подтвердите уравнениями химических реакций. (25 б.)

2. Установлено, что в 1 л природной воды содержание гидрокарбонатов кальция и магния составляет 130 и 10.0 мг, а сульфатов тех же металлов 15.0 и 5.00 мг соответственно. Какой объем воды с указанным содержанием солей можно смягчить с использованием 1 кг минерала алюмосиликата натрия общей формулы  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ , если известно, что он способен обменивать ионы натрия на другие катионы, находящиеся в растворе? Какие минимальные массы негашеной извести и соды потребуются для экономного и полного устранения жесткости 1 м<sup>3</sup> воды? При этом следует учесть, что сода значительно дороже извести. Гидроксид магния считать нерастворимым соединением. (24 б.)

3. Какие химические реакции протекают в автомобиле, работающем на газовом топливе? (24 б.)

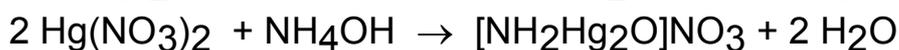
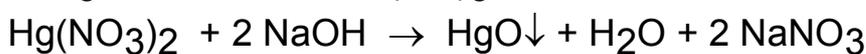
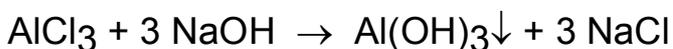
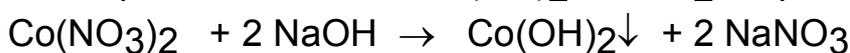
4. Алкен **A** массой 5.6 г полностью прореагировал с 8.1 г  $\text{HBr}$ . Полученное вещество **B** обработали металлическим натрием с образованием углеводорода **B**. Изобразите структурную формулу **A**, укажите и назовите все возможные структурные изомеры. Запишите уравнения указанных реакций, структурные формулы и названия веществ **B**, **B**. Зависит ли строение **B** и **B** от условий реакции **A** с  $\text{HBr}$ ? Ответ поясните. (27б.)

Решение задач

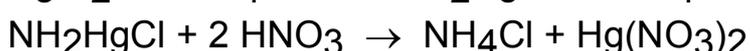
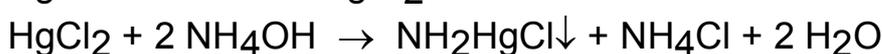
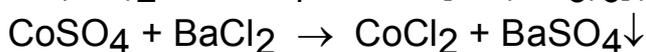
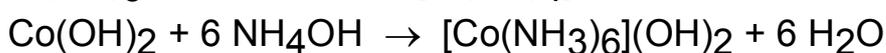
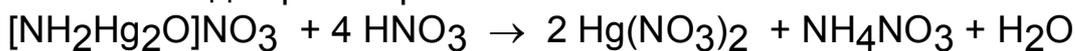
Задача 1.

№ 1 -  $\text{CoSO}_4$ , № 2 -  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , № 3 -  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , № 4 -  $\text{AlCl}_3$ , № 5 -  $\text{BaCl}_2$ , № 6 -  $\text{NH}_4\text{OH}$ , № 7 -  $\text{HNO}_3$ , № 8 -  $\text{NaOH}$ .

$\text{CoSO}_4$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{AlCl}_3$  дают осадки гидроксидов с  $\text{NaOH}$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$



Все эти осадки растворимы в азотной кислоте



### Задача 2.

В 1 м<sup>3</sup> воды содержится:

$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  (130 г / 162.1 г моль<sup>-1</sup> = 0.802 моль),

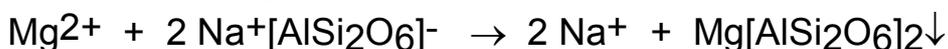
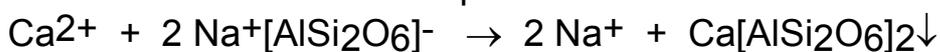
$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  (10 г / 146.4 г моль<sup>-1</sup> = 0.068 моль),

$\text{CaSO}_4$  (15 г / 136.1 г моль<sup>-1</sup> = 0.068 моль),

$\text{MgSO}_4$  (5 г / 120.4 г моль<sup>-1</sup> = 0.042 моль),

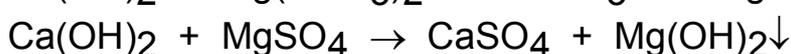
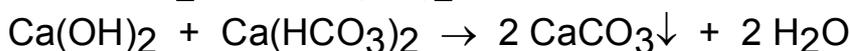
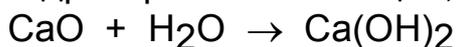
Суммарное содержание солей кальция и магния в 1 м<sup>3</sup> воды 1.022 моль.

В 1 кг алюмосиликата натрия  $\nu = 1000 \text{ г} / 202.2 \text{ г моль}^{-1} = 4.95 \text{ моль}$ .



$$V(\text{воды}) = 4.95 \text{ моль} / 1.022 \text{ моль м}^{-3} = \underline{\underline{2.43 \text{ м}^3}}$$

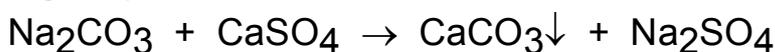
Сначала при использовании дешевого  $\text{CaO}$  удаляются гидрокарбонаты кальция, магния и сульфат магния:



$$\nu(\text{CaO}) = \nu(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2) + \nu(\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2) + \nu(\text{MgSO}_4) = 0.802 + 0.068 + 0.042 = 0.912 \text{ моль}$$

$$m(\text{CaO}) = 0.912 \cdot 56.1 = \underline{51.2 \text{ г}}$$

Во вторую очередь более дорогой содой удаляют  $\text{CaSO}_4$ , как бывший в растворе, так и образовавшийся при взаимодействии  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{MgSO}_4$

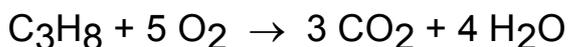
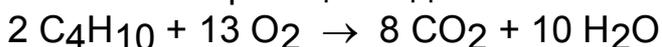


$$v(\text{Na}_2\text{CO}_3) = v(\text{CaSO}_4) + v(\text{MgSO}_4) = 0.110 + 0.042 = 0.152 \text{ моль.}$$

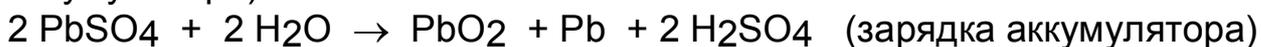
$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0.152 \cdot 106 = \underline{16.1 \text{ г}}$$

### Задача 3.

Химические реакции в двигателе:

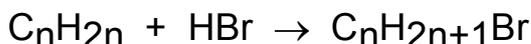


Электрохимические реакции в аккумуляторе:



Водород не выделяется на катоде при зарядке вследствие перенапряжения на электроде.

