

УТВЕРЖДАЮ

Председатель открытой олимпиады
школьников по химии
профессор Р.Е. Калинин



**ЗАДАНИЯ ЗАОЧНОГО ТУРА ПО ХИМИИ
ВСЕГО БАЛЛОВ - 100 Б**

Задание 1 (10 баллов)

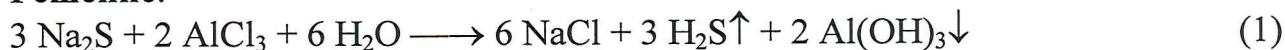
Как изменится значение рН раствора сульфида натрия, если к нему прилить раствор стехиометрического количества хлорида алюминия?

Как изменится значение рН раствора гидрокарбоната натрия, если его прокипятить?

Как изменится значение рН раствора гидросульфида натрия, если к нему прилить раствор стехиометрического количества ацетата цинка?

Ответы обоснуйте. Приведите все необходимые уравнения реакций.

Решение.



Раствор сульфида натрия имеет щелочную среду из-за гидролиза.



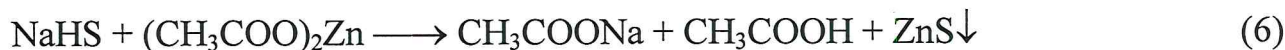
Реакция среды изменится со щелочной до нейтральной, так как хлорид натрия не гидролизуется. Значение рН понизится.



Растворы карбоната и гидрокарбоната натрия имеют щелочную среду из-за гидролиза.



Реакция среды изменится со слабощелочной до щелочной, так как карбонат гидролизуется сильнее гидрокарбоната. Значение рН повысится.



Раствор гидросульфида натрия имеет щелочную среду из-за гидролиза.



Реакция среды изменится со щелочной до кислой, так как смесь ацетата натрия и уксусной кислоты представляет собой кислый ацетатный буфер. Значение рН понизится.

Ответ: понизится, повысится, понизится.

За каждое уравнение реакции по 1 баллу – всего 7 баллов.

За анализ изменения величины рН в каждом случае по 1 баллу – всего 3 балла.

Задание 2 (10 баллов)

Имеется 22,4 л (н.у.) смеси двух газов. В определенных условиях эта смесь может окислить 45,9 г алюминия. Приведите пример такой газовой смеси и рассчитайте объемные доли газов. Приведите уравнения химических реакций.

Решение.



$\nu(\text{газов}) = 1$ моль, $\nu(\text{Al}) = 45,9 / 27 = 1,7$ моль

Пусть $\nu(\text{O}_2) = x$ моль, тогда $\nu(\text{N}_2) = 1 - x$ моль.

Следовательно, $\nu_1(\text{Al}) = 4 \cdot x / 3$ моль, а $\nu_2(\text{Al}) = 2 \cdot (1 - x)$ моль

Составляем уравнение: $4 \cdot x / 3 + 2 \cdot (1 - x) = 1,7$, решаем $x = 0,45$ моль.

$\varphi(\text{O}_2) = 45\%$, $\varphi(\text{N}_2) = 55\%$.

Ответ: $\varphi(\text{O}_2) = 45\%$, $\varphi(\text{N}_2) = 55\%$.

За подбор газов – 6 баллов, за реакции – 2 балла.

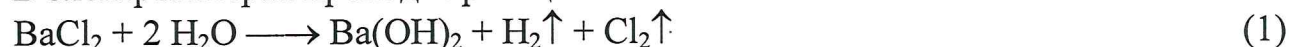
За расчет объемных долей 2 балла.

Задание 3 (9 баллов)

Два раствора, содержащие первый – 1 моль нитрата бария и 1 моль хлорида бария, второй – 2 моль сульфата натрия, соединили последовательно и подключили к источнику постоянного электрического тока. Электролиз прекратили, когда в первом растворе проба на наличие хлорид-иона стала отрицательной. Растворы смешали. Определите состав и массу выпавшего осадка. Приведите все химические реакции.

