Харьковская областная химическая олимпиада 2010-2011 уч. г.

10 класс

- **1. Минерал.** Ценный минерал **A**, который используется при получении алюминия, содержит натрий (массовая доля 32.86%), а также алюминий и фтор.
 - 1. Выведите формулу минерала А.
- 2. В чем заключается способ получения алюминия при помощи этого минерала? Приведите соответствующие реакции.
- 3. Приведите геометрическое строение комплексного иона, который входит в состав минерала **A**, укажите тип гибридизации центрального атома.
- **2. Твердое, жидкое, газообразное.** Вещество **А** является газом при 25°C. Оно широко употребляется в народном хозяйстве: при соединении металлических изделий, для получения уксусной кислоты и т.д. Строение ядовитой жидкости **B**, кристаллизующейся при 5°C, вызывало в XIX веке большое количество дискуссий; **B** применяется в качестве растворителя, а также в качестве исходного вещества для синтеза самых разных органических соединений. Твердый материал **C** полупроводник черного или серого цвета.
- 1. Определите строение соединений **A**, **B**, **C**, если все они бинарны, а содержание одного из элементов в каждом из них в 11.9 раз больше второго. Приведите структурные формулы соединений **A**, **B**, **C**, назовите их.
- 2. Как в промышленности получают зашифрованные соединения? Объясните примеры использования соединения **A** в народном хозяйстве, запишите уравнения реакций.
- **3**. Элемент. Водные растворы соединений **A** и **Б**, содержащие элемент **X**, по-разному изменяют окраску лакмусовой бумаги. Соединения **A** и **Б**, взаимодействуя между собой, образуют соединение **B** с массовой долей элемента **X** 35%. При взаимодействии металлического цинка с разбавленным раствором соединения **A** тоже образуется соединение **B**, которое разлагается при нагревании, образуя простое вещество элемента **X**, газ **Г** и соединение **Д**. При сжигании **Б** в **Г** также получается простое вещество элемента **X** и вещество **Д**.
 - 1. О каких веществах идет речь? Запишите уравнения соответствующих реакций.
- 2. Запишите структурные формулы соединений **А** и **Б**. Укажите валентность, степень окисления и степень гибридизации неконцевых атомов в этих структурах.
- **4.** Электролиз. Через последовательно соединенные электролизеры с инертными электродами пропускают электрический ток. В первом электролизере содержится раствор хлорида бария, а во втором сульфита калия (количества веществ равны). Ток пропускают до отрицательной реакции на хлорид-ионы в первом электролизере. Для этого потребовалось пропустить ток силой 32.17 А в течение 50 минут. Полученные после окончания электролиза растворы смешали.
- 1. Какие процессы проходят в электролизерах? Какие качественные реакции на хлорид-ионы Вы знаете? Запишите уравнения реакций.
- 2. Какой была молярная концентрация веществ в электролизерах до электролиза, если объем раствора хлорида бария был равен 0.455 л, а сульфита калия 0.375 л? Чему была равна массовая доля растворенных веществ до электролиза, если плотности растворов принять равными единице?
- 3. Какое количество веществ выделилось на электродах электролизеров до смешивания растворов? Какая масса осадка образовалась после смешения растворов (считать осаждение полным)? Используйте постоянную Фарадея: $1F = 96485 \text{ Kn} \cdot \text{моль}^{-1}$.