### Задача 4.

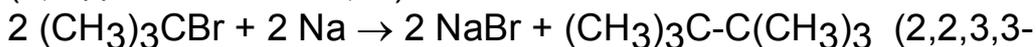
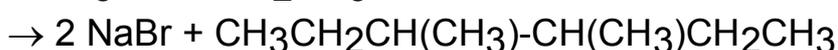
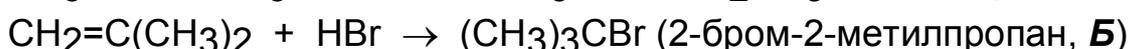
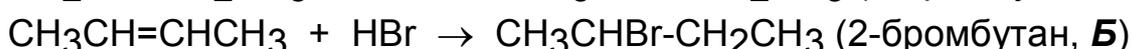
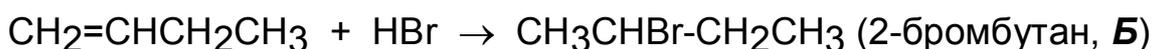
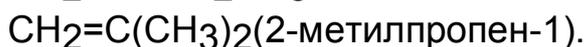


$$v(\text{HBr}) = 8.1 / 81 = 0.1 \text{ моль.}$$

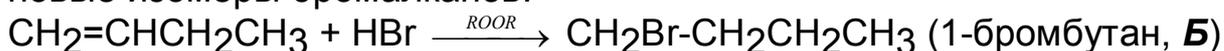
$$v(\text{C}_n\text{H}_{2n}) = v(\text{HBr}) = 0.1 \text{ моль.}$$

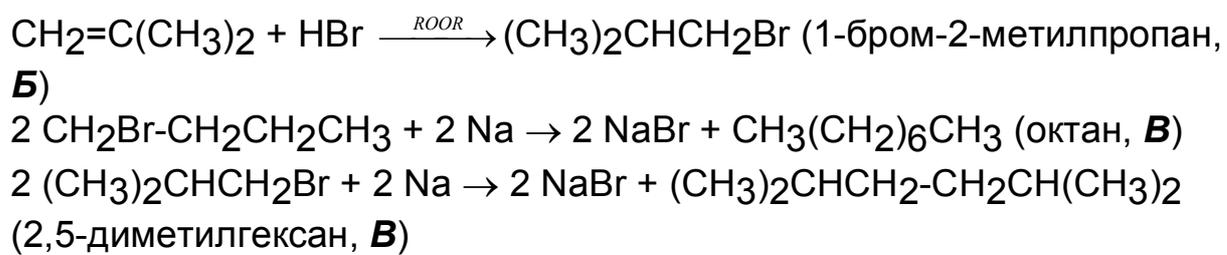
$$M(\text{C}_n\text{H}_{2n}) = 5.6 \text{ г} / 0.1 \text{ моль} = 56 \text{ г/моль.} \quad \text{Формула } \text{C}_4\text{H}_8.$$

3 изомера алкена **A**:



Если проводить присоединение  $\text{HBr}$  в присутствии органических пероксидов, то вместо ионного присоединения по правилу Марковникова будет протекать свободнорадикальное присоединение против правила Марковникова. Для двух алкенов при этом получатся новые изомеры бромалканов:





### 10 класс. Экспериментальный тур

В пяти пронумерованных пробирках находятся растворы солей:  $\text{Fe}^{2+}$ ;  $\text{Fe}^{3+}$ ;  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  вместе;  $\text{Cu}^{2+}$ ;  $\text{Cr}^{3+}$ .

С помощью имеющихся у Вас реактивов (раствор аммиака, едкого натра, серной кислоты, роданида аммония, желтой кровяной соли и красной кровяной соли) необходимо обнаружить пробирку со смесью катионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ .

После этого Вы получаете в свою мерную колбу указанный Вами раствор и выполняете определение массы катионов  $\text{Fe}^{2+}$  в выданном растворе с применением раствора перманганата калия известной концентрации. Результаты и уравнения реакций приведите в отчете.

Оборудование: штатив, бюретка, пробирки.

Реактивы: Для качественного анализа: растворы аммиака, NaOH,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{CNS}$ , желтой кровяной соли и красной кровяной соли.

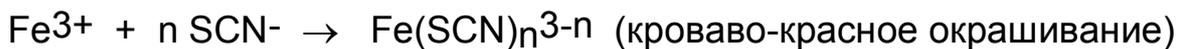
Для количественного анализа: стандартный раствор перманганата калия, раствор серной кислоты, дистиллированная вода.

#### Решение

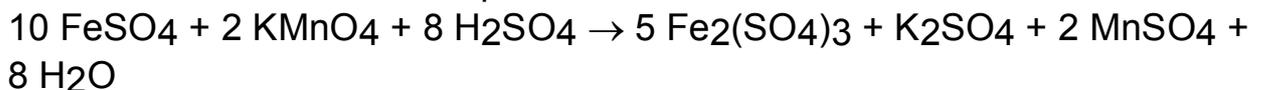
Ионы железа(II) определяют подкисленным раствором красной кровяной соли:



Ионы железа(III) определяют растворами желтой кровяной соли и роданида калия:



Количественный анализ проводят титрованием пробы перманганатом калия до исчезающей окраски:



Формула для расчета:

$$m(\text{Fe}^{2+}) = \frac{5 \cdot C(\text{KMnO}_4) \cdot V_{\text{мерной колбы}} \cdot 55,8}{V_{\text{пипетки}}}, \text{ г}$$

где  $|C|$  = моль/л

### 11 класс. Теоретический тур

1. Юный химик решил очистить бензойную кислоту методом перекристаллизации из горячей воды. Он взял 12.2 г вещества, растворил в воде при 75 °С, профильтровал в горячем виде раствор, охладил до 0°С и собрался отфильтровать выпавшие кристаллы. «Подождите дружище», - остановил его знающий химик. Вы правильно сделали, взяв горячей воды минимальный требуемый объем -  $X$  мл, и все же выход процесса очистки у Вас не превысит  $Y\%$ . Но если Вы хотите значительно понизить потери вещества, то возьмите несколько миллилитров концентрированной соляной кислоты.