Решение.

В электролизерах проходят реакции:



Поскольку электролизеры соединены последовательно, через них протекает одинаковое количество электричества.

В первом электролизере израсходовался весь BaCl_2 , на электролиз которого потребовалось 2 моль электронов:

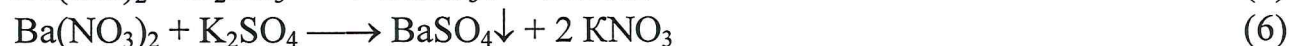


Во втором электролизере эти же 2 моль электронов окислили 1 моль K_2SO_3 в сульфат



К окончанию электролиза в первом электролизере находится 1 моль $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и 1 моль $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, а во втором – 1 моль K_2SO_4 и 1 моль K_2SO_3 .

При смешении растворов выпадают осадки 1 моль (217 г) BaSO_3 и 1 моль (233 г) BaSO_4



Общая масса осадка 450 г

Ответ: 450 г осадка – 217 г BaSO₃ и 233 г BaSO₄

За реакции по 1 баллу, всего – 6 баллов.

Реакции осаждения (5,6) могут быть представлены в разных вариантах.

За анализ содержимого первого и второго электролизеров после окончания реакции – 2 балла.

За расчет массы осадка – 1 балл.

Задание 4 (5 баллов)

В закрытый сосуд (25⁰С, 1 атм) поместили сероводород и сильно нагрели. Плотность образовавшейся газовой смеси после приведения к исходным условиям оказалась в 3,4 раза меньше исходной плотности сероводорода. Определите состав полученной газовой смеси в мольных долях и степень разложения сероводорода.

Решение.



В результате реакции число молей газов не изменилось, объем газов также не изменился, следовательно, плотность уменьшилась за счет уменьшения массы.

Масса же уменьшилась за счет конденсации серы после охлаждения.

Пусть до реакции был 1 моль сероводорода массой $m_{\text{до}} = 34$ г, тогда после реакции $m_{\text{после}} = 34 / 3,4 = 10$ г и $\Delta m = 34 - 10 = 24$ г это масса осажденной серы.

$$\nu(\text{S}) = 24 / 32 = 0,75 \text{ моль.}$$

Следовательно, разложилось 0,75 моль H₂S, а в конечной газовой смеси содержится 0,75 моль H₂ (75%) и 0,25 моль H₂S (25%).

Ответ: 75% H₂, 25% H₂S в конечной смеси, степень разложения – 75%.

За уравнение реакции – 1 балл

За расчет состава смеси в долях – 2 балла.

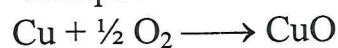
За расчет степени разложения – 2 балла

Задание 5 (10 баллов)

Дипептид сожгли в избытке кислорода, а полученную газовую смесь охладили. В составе этой смеси обнаружили четыре газа в объемном соотношении 1:1:4:6. Если полученную смесь пропустить над избытком раскаленной медной стружки, то ее объем уменьшается в 1,5 раза. Предложите один из вариантов строения дипептида и приведите реакцию его гидролиза избытком раствора гидроксида калия.

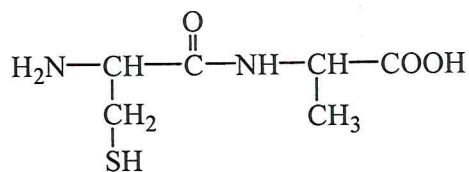
Решение.