- **5. Интересный углеводород.** Газообразный углеводород **A** простейший представитель своего класса проявляет значительную химическую активность. Углеводород **A** с избытком брома образует вещество **Б**; с водородом в присутствии никелевого катализатора вещество **B**, а с избытком хлороводорода образует вещество **Г**. Углеводород **A** присоединяет воду в присутствии катализатора с образованием ацетона. Углеводород **A** подвергается внутримолекулярной перегруппировке в щелочной среде, а продукт перегруппировки образует нерастворимые осадки с солями тяжелых металлов. Димеризация **A** при нагревании и освещении приводит к образованию смеси двух циклических продуктов с массовой долей углерода 90.0%.
- 1. Назовите углеводород **A** и приведите его структурную формулу, если известно, что димеризация алкинов в описанных условиях не проходит.
 - 2. Назовите вещества \mathbf{F} , \mathbf{B} , $\mathbf{\Gamma}$ и приведите их графические формулы.
 - 3. Как можно получить углеводород А?
 - 4. Напишите уравнения всех упомянутых реакций.
- **6. Кислота.** Органическая кислота **A** в присутствии серной кислоты образует с этиловым спиртом малорастворимое в воде вещество **Б**, имеющее фруктовый запах, причем молярная масса **Б** в 1.47 раза больше молярной массы **A**. Водный раствор вещества **A** объемом $10.0 \, \text{л}$, имеющий концентрацию $0.01 \, \text{моль/л}$, содержит $6.26 \cdot 10^{22} \, \text{частиц}$ без учета молекул воды.
- 1. Расшифруйте соединения **A** и **Б**, запишите уравнение получения соединения **Б**. Как можно с помощью качественных реакций отличить водный раствор вещества **A** от водных растворов: а) метанола; б) серной кислоты; в) гидроксида натрия.
 - 2. Установите значение степени диссоциации вещества А.
- 7. Задание экспериментального тура. Простое вещество **X** широко распространено в природе. Это неметалл, встречается в виде нескольких аллотропных модификаций.

На природное соединение железа и вещества X подействовали раствором хлороводородной кислоты. Выделившийся газ A с запахом тухлых яиц пропустили через подкисленный раствор перманганата калия (опыт №1).

- В опыте №2 газ **A** пропустили через раствор, содержащий ионы свинца (II). После окончания реакции в пробирку добавили раствор пероксида водорода. Данные процессы широко используются в реставрационной практике.
 - 1. Опишите наблюдения.
- 2. Определите зашифрованные вещества, приведите уравнения реакций, которые протекают, в ионном виде.
 - 3. Назовите 3 аллотропные модификации элемента X.
- 4. В каких конкретно реставрационных работах применяют процессы, протекающие в опыте N = 2?

Харківська обласна хімічна олімпіада 2010-2011 навч. р.

10 клас

- **1. Мінерал.** Цінний мінерал **A**, який використовується для отримання алюмінію, містить Натрій (масова частка 32.86%), а також Алюміній та Флуор.
 - 1. Виведіть формулу мінералу А.
- 2. В чому суть способу добування алюмінію за допомогою цього мінералу? Наведіть відповідні реакції.
- 3. Наведіть геометричну будову комплексного іона, що входить до складу мінералу **A**, вкажіть тип гібридизації центрального атома.
- **2. Тверде, рідке, газувате.** Речовина **A** ϵ газом при 25°C. Вона широко використовується в народному господарстві: при з'єднанні металевих виробів, для отримання оцтової кислоти і т.д. Будова отруйної рідини **B**, що кристалізується при 5°C, викликала в XIX столітті велику кількість дискусій; **B** застосовується у якості розчинника, а також у якості вихідної речовини для синтезу найрізноманітніших органічних сполук. Твердий матеріал **C** напівпровідник чорного або сірого кольору.
- 1. Визначте будову сполук **A**, **B**, **C**, якщо усі вони бінарні, а вміст одного з елементів в кожному з них у 11.9 разів більше другого. Наведіть структурні формули сполук **A**, **B**, **C**, назвіть їх.
- 2. Як у промисловості отримують зашифровані сполуки? Поясніть приклади використання сполуки **A** в народному господарстві, запишіть рівняння реакцій.
- **3**. **Елемент.** Водні розчини сполук **A** та **Б**, що містять елемент **X**, по-різному змінюють забарвлення лакмусового папірця. Сполуки **A** та **Б** при взаємодії один з одним утворюють сполуку **B** с масовою часткою елемента **X** 35%. При взаємодії металевого цинку з розведеним розчином сполуки **A** також утворюється сполука **B**, яка розкладається при нагріванні, утворюючи просту речовину елемента **X**, газ Γ та сполуку Π . При спалюванні **Б** в Γ також утворюється проста речовина елементу **X** та сполука Π .
 - 1. Про які речовини йде мова? Запишіть рівняння відповідних реакцій.
- 2. Запишіть структурні формули сполук **A** та **Б**. Вкажіть валентність, ступінь окиснення та тип гібридизації некінцевих атомів у цих структурах.
- **4. Електроліз.** Через послідовно з'єднані електролізери з інертними електродами пропускають електричний струм. У першому електролізері міститься розчин Барію хлориду, а у другому Калію сульфіту (кількість речовини однакова). Струм пропускають до негативної реакції на хлорид-іони в першому електролізері. Для цього знадобилось пропустити струм з силою 32.17 А протягом 50 хвилин. Отримані після завершення електролізу розчини змішали.
- 1. Які процеси відбуваються в електролізерах? Які якісні реакції на хлорид-іони Ви знаєте? Запишіть рівняння реакцій.
- 2. Якою була молярна концентрація речовин в електролізерах до електролізу, якщо об'єм розчину Барію хлориду був 0.455 л, а Калію сульфіту 0.375 л? Чому дорівнювала масова частка розчинених речовин до електролізу, якщо густину розчинів прийняти рівною одиниці?
- 3. Яка кількість речовин виділилась на електродах електролізерів до змішування розчинів? Яка маса осаду утворилась після змішування розчинів (вважати осадження повним)? Використовуйте сталу Фарадея: $1F = 96485 \text{ Kn·моль}^{-1}$.
- **5. Цікавий вуглеводень.** Газоподібний вуглеводень A найпростіший представник свого класу виявляє значну хімічну активність. Вуглеводень A з надлишком брому утворює речовину B; с воднем у присутності нікелевого каталізатора речовину B, а з надлишком хлороводню утворює Γ . Вуглеводень A приєднує воду в присутності каталізатора з утворенням