В чем суть предложения знающего химика? Определите значения  $X$  и  $Y$ , если принять, что растворимость бензойной кислоты в воде целиком определяется ее диссоциацией. При 75 °С произведение растворимости бензойной кислоты (произведение концентраций образующихся ионов) равно 0.0324 моль<sup>2</sup>/л<sup>2</sup>. При 0 °С растворимость бензойной кислоты в воде составляет 0.16 г/100 мл. Плотность растворов бензойной кислоты и воды, горячих и холодных, принять за 1 (15 б.)

2. Насыщенный углеводород **A** в результате каталитического окисления кислородом воздуха в присутствии стеарата кобальта при нагревании и высоком давлении превращается частично во вторичный спирт **B**, частично в кетон **B**. Последний является одним из исходных веществ, используемых для получения синтетических волокон. При окислении **B** азотной кислотой с участием катализатора образуется соединение **Г** состава C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. При нагревании **Г** в присутствии уксусного ангидрида, образуется кетон **Д**, причем реакция сопровождается выделением CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O. Кетоны **B** и **Д** имеют сходное строение, но последний имеет на одну метиленовую группу меньше. Назовите и запишите структурные формулы соединений **A** - **Д**, схемы указанных превращений, в том числе приводящих к получению синтетического волокна. (34 б.)

3. Стандартная теплота образования HCl(г) равна 92.30 кДж/моль, энергия диссоциации H<sub>2</sub> и Cl<sub>2</sub> соответственно равны 436.0 и 242.4 кДж/моль. Что такое энергия химической связи в молекуле HCl? Чему она равна? Напишите термохимические уравнения для приведенных в задаче численных данных. (15 б.)

4. К 100 г 15% водного раствора спирта добавили 15 г его ближайшего гомолога. Из полученного раствора отобрали 4 г и

добавили избыток водного раствора  $\text{KMnO}_4$ . После нагревания в течение часа раствор профильтровали и выделили 2.32 г осадка коричневого цвета. Определите количества вещества и строение спиртов, назовите их. Напишите уравнения реакций спиртов с  $\text{KMnO}_4$  с учетом того, что в указанных условиях не происходит деструкция (разрушение) их углеродного скелета. (36 б.)

### Решение задач

#### Задача 1.



$\text{PR}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH } 75^\circ\text{C}) = [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+] = 0.0324 \text{ моль}^2/\text{л}^2$ . Отсюда находим концентрацию кислоты при  $75^\circ\text{C}$ :

$$C(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH } 75^\circ\text{C}) = [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = \sqrt{0.0324} = 0.18 \text{ моль/л.}$$

Объем горячего раствора:  $V = 12.2 \text{ г} / (122 \text{ г моль}^{-1} \cdot 0.18 \text{ моль л}^{-1}) = 0.556 \text{ л. } \underline{X = 556 \text{ мл}}$

Потери вещества вследствие его растворимости при  $0^\circ\text{C}$  составят:  
 $m(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH } 0^\circ\text{C}) = 556 \text{ г} \cdot 0.16 \text{ г} / 100 \text{ г} = 0.89 \text{ г.}$

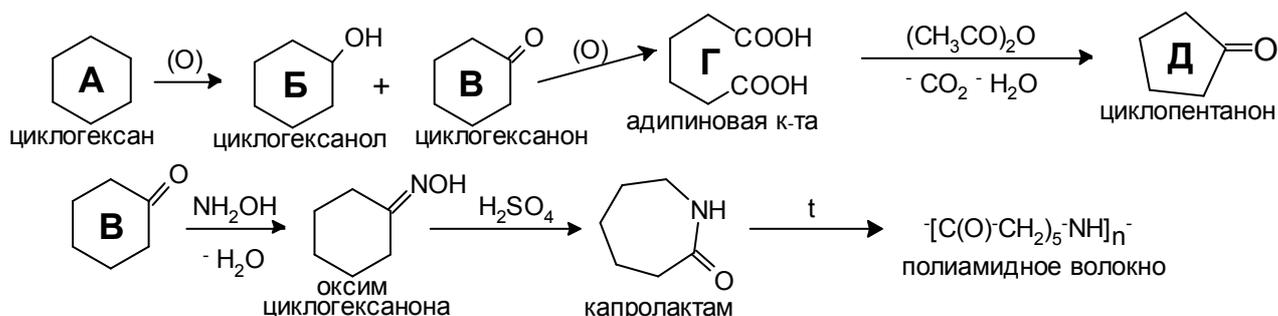
Выход процесса  $\eta = (12.2 \text{ г} - 0.89 \text{ г}) \cdot 100\% / 12.2 \text{ г} = 92.7\%$ .  $Y = 92.7\%$

Определим концентрацию  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  при  $0^\circ\text{C}$  по известной растворимости в чистой воде:

По идее знающего химика добавление сильного электролита  $\text{HCl}$  должно значительно увеличить  $[\text{H}^+]$ , и это приведет к смещению равновесия диссоциации влево и тем самым к сильному снижению  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]$ . Произойдет дополнительное выпадение кристаллов из раствора, и потери кристаллизации снизятся.

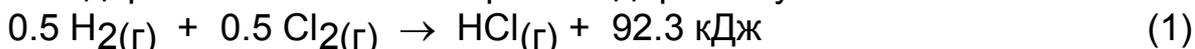
#### Задача 2.

Известно, что кетоны окисляются с расщеплением углеродной цепи до кислот. Кетон В при окислении дает не несколько, а один продукт г -  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$  - дикарбоновую адипиновую кислоту, следовательно это циклогексанон. Исходный углеводород А - циклогексан.