Четыре газа – это CO₂, N₂, SO₂ и непрореагировавший O₂

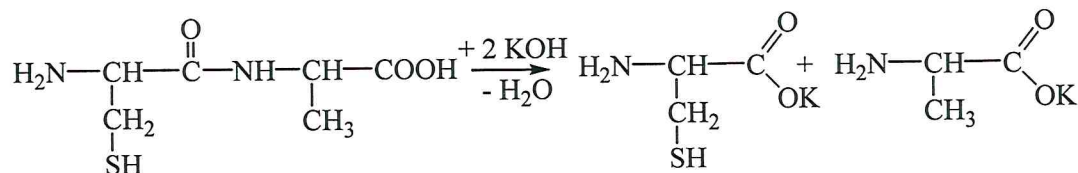


1 + 1 + 4 + 6 = 12 объемов полученной охлажденной газовой смеси превращаются в 12 / 1,5 = 8 объемов. То есть непрореагировавший O₂ составлял 4 части газовой смеси, 6 частей – это CO₂, 1 часть – это N₂, а еще 1 часть – SO₂

В исходном пептиде на 6 атомов углерода приходится 2 атома азота и один атом серы. Серосодержащая аминокислота – цистеин, а вторая аминокислота должна содержать 3 атома углерода – это серин или аланин.



например, цистеилаланин



(2)

За анализ состава газовой смеси – 2 балла.

За реакции (1) и (2) по 1 баллу – всего 2 балла.

За расчет доли кислорода в газовой смеси – 2 балла

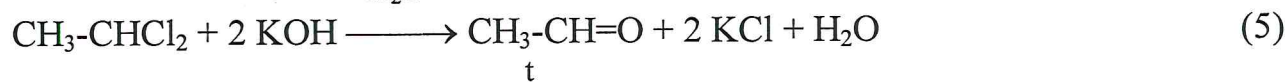
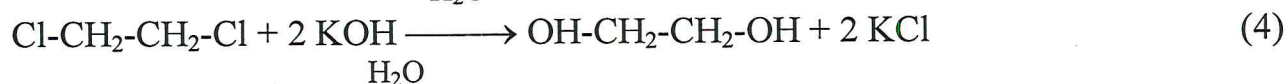
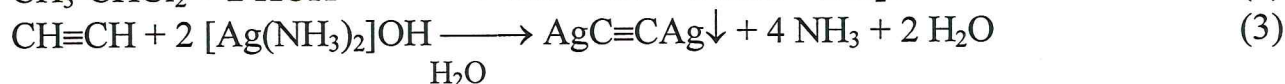
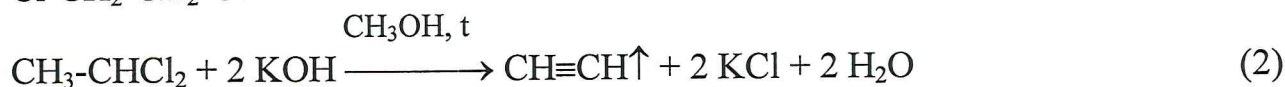
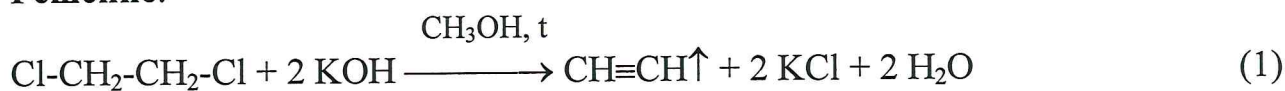
За соотношение углерода, азота и серы – 2 балла.

За выбор аминокислот и формулу дипептида – 2 балла

Задание 6 (9 баллов)

Смесь дихлорэтанов обработали раствором гидроксида калия в метаноле при нагревании. При этом выделился газ, который пропустили в аммиачный раствор оксида серебра и получили 9,6 г осадка. Если такое же количество исходной смеси обработать последовательно водным раствором гидроксида калия и аммиачным раствором оксида серебра при нагревании, то образуется 6,48 г осадка. Определите массу исходной смеси и мольную долю каждого изомера в ней. Приведите уравнения всех химических реакций.

Решение.



$\nu(\text{Ag}_2\text{C}_2) = 9,6 / 240 = 0,04$ моль. Следовательно $\nu_{\text{общ}}(\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2) = 0,04$ моль.