ацетону. Вуглеводень **A** піддається внутрішньомолекулярному перегрупуванню в лужному середовищі, а продукт перегрупування утворює нерозчинні осади з солями важких металів. Димеризація **A** при нагріванні та освітленні призводить до утворення суміші двох циклічних продуктів з масовою часткою Карбону 90.0%.

- 1. Назвіть вуглеводень **A** та наведіть його структурну формулу, якщо відомо, що димеризація алкінів в умовах, що описані, не відбувається.
 - 2. Назвіть речовини **Б**, **В**, Γ та наведіть їх графічні формули.
 - 3. Як можна отримати вуглеводень А?
 - 4. Напишіть рівняння усіх зазначених реакцій.
- **6. Кислота.** Органічна кислота **A** в присутності сульфатної кислоти утворює з етиловим спиртом малорозчинну у воді речовину **Б**, що має фруктовий запах, причому молярна маса **Б** в 1.47 разів більше молярної маси **A**. Водний розчин сполуки **A** об'ємом 10.0 л, що має концентрацію 0.01 моль/л, містить $6.26 \cdot 10^{22}$ частинок без урахування молекул води.
- 1. Розшифруйте сполуки **A** та **Б**, запишіть рівняння реакції отримання сполуки Б. Як можна за допомогою якісних реакцій відрізнити водний розчин речовини **A** від водних розчинів: а) метанолу; б) сульфатної кислоти; в) гідроксиду Натрію.
 - 2. Встановіть значення ступеню дисоціації речовини А.
- 7. Завдання експериментального туру. Проста речовина X широко розповсюджена в природі. Це неметал, зустрічається у вигляді декількох алотропних модифікацій.

На природну сполуку Феруму та речовини X подіяли розчином хлороводневої кислоти. Газ запахом тухлих яєць A, що виділився, пропустили крізь підкислений розчин перманганату Калію (дослід №1).

- В досліді №2 газ **A** пропустили через розчин, що містить іони Плюмбуму (II). Після закінчення реакції в пробірку додали розчин пероксиду водню. Дані процеси широко використовуються в реставраційній практиці.
 - 1. Опишіть спостереження.
- 2. Визначте зашифровані речовини, наведіть рівняння реакцій, що перебігають, в іоному вигляді.
 - 3. Назвіть 3 алотропні модифікації елемента **X**.
- 4. В яких саме реставраційних роботах використовують процеси, що перебігають у досліді №2?