#### Задача 3.

Стандартная теплота образования вещества - это тепловой эффект реакции образования 1 моль вещества из простых веществ, взятых в стандартном состоянии и при стандартных условиях:



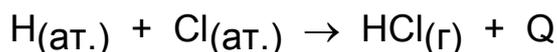
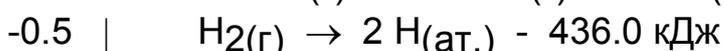
Энергия диссоциации равна тепловому эффекту реакции диссоциации 1 моль  $\text{HCl}(\text{г})$  на атомы:



Энергия связи  $\text{HCl}$  - это теплота, которая выделяется при образовании 1 моль вещества в газообразном состоянии из атомов:



Чтобы определить  $Q$ , нужно сложить уравнения 1-3 с учетом коэффициентов:



$$Q = E_{\text{св.}} = 92.3 - 0.5(-436.0 - 242.4) = 431.5 \text{ (кДж/моль)}.$$

#### Задача 4.

В зависимости от строения спирта в реакции с  $\text{KMnO}_4$  в указанных условиях может выделяться разное количество  $\text{MnO}_2$ . Вот 4 основных типа процессов с первичными, вторичными и третичными спиртами:



$$v(\text{ROH}):v(\text{MnO}_2) = 1:2$$



$$v(\text{ROH}):v(\text{MnO}_2) = 1:1.33$$



$$v(\text{ROH}):v(\text{MnO}_2) = 1:0.67$$



$$v(\text{ROH}):v(\text{MnO}_2) = 1:0$$

Строение спиртов неизвестно. Суммарная масса их в исходном растворе  $15 + 15 = 30 \text{ г}$ , а в пробе для окисления -  $m(\text{ROH суммарная}) = 30 \text{ г} \cdot 4 \text{ г} / 115 \text{ г} = 1.04 \text{ г}$  (по  $0.52 \text{ г}$  каждого).

Образовалось  $\text{MnO}_2$  в реакции:  $v(\text{MnO}_2) = 2.32 \text{ г} / 86.94 \text{ г моль}^{-1} = 0.0266 \text{ моль}$ .

**Вариант №1.** Метанол и этанол. Метанол должен реагировать в соответствии с уравнением 1 [ $v(\text{ROH}):v(\text{MnO}_2) = 1:2$ ], а этанол - по ур. 2 [ $v(\text{ROH}):v(\text{MnO}_2) = 1:1.33$ ]. Поскольку массы спиртов равны и

количества вещества спиртов приблизительно равны, то  $\nu(\text{РОН сумм.}) \approx \nu(\text{MnO}_2) / 1.66 = 0.016$  моль.

Средняя  $M(\text{РОН}) = 1.04 \text{ г} / 0.016 \text{ моль} = 65 \text{ г/моль}$ , т.е. выше  $M(\text{CH}_3\text{ОН}) = 32$  и  $M(\text{C}_2\text{H}_5\text{ОН}) = 46$ . Вариант не подходит.

**Вариант №2.** Два первичных спирта. Оба они должны реагировать в соответствии с уравнением 2.  $\nu(\text{РОН сумм.}) = \frac{1}{1.33} \cdot \nu(\text{MnO}_2) = \frac{1}{1.33} \cdot 0.0266 = 0.02$  моль.

Средняя  $M(\text{РОН}) = 1.04 \text{ г} / 0.02 \text{ моль} = 50.2 \text{ г/моль}$ . Это значение находится между  $M(\text{C}_2\text{H}_5\text{ОН}) = 46$  и  $M(\text{C}_3\text{H}_7\text{ОН}) = 60$ . Вариант подходит.

**Вариант №3.** Один первичный, другой вторичный спирт. Первичный должен реагировать в соответствии с уравнением 2 [ $\nu(\text{РОН}):\nu(\text{MnO}_2) = 1:1.33$ ], а вторичный - ур. 3 [ $\nu(\text{РОН}):\nu(\text{MnO}_2) = 1:0.67$ ]. Поскольку массы спиртов равны и количества вещества спиртов приблизительно равны, то  $\nu(\text{РОН сумм.}) \approx \nu(\text{MnO}_2) = 0.0266$  моль.

Средняя  $M(\text{РОН}) = 1.04 \text{ г} / 0.0266 \text{ моль} = 39.1 \text{ г/моль}$ . Это значение находится между  $M(\text{C}_2\text{H}_5\text{ОН}) = 46$  и  $M(\text{CH}_3\text{ОН}) = 32$ . Вариант не подходит.

**Вариант №4.** Два вторичных спирта. Оба они должны реагировать в соответствии с уравнением 3.  $\nu(\text{РОН сумм.}) = \frac{1}{0.67} \cdot 0.0266 = 0.04$  моль.

Средняя  $M(\text{РОН}) = 1.04 \text{ г} / 0.04 \text{ моль} = 26 \text{ г/моль}$ . Это значение ниже  $M(\text{CH}_3\text{ОН}) = 32$ . Вариант не подходит.

**Вариант №5.** Один вторичный, другой третичный спирт. Вторичный должен реагировать в соответствии с уравнением 3 [ $\nu(\text{РОН}):\nu(\text{MnO}_2) = 1:0.67$ ], а третичный не реагирует.

$\nu(\text{РОН сумм.}) \approx \frac{1}{0.33} \cdot 0.0266 = 0.08$  моль.

Средняя  $M(\text{РОН}) = 1.04 \text{ г} / 0.08 \text{ моль} = 13 \text{ г/моль}$ . Вариант не подходит.

**Вариант №6.** Один первичный, другой третичный спирт. Аналогичный расчет дает значение средней  $M(\text{РОН}) = 1.04 \text{ г} / 0.04 \text{ моль} = 26 \text{ г/моль}$ . Вариант не подходит.

Итак, единственный вариант - этанол и пропанол-1. Найдем  $\nu(\text{спиртов})$ :

$\nu(\text{C}_2\text{H}_5\text{ОН}) = 0.52 \text{ г} / 46 \text{ г моль}^{-1} = 0.0113 \text{ моль}$

$\nu(\text{C}_3\text{H}_7\text{ОН}) = 0.52 \text{ г} / 60 \text{ г моль}^{-1} = 0.0087 \text{ моль}$

$\nu(\text{MnO}_2) = (0.0113 + 0.0087) \cdot 1.33 = 0.266 \text{ моль}$ . Правильность решения подтверждена.