$m_{\text{исх смеси}} = 0,04 * 99 = 3,96$ г

$\nu(\text{Ag}) = 6,48 / 108 = 0,06$ моль. Следовательно $\nu(\text{CH}_3\text{-CH=O}) = \nu(\text{CH}_3\text{-CHCl}_2) = 0,03$ моль. $\nu(\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}) = 0,01$ моль.

Поэтому $\chi(\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}) = 0,01 / 0,04 = 25\%$, $\chi(\text{CH}_3\text{-CHCl}_2) = 0,03 / 0,04 = 75\%$

Ответ: 3,96 г смеси, $\chi(\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}) = 25\%$, $\chi(\text{CH}_3\text{-CHCl}_2) = 75\%$

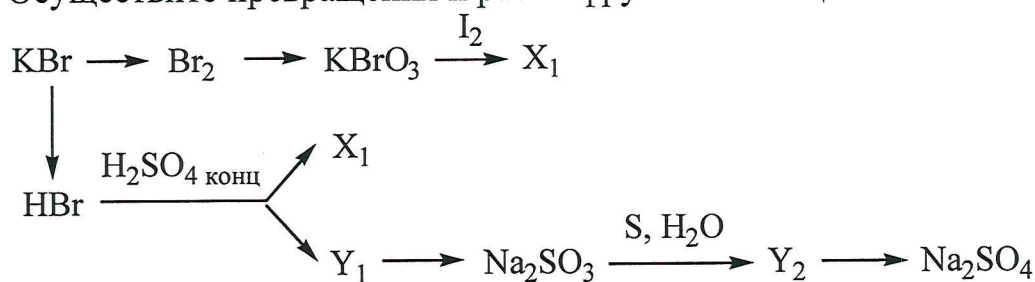
За каждую реакцию по 1 баллу – всего 6 баллов.

За расчет массы смеси – 1 балл

За расчет числа молей и мольных долей каждого компонента по 1 баллу – всего 2 балла.

Задание 7 (8 баллов)

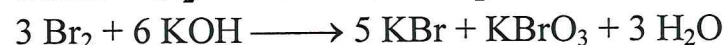
Осуществите превращения и расшифруйте все вещества:



X_i – это вещества, содержащие бром, а Y_i – это вещества, содержащие серу.

Решение.

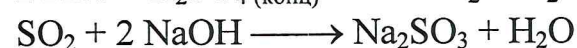
В осуществлении реакций возможны варианты.



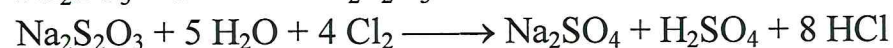
X_1 – это Br_2



Y_1 – это SO_2



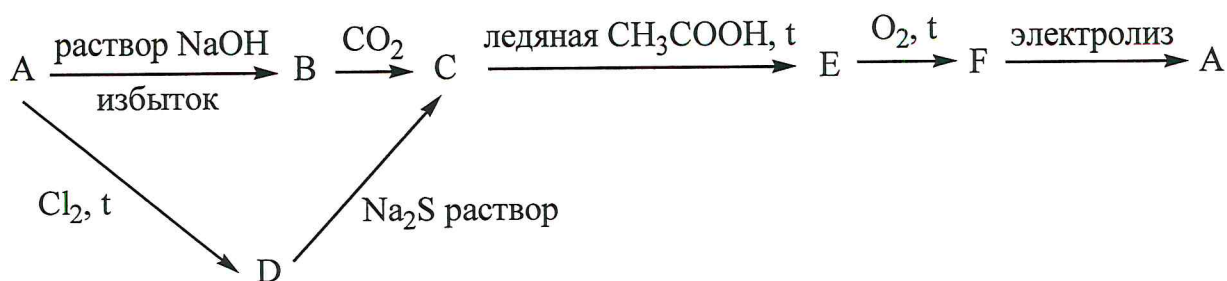
Y_2 – это $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$



За каждую реакцию и расшифровку по 1 баллу – всего 8 баллов.