Решения-10

- 1. Минерал. 1. Рассчитаем суммарную массовую долю алюминия и фтора в минерале. Она равна 100 % - 32.86 % = 67.14 %. Молекула минерала электронейтральна, степень окисления натрия равна +1, алюминия -+3, а фтора --1. Обозначим массовую долю алюминия за \mathbf{x} %, тогда массовая доля фтора равна $(67.14 - \mathbf{x})\%$. Составим уравнение: $32.86 \cdot (1/23) + \mathbf{x} \cdot (3/27) =$ $= (67.14-x)\cdot(1/19)$. Решая уравнение с одним неизвестным, находим, что x равен 12.85 %. Отсюда массовая доля фтора равна (67.14 - 12.5)% = 54.29%. Найдем соотношения индексов при атомах натрия, алюминия и фтора: (32.86/23): (12.85/27): (54.29/19) = 1.429: 0.476: 2.857= 3 : 1: 6. Формула минерала – Na₃AlF₆ (криолит).
- 2. Алюминий в основном получают электролизом. В качестве электролита служит расплав, содержащий 85-90 % криолита и 10-15% оксида алюминия - глинозема. Такая смесь плавится при температуре около 1000° С. При растворении в расплавленном криолите глинозем ведет себя как соль алюминия и алюминиевой кислоты и диссоциирует на катионы алюминия и анионы кислотного остатка алюминиевой кислоты.

$$Al_2O_3 \leftrightarrow Al^{3+} + AlO_3^{3-}$$
.

Криолит тоже диссоциирует: $Na_3AlF_6 \leftrightarrow 3Na^+ + AlF_6^{3-}$

$$Na_3AlF_6 \leftrightarrow 3Na^+ + AlF_6^{3}$$

При пропускании электрического тока катионы алюминия и натрия движутся к катоду графитовому корпусу ванны, покрытому на дне слоем расплавленного алюминия, получаемого в процессе электролиза. Так как алюминий менее активен, чем натрий, то он восстанавливается в первую очередь. Восстановленный алюминий в расплавленном состоянии собирается на дне ванны, откуда его периодически выводят.

Анионы AlO_3^{3-} и AlF_6^{3-} движутся к аноду – графитовым стержням или болванкам. На аноде в первую очередь разряжается анион AlO_3^{3-} .

$$4AlO_3^{3-} - 12e^2 = 2Al_2O_3 + 3O_2$$
.

Оксид алюминия вновь диссоциирует, и процесс повторяется. Расход глинозема все время восполняется. Количество криолита практически не меняется.

3. Комплексный ион имеет октаэдрическое строение, которое определяется d^2sp^3 гибридизацией центрального атома.

$$Al^{3+} + 6F^{-} \longrightarrow \begin{bmatrix} F \\ F \\ F \end{bmatrix}^{3-}$$

2. Твердое, жидкое, газообразное.

1. Скорее всего, речь идет об органических веществах. Тогда, наиболее вероятно, более легкий элемент в их составе – водород, а более тяжелый – углерод. $\omega(H) = 1.008/12.9 = 7.8\%$, $\omega(C) = 92.2\%$, т.е. общая формула соединений **A**, **B**, **C** – C_nH_n .



С (полиацетилен) А (ацетилен) В (бензол)

2. Бензол, как правило, получают в процессе переработки нефти и каменного угля, лабораторные способы его получения имеют лишь теоретическое значение.

$$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2$$

n H——H
$$C_0(NO_3)_2$$
, NaBH₄
 C_2H_5OH

$$2C_2H_2 + 5O_2 = 4CO_2 + 2H_2O$$
 (сварка)

$$H \xrightarrow{\qquad \qquad } H_{2}O \qquad \qquad \downarrow O \qquad \qquad \downarrow O$$

$$Hg^{2+}, H^{+} \qquad \qquad \downarrow O$$

$$O_{2} \qquad \qquad \downarrow O$$

$$OH$$

3. Элемент. 1. Элемент **X** – азот; **A** – HNO₃; **Б** – NH₃; **B** – NH₄NO₃; Γ – O₂; Π – H₂O; простое соединение элемента **X** – N₂.