### 11 класс. Экспериментальный тур

В четырех пробирках находятся четыре твердых вещества, встречающиеся в природе. Среди них два вещества входят в состав основных групп продуктов питания. На основании опытов по отношению к нагреванию, изучению растворимости, идентификации функциональных групп с использованием имеющихся реактивов установите вероятное строение всех четырех веществ, дайте их названия, запишите уравнения проведенных реакций. Какие два вещества входят в состав биополимеров - продуктов питания? (40 б.)

Реактивы: Водные растворы NaOH (2 н), HCl (10%), NaHCO<sub>3</sub> (5%), CuSO<sub>4</sub> (0.2 н), AgNO<sub>3</sub> (0.1 н), NH<sub>4</sub>OH (конц.), дистиллированная вода.

Оборудование: Штатив с пробирками, держатель для пробирок, стеклянная палочка, стеклянная воронка, фильтровальная бумага, индикаторная бумага, ножницы, горелка Бунзена, водяная баня.

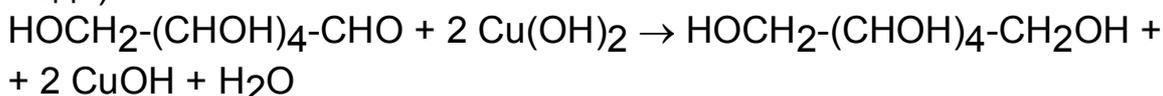
#### Решение

Предложен следующий набор веществ: поваренная соль, глюкоза, янтарная кислота, аминокислота.

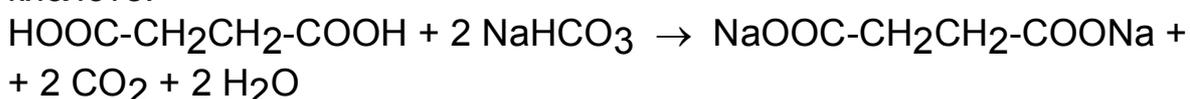
По классической физиологии существуют 3 группы основных продуктов питания: белки, жиры, углеводы. В предложенном ряду веществ аминокислота и глюкоза входят в состав биополимеров (белков и углеводов).

**1) NaCl - хлорид натрия** - окрашивает пламя в желтый цвет (ионы натрия), растворим в воде, при действии раствора AgNO<sub>3</sub> выпадает белый творожистый осадок AgCl, растворимый в водном аммиаке.

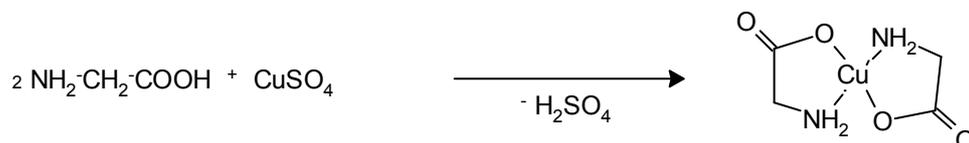
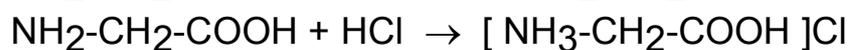
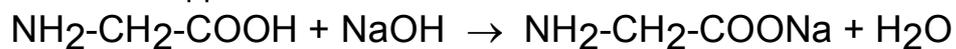
**2) Глюкоза -HOCH<sub>2</sub>-(CHOH)<sub>4</sub>-CHO** - при нагревании дает сильный запах жженого сахара, на палочке остается уголь, Растворима в воде, при действии раствора CuSO<sub>4</sub> и щелочи образует раствор ярко-синего цвета, при нагревании которого образуется желтое окрашивание (гидрат закиси меди), переходящее в красное (закись меди).



**3) Янтарная кислота - HOOC-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-COOH** - растворяется в воде, раствор имеет кислую реакцию, при действии соды выделяет CO<sub>2</sub>, хорошо растворяется в щелочи, почти не растворяется в соляной кислоте.



**4) Аминоуксусная кислота -  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  - глицин** - растворима в воде, раствор имеет нейтральную реакцию. При действии соды углекислый газ не выделяется. Растворима в щелочи и кислоте. При действии раствора  $\text{CuSO}_4$  образует интенсивное синее окрашивание хелата меди.



**3. Всероссийская химическая олимпиада школьников. Областной этап**  
**11-12 января 2001 г.**

**10 класс. Теоретический тур**

1. В 9 пробирках налиты растворы следующих веществ: гидроксидов натрия и аммония, соляной кислоты, хлоридов бария, кальция, натрия и алюминия, нитрата серебра и сульфата меди. Расставьте их в необходимом порядке, если известно:

- Раствор 5 образует осадки с растворами 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9, а при сильном разбавлении – только с 1, 2, 3, 4, 7, 8, 9. Все осадки растворяются в избытке 7. Кроме этого:
- Раствор 3 образует осадки с 4, 7. Они растворяются в избытке 4.
- 6 образует осадок с 1, 4, 7, 8, а при сильном разбавлении – только с 4, 7, 8.
- Растворимость осадка 6 с 1 уменьшается при нагревании.
- В растворе 9 лакмусовая бумажка изменяет свой цвет, но окраска вновь изменяется, если к 9 прилить 7.

Ваши рассуждения подтвердите уравнениями реакций. (21 б.)

2. После сплавления смеси оксида хрома(III), хлората калия и поташа получили плав, из которого выделили 10 г одного из продуктов реакции желтого цвета. Последний растворили в воде, добавили ацетат свинца и едкий натр. Компоненты такого раствора вступают в реакцию в мольном соотношении 1 : 2 : 2, и при этом получается вещество, известное под названием «крон красный», представляющее собой соединение свинца(II), структура которого аналогична «двойным солям».

- Напишите уравнения всех указанных реакций.
- Вычислите массу полученного соединения. (25 б.)

3. Одну из двух пластинок одного и того же металла поместили в раствор нитрата серебра, а другую – в раствор сульфата меди. Когда в обоих растворах прореагировало одинаковое количество металла и выделились соответствующие количества серебра и меди, масса первого из указанных растворов уменьшилась на 1.92 г, а второго – на 0.39 г.