Задание 8 (15 баллов)

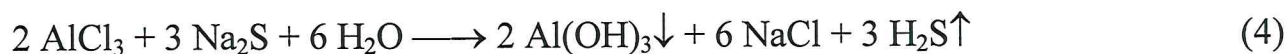
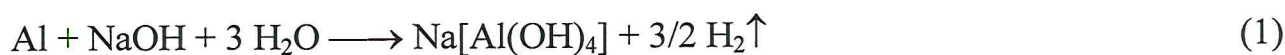
Металл А растворяется в избытке раствора гидроксида натрия с образование раствора В, а при пропускании через раствор В углекислого газа выпадает белый осадок С. Этот же осадок можно получить при добавлении раствора сульфида натрия к веществу D, содержащему 79,8% хлора по массе. Вещество D является легколетучим продуктом хлорирования вещества А. Нагревание вещества С с ледяной уксусной кислотой приводит к образованию вещества Е, прокаливанием которого можно получить F – вещество для электролитического получения А.



Расшифруйте и назовите все вещества, приведите все реакции.
Как получить вещество D из оксида металла A?

Решение.

Хлорид металла ACl_n . $0,798 = 35,5 n / (A + 35,5 n)$, откуда $A = 9 n$. При $n = 1$ или 2 решения нет, $n = 3$ и молярная масса A составляет 27. Это Al.



A – Al алюминий, B – $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ тетрагидроксоалюминат натрия, C – $\text{Al}(\text{OH})_3$ гидроксид алюминия, D – AlCl_3 хлорид алюминия, E – $\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2$ гидроацетат алюминия, F – Al_2O_3 оксид алюминия



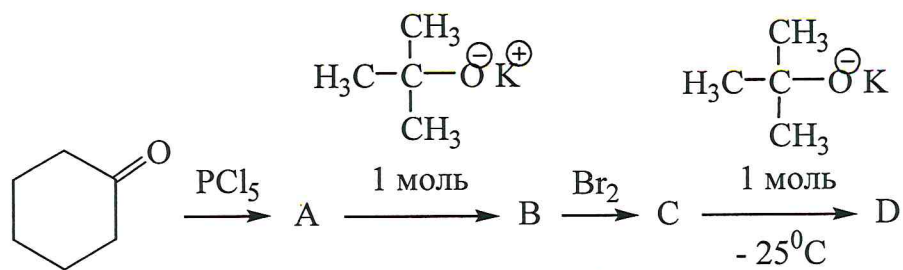
За каждую реакцию по 1 баллу – всего 8 баллов.

За расчет металла – 1 балл.

За расшифровку и названия веществ по 1 баллу – всего 6 баллов.

Задание 9 (14 баллов)