Уравнения реакций:

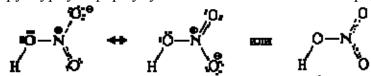
 $\dot{HNO_3} + N\dot{H_3} \rightarrow NH_4NO_3$

$$4Zn + 10HNO_3(pa36.) \rightarrow 4Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O_3$$

$$NH_4NO_3 \rightarrow N_2 + 1/2O_2 + 2H_2O$$

$$4NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2N_2 + 6H_2O$$
.

2. Структурную формулу азотной кислоты можно представить таким образом:



Орбитали атома азота имеют гибридизацию sp^2 , степень окисления (+5), валентность (IV). Структурная формула аммиака:



Орбитали атома азота имеют гибридизацию sp^3 , степень окисления (-3), валентность (III).

4. Электролиз. 1. В электролизерах проходят реакции:

$$BaCl_{2} + 2H_{2}O = Ba(OH)_{2} + H_{2} + Cl_{2}$$

 $K_2SO_3 + H_2O = K_2SO_4 + H_2$ (пока не закончится окисление сульфита, кислород выделяться не будет).

Качественная реакция на хлорид ионы:

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow_{, \text{белый.}}$$

Осадок растворяется в аммиака и выпадает снова при подкислении азотной кислотой.

2. Электролизеры соединены последовательно; через них протекает одинаковое количество электричества. На электролиз раствора BaCl_2 пошло 2 моль электронов ($\operatorname{2Cl}^- + \operatorname{2e} = \operatorname{Cl}_2$), те же 2 моль электронов окислили 1 моль $\operatorname{K}_2\operatorname{SO}_3$ в сульфат-ион во втором электролизере (можно представить как $\operatorname{SO}_3^{2-} - \operatorname{2e}^- = \operatorname{SO}_3$, затем $\operatorname{SO}_3 + \operatorname{H}_2\operatorname{O} = \operatorname{H}_2\operatorname{SO}_4$). Таким образом, по закону Фарадея можно найти количество вещества $\operatorname{Ba}(\operatorname{OH})_2$ и $\operatorname{K}_2\operatorname{SO}_4$ в конце электролиза:

 $n = (I \cdot t)/n_e F = 32.17 \cdot 3000/2 \cdot 96500 = 0.5$ моль.

Исходя из условия задачи, такое же количество вещества было K₂SO₃ и BaCl₂.

Можно рассчитать их молярные концентрации:

$$c(BaCl_2) = n/V = 0.5/0.455 = 1.10 \text{ (моль/л)}, c(K_2SO_3) = 0.5/0.375 = 1.33 \text{ (моль/л)}.$$

Найдем массовую долю веществ до электролиза:

Масса раствора в первом электролизере 455 г, во втором -375 г (т.к. плотность растворов равна 1 г/мл).

- $\omega = m(BaCl_2)/m(p-pa) = n(BaCl_2) \cdot M_r(BaCl_2)/455 = 0.5 \cdot 208.23/455 = 0.229 = 22.9\%$
- $\omega = m(K_2SO_3)/m(p-pa) = n(K_2SO_3)\cdot M_r(K_2SO_3)/375 = 0.5\cdot 158,21/375 = 0.211 = 21.1\%.$
- 3. При смешении растворов выпадает осадок сульфата бария (0.5 моль, 116.5 г).

5. Интересный углеводород. 1. $A - аллен H_2C = C + CH_2$

$$B_{1}$$
 Вг B_{2} B_{2} B_{3} B_{4} B_{5} B_{7} B_{7}

3.
$$CH_2=C=CH_2 + H_2O \longrightarrow [CH_2=C(OH)CH_3] \longrightarrow CH_3COCH_3$$

$$CH_2=C=CH_2 \longrightarrow CH_2-C\equiv CH$$
, затем:

$$CH_3-C\equiv CH + Ag(NH_3)_2OH \rightarrow CH_3-C\equiv C-Ag\downarrow + 2NH_3 + H_2O$$

Продукты димеризации – 1,2-диметиленциклобутан и 1,3-диметиленциклобутан:

$$H$$
 $C = C = C$ H $+$

Задача 6.