Известно, что гидроксид металла не растворяется в растворе щелочи, но хорошо растворим в растворе хлорида аммония.

- Напишите уравнения соответствующих реакций.
- Установите, из какого металла изготовлены пластинки. (30 б.)

4. Анализ органического вещества показал содержание 54.2% углерода, 5.7% водорода и 40.1% хлора. В молекуле его содержатся 4 атома углерода. Соединение при комнатной температуре

обесцвечивает бромную воду и раствор перманганата калия. Приведите удовлетворяющую условиям структурную формулу вещества, которое имеет важное промышленное значение. Какое? Обоснуйте ответ. Приведите уравнения указанных реакций. (24 б.)

### Решение задач

#### Задача 1.

1- CaCl<sub>2</sub> 2- NaCl 3- AlCl<sub>3</sub> 4- NaOH 5- AgNO<sub>3</sub> 6- CuSO<sub>4</sub>  
7- NH<sub>4</sub>OH 8- BaCl<sub>2</sub> 9- HCl

7 уравнений образования осадков:  $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl \downarrow$   
 $Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4 \downarrow$   $Ca^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow CaSO_4 \downarrow$   
 $2 Ag^+ + SO_4^{2-} \rightarrow Ag_2SO_4 \downarrow$   $Al^{3+} + 3 OH^- \rightarrow Al(OH)_3 \downarrow$   
 $Cu^{2+} + 2 OH^- \rightarrow Cu(OH)_2 \downarrow$   $2Ag^+ + 2 OH^- \rightarrow Ag_2O \downarrow + H_2O$

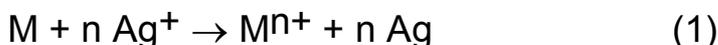
4 уравнения растворения осадков:  $Al(OH)_3 + OH^- \rightarrow Al(OH)_4^-$   
 $Ag_2O + 4 NH_3(в) + H_2O \rightarrow 2 [Ag(NH_3)_2]OH$   
 $AgCl + 2 NH_3(в) \rightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl$   
 $Ag_2SO_4 + 4 NH_3(в) \rightarrow [Ag(NH_3)_2]_2SO_4$

#### Задача 2.

$Cr_2O_3 + KClO_3 + 2 K_2CO_3 \rightarrow 2 K_2CrO_4 + KCl + 2 CO_2$   
 $CrO_4^{2-} + 2 Pb^{2+} + 2 OH^- \rightarrow PbCrO_4 \cdot Pb(OH)_2 \downarrow$  (крон красный)  
 $\nu(K_2CrO_4) = 10 \text{ г} / (194.2 \text{ г/моль}) = 0.051 \text{ моль}$   
 $\nu[PbCrO_4 \cdot Pb(OH)_2] = \nu(K_2CrO_4) = 0.051 \text{ моль}$   
 $m[PbCrO_4 \cdot Pb(OH)_2] = 0.051 \text{ моль} \cdot (564.4 \text{ г/моль}) = \underline{28.8 \text{ г}}$

#### Задача 3.

Металл электрохимически более активен, чем медь и серебро.



В обоих случаях на моль растворившегося металла выделились эквивалентные количества серебра и меди, соответственно (107.9n) г Ag и (63.5n / 2 = 31.8n) г Cu. Пусть **x** – количество моль растворившегося металла. Выразим изменение массы раствора (реакция 1) как разность массы удаленных ионов серебра и массы поступивших в раствор ионов металла:

$$\Delta m_1 = (107.9n - M)x = 1.92 \text{ г} \quad (\text{где } M - \text{молярная масса металла})$$

$$\text{Аналогично для реакции 2:} \quad \Delta m_2 = (31.8n - M)x = 0.39 \text{ г}$$

Решение системы из 2 полученных уравнений с 3 неизвестными дает:  
**M = 12.4n**

Возможны несколько вариантов:

$n = 1$ ,  $M = 12.4$  г/моль (такой металл не существует);

$n = 2$ ,  $M = 24.8$  г/моль (для магния - 24.3 г/моль);

$n = 3$ ,  $M = 37.2$  г/моль (не существует);

$n = 4$ ,  $M = 49.6$  г/моль:

**Титан** 47.9 г/моль, в растворе может существовать в виде  $Ti^{4+}$ , но титан не реагирует с растворами солей, а его гидроксид растворяется в щелочах;

**Хром** 52 г/моль, но ионы  $Cr^{4+}$  в растворе не существуют;

**Железо** 55.8 г/моль, но ионы  $Fe^{4+}$  в р-ре не существуют.

Таким образом, металл – **магний**

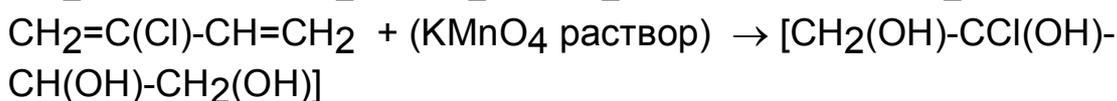
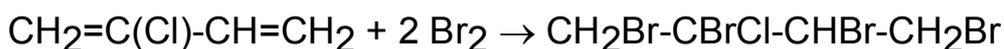


#### Задача 4.

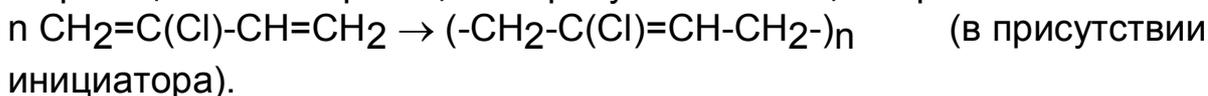
Рассчитаем простейшую формулу вещества:

$$C : H : Cl = 54.2 / 12 : 5.7 / 1 : 40.1 / 35.5 = 4.52 : 5.7 : 1.13 = 4 : 5 : 1$$

Формула  $C_4H_5Cl$



2-хлорбутадиен-1,3 имеет тривиальное название хлоропрен и применяется для синтеза полихлоропрена – хлоропренового каучука – по реакции полимеризации в присутствии инициатора.