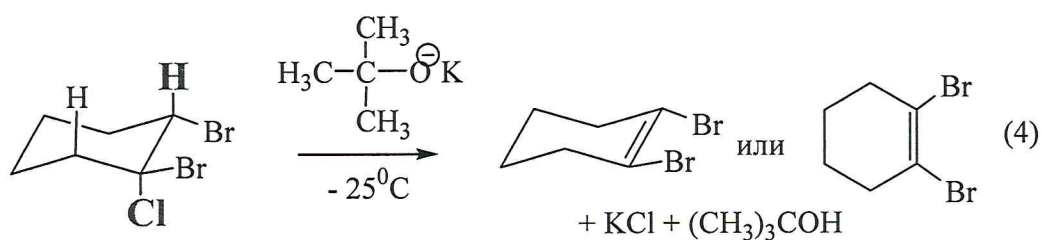
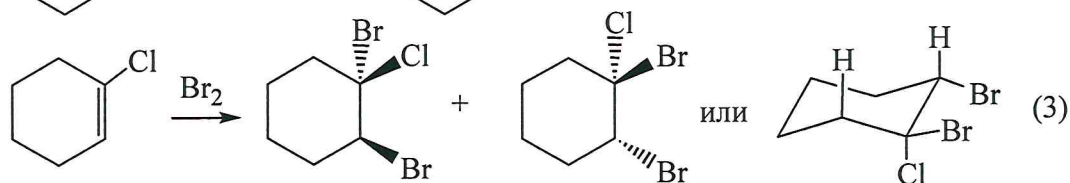
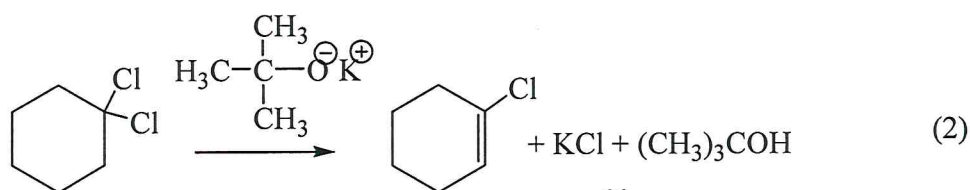
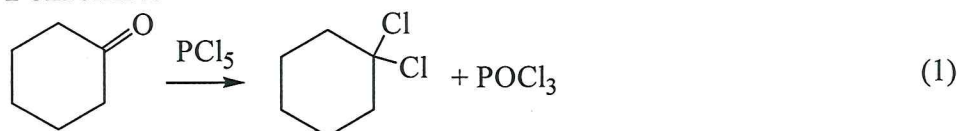
Расшифруйте схему превращений. Приведите все уравнения химических реакций. Назовите все вещества.



Обоснуйте выбранное вами направление отщепления в последней реакции.

Для справки: трет-бутилат калия (трет-бутоксид калия) используется для проведения реакций отщепления в органическом синтезе.

Решение.



циклогексанон, А – 1,1-дихлорциклогексан, В – 1-хлорциклогексен-1, С – 1,2-дибром-1-хлорциклогексан, D – 1,2-дибромциклогексен-1

Наиболее устойчивой конформацией соединения С является конформация кресла, в которой объемные атомы брома занимают экваториальные положения. Для элиминирования уходящая группа и атом водорода должны находиться в антиперипланарной конформации (в аксиальных положениях), то есть при элиминировании уйдет хлор. Отщепляется атом водорода, присоединенный к наиболее замещенному атому углерода (по правилу Зайцева).

За реакции по 1 баллу – всего 4 балла.

За расшифровку и названия веществ по 1 баллу – всего 5 баллов.

За обоснование: за анализ конформации 3 балла, за выбор хлора как уходящей группы 1 балл, за выбор атома водорода в соответствии с правилом Зайцева 1 балл – всего 5 баллов

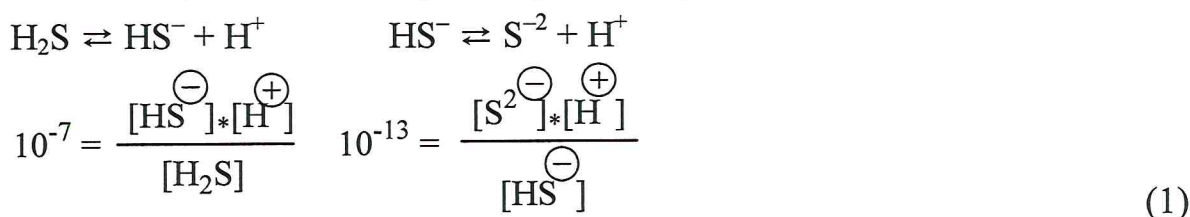
Задание 10 (10 баллов)

Определите значение pH, при котором осадок ZnS начнет растворяться при добавлении соляной кислоты, то есть концентрация ионов Zn^{2+} в растворе превысит значение 10^{-6} моль/л. $IP(ZnS) = 7,9 \cdot 10^{-24}$, $K_a(H_2S) = 10^{-7}$, $K_a(HS^-) = 10^{-13}$, максимальная растворимость H_2S в воде 0,1 моль/л.

Для справки: произведение растворимости $IP