1. Рассчитаем молекулярную массу А. Упоминается реакция этерификации, ее общая схема:

RCOOH +
$$C_2H_5OH$$

$$\begin{array}{c}
H_2SO_4 \\
-H_2O
\end{array}
R - C \\
O - C_2H_5$$

(M(R) + 73.07)/(M(R) + 45.02) = 1.47, откуда $M(R) \approx 15$ (метильная группа). **А** – уксусная кислота.

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \xrightarrow{H_2SO_4} H_3C - C \xrightarrow{O} O - C_2H_5$$

- а, в) добавить к растворам карбонат натрия. В растворе уксусной кислоты выделится газ:
- $2CH_3COOH + Na_2CO_3 = 2CH_3COONa + H_2O + CO_2$.
- б) добавить к обоим растворам раствор хлорида бария. В серной кислоте образуется осадок сульфата бария:

 $BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2HCl.$

2. Запишем уравнение диссоциации (обозначим уксусную кислоту НАс):

 $HAc \leftrightarrow H^+ + Ac^-$.

Тогда в соответствии с уравнением получим:

$$N_a = N_{(ионов)} / 2,$$

где N_a — число продиссоциировавших молекул HAc; $N_{(ионов)}$ — число ионов в растворе.

Тогда общее число частиц в растворе N_0 :

$$N_0 = n \cdot N_A = c \cdot V \cdot N_A = 0.01$$
 моль/л·10 л·6.02·10²³ = 0.602·10²³ = 6.02·10²²,

где n — количество моль вещества A в растворе, N_A — постоянная Авогадро, с — концентрация вещества A, V — объем раствора вещества A.

Известно, что $N = N_b + N_{(ионов)} = 6.26 \cdot 10^{22}$, где N — суммарное количество непродиссоциировавших молекул N_b и образовавшихся ионов, тогда:

продиссоциировавших молекул
$$N_b$$
 и образовавшихся ионов, тогда:
$$N_a = N_0 - N_b = 6.02 \cdot 10^{22} - (N - N_{(ионов)}) = 6.02 \cdot 10^{22} - 6.26 \cdot 10^{22} + 2 \cdot N_a;$$

$$6.26 \cdot 10^{22} - 6.02 \cdot 10^{22} = 2 \cdot N_a - N_a;$$

$$6.26 \cdot 10^{22} - 6.02 \cdot 10^{22} = 2 \cdot N_a - N_{a}$$

$$N_a = 0.24 \cdot 1022$$
.

Тогда степень диссоциации
$$\alpha$$
 HAc равна:
 $\alpha = N_a / N_0 = 0.24 \cdot 10^{22} / 6.02 \cdot 10^{22} = 0.0399 = 3.99 \%.$

7. Задание экспериментального тура. 1-4. Зашифрованный элемент – сера (S), существует в виде ромбической (S_8) , моноклинной (S_8) и пластической (S_∞) серы. Низшая степень окисления (-2), при действии на сульфид железа хлороводородной кислоты протекает реакция:

$$FeS + HCl \rightarrow H_2S \uparrow + FeCl_2$$
.

Выделившийся газ – сероводород. При пропускании его через подкисленный раствор перманганата калия происходит обесцвечивание последнего в следствие протекания химической реакции:

$$MnO_4^- + H_2S + 6H^+ \rightarrow Mn^{2+} + S + 4H_2O$$

можно допустить также:
$$6MnO_4^- + 5H_2S + 8H^+ \rightarrow 6Mn^{2+} + 5SO_3^{2-} + 9H_2O$$

Во втором опыте сначала образуется черный осадок сульфида свинца (II), который растворяется в растворе пероксида водорода с образованием белого осадка сульфата свинца (II). С данными процессами можно столкнуться при работе с картинами, написанными красками, в состав которых входили свинцовые белила. Под воздействием сероводорода, содержащегося в воздухе, картины со временем чернели, и освободить их от темного налета можно, протирая их пероксидом водорода.

$$Pb^{2+} + H_2S \rightarrow PbS \downarrow +2H^+$$
,

$$PbS + H_2O_2 \rightarrow PbSO_4 + H_2O$$
.