### 10 класс. Экспериментальный тур

В шести пронумерованных пробирках находятся водные растворы одинаковой концентрации следующих веществ: буры, кальцинированной соды, пищевой соды, каустика, нашатыря и хлороводорода.

1. С помощью имеющихся растворов и индикатора фенолфталеина установите какие вещества находятся в каждой из пробирок. Напишите уравнения и укажите визуальный эффект соответствующих реакций.

**Оборудование:** пробирки с капиллярами, микропробирки для проведения реакций.

2. После установления веществ определите молярную концентрацию раствора буры с помощью 0.1 моль/литр раствора соляной кислоты методом титрования с индикатором фенолфталеином. Необходимые расчеты обосновать уравнением реакции при титровании.

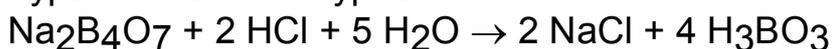
**Оборудование:** бюретка для титрования, позволяющая с достаточной точностью измерить объем титранта; мерная пипетка (10 мл.) для отбора анализируемой пробы; коническая колба для титрования.

Титрование заключается в последовательном добавлении к анализируемой пробе небольших порций титранта (раствора реагента с известной концентрацией) до достижения момента эквивалентности.

**Примечание:** Концентрация раствора буры  $\approx$  в 10 раз ниже концентрации остальных растворов.

### Решение

Фенолфталеин не окрашивается только в пробирках, содержащих хлорид аммония (нашатырь) и HCl. Запах аммиака появляется при добавлении щелочных растворов к нашатырю. При добавлении по каплям раствора HCl к гидрокарбонату и карбонату натрия в присутствии фенолфталеина первый меняет окраску в 2 раза раньше (требуется в 2 раза меньше капель). При добавлении по каплям раствора HCl к едкому натру и буре в присутствии фенолфталеина первый меняет окраску в 2 раза раньше. Титрование буры основано на уравнении:



### 11 класс. Теоретический тур

1. Известен классический метод определения ряда галогенсодержащих соединений, например брома, бромата натрия, гипохлорита натрия, хлорной меди, перхлората лития, йодата калия. Во всех случаях указанные вещества взаимодействуют с избытком йодида калия (чаще всего в присутствии серной кислоты), при этом выделяется окрашенный продукт. Последний реагирует с добавляемым по каплям раствором тиосульфата натрия известной концентрации до достижения точки эквивалентности.

а) Напишите уравнения реакций с участием приведенных выше соединений

б) Для контроля завершенности аналитической реакции предложите оптимальный индикатор.

Одна из указанных выше реакций использована для анализа раствора серной кислоты. Для этого к раствору, содержащему йодид калия и йодат калия в необходимом соотношении, добавили 100 мл раствора серной кислоты, которая израсходовалась полностью. Один из продуктов реакции взаимодействует без остатка с 0.1 моль тиосульфата натрия.

в) Вычислите молярную концентрацию использованного раствора серной кислоты. (28 б.)

2. Ациклическое органическое соединение, не обесцвечивающее бромную воду, содержит 66.67% С и 11.11% Н, остальное - кислород. Плотность его паров по водороду 36. Образец соединения массой 0.144 г подвергли окислению действием дихромата калия в присутствии концентрированной серной кислоты. Продукт окисления выделен количественно и он является органической кислотой. Последнюю превратили в натриевую соль и подвергли сжигению. Для нейтрализации нелетучего остатка было израсходовано 20 мл 0.2М соляной кислоты. Установите формулу и назовите исследуемое вещество и вещество остатка после сжигения. Запишите уравнения указанных реакций. (22 б.)

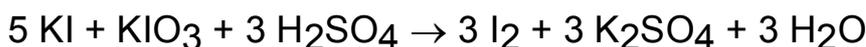
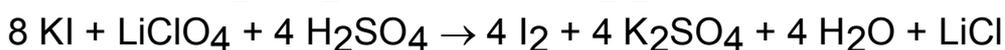
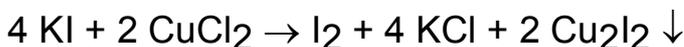
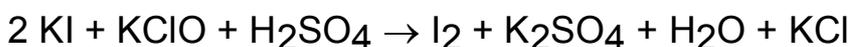
3. Соединение А имеет молекулярную формулу  $C_5H_8O$ . При исчерпывающем гидрировании оно поглощает 1 моль водорода, образуя соединение Б. Оба эти соединения реагируют с металлическим натрием. Вещество Б в реакции с трибромидом фосфора образует соединение В ( $C_5H_9Br$ ). Последнее обработали магнием в эфире и полученный раствор магниорганического соединения смешали с водой. В результате получили органический продукт Г, который не содержит метильных групп. Назовите все

соединения, напишите их структурные формулы, уравнения реакций.  
(24 б.)

4. Некоторое количество этанола, находившегося при 20 °С, полностью испарили пропусканием минимально необходимого количества (160 г) паров метанола с температурой 193.6 °С. Получилась газообразная смесь спиртов с температурой 78 °С. Ее подвергли каталитическому окислению кислородом с образованием смеси двух кислот, которую нейтрализовали эквивалентным количеством раствора едкого кали. Полученный таким образом раствор выпарили досуха, и твердый остаток обработали концентрированной серной кислотой. При этом выделился оксид углерода(II). Вычислите массу взятого этанола и объем выделившегося СО (в условиях: 24 °С, 748 мм рт. ст.). Известно, что теплоемкость жидкого этанола  $C_p(C_2H_5OH_{ж.}) = 2.428$  кДж/кг град,  $C_p(CH_3OH_{г.}) = 1.622$  кДж/кг град,  $\Delta H$  испарения этанола = 839 кДж/кг, температура кипения этанола 78 °С. (26 б.)

#### Решение задач

##### Задача 1.



$$v(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.5 v(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.05 \text{ моль.}$$

$$C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.05 \text{ моль} / 0.1 \text{ л} = \underline{\underline{0.5 \text{ моль/л}}}$$

##### Задача 2.

Из условий: вещество ненасыщенное, нециклическое и помимо углерода и водорода содержит кислород  $100 - 66.66 - 11.11 = 22.22\%$ .

$$C : H : O = (66.67 / 12) : (11.11 / 1) : (22.22 / 16) = 5.56 : 11.11 : 1.39 = 4 : 8 : 1$$

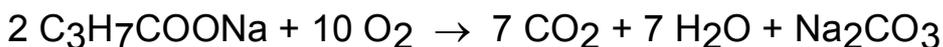
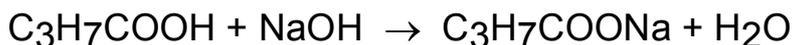
Простейшая молекулярная формула  $C_4H_8O$  ( $M = 72$ ).

Возможны 3 варианта: бутаналь  $CH_3CH_2CH_2C(O)H$ ,

2-метилпропаналь  $(CH_3)_2CH-C(O)H$ , бутанон-2  $CH_3C(O)CH_2CH_3$

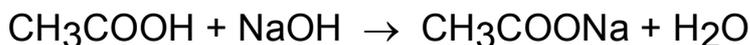
Рассмотрим превращения в случае бутанала или 2-метилпропаналя.

Окисление их до бутановой или 2-метилпропановой кислот:



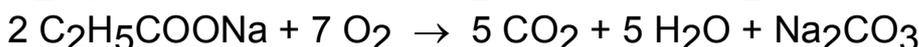
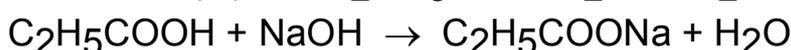
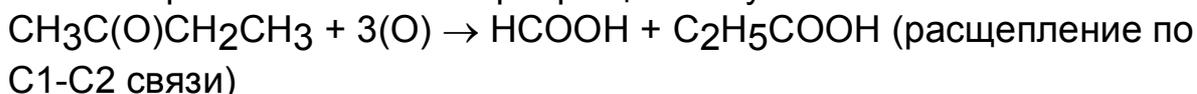
Следовательно, из 1 моль бутанала или 2-метилпропанала должно получиться 0.5 моль  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Рассмотрим превращения в случае бутанона-2. Первая возможность:  
 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3 + 3(\text{O}) \rightarrow 2 \text{CH}_3\text{COOH}$  (расщепление по C2-C3 связи)



Следовательно, из 1 моль бутанона-2 должно получиться 1 моль  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Вторая возможность превращения бутанона-2:



Следовательно, из 1 моль бутанона-2 должно получиться 0.5 моль  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  через метановую и пропановую кислоты или 1 моль через уксусную кислоту.

Проанализируем результаты титрования нелетучего остатка после сжигания.



$$v(\text{HCl}) = 0.02 \text{ мл} \cdot 0.2 \text{ моль/л} = 0.004 \text{ моль}$$

$$v(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0.5 v(\text{HCl}) = 0.002 \text{ моль}$$

Следовательно, из 0.004 моль неизвестного вещества получается точно 0.002 моль  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

**Ответ: бутаналь либо 2-метилпропаналь**

*Примечание.* Продуктом сжигания может быть NaOH, это не влияет на результат вычислений.

### Задача 3.

Неизвестное вещество – **циклопентен-2-ол** или **циклопентен-3-ол**.



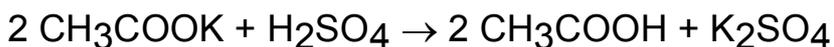
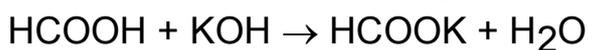
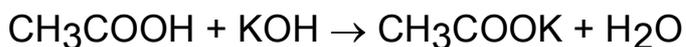
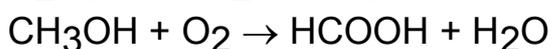
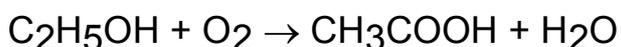
$2 \text{ROH} + 2 \text{Na} \rightarrow 2 \text{RONa} + \text{H}_2$  (ROH = циклопентенол, циклопентанол)

Задача 4.

Количество теплоты, выделившееся при охлаждении 160 г паров метанола от 193.6 °С до 78 °С, равно количеству теплоты, поглощенному неизвестным количеством  $x$  кг этанола при нагревании от 20 °С до 78 °С и испарении его.

$$(0.160 \text{ кг}) \cdot (1.622 \text{ кДж/кг град}) \cdot (193.6 - 78 \text{ град}) = (x \text{ кг}) \cdot (2.428 \text{ кДж/кг град}) \cdot (78 - 20 \text{ град}) + (x \text{ кг}) \cdot (839 \text{ кДж/кг})$$
$$30.00 = 140.8 x + 839 x$$
$$= 979.8 x$$

$$x = 0.0306 \quad \text{Масса этанола} = \mathbf{30.6 \text{ г}}$$

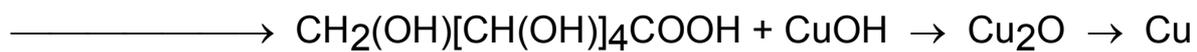


$$\nu(\text{CH}_3\text{OH}) = (160 \text{ г}) / (32 \text{ г/моль}) = 5 \text{ моль} \quad \nu(\text{CO}) = 5 \text{ моль}$$

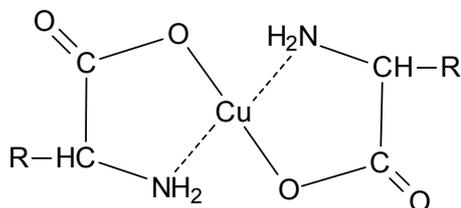
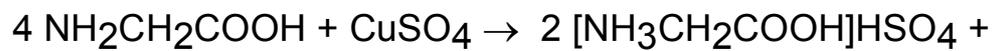
$$V_{\text{O}}(\text{CO}) = (5 \text{ моль}) \cdot (22.4 \text{ л/моль}) = 112 \text{ л.}$$

$$V(\text{CO}) = (112 \text{ л}) \cdot (760 \text{ мм рт. ст.}) \cdot (273 + 24) / (748 \text{ мм рт. ст.}) \cdot 273 = \mathbf{123.8 \text{ л.}}$$





**α-аминокислота** – не реагирует с содой, дает темно-синее окрашивание с сульфатом меди – хелатное соединение:



**NaOH** – образует с сульфатом меди осадок синего цвета  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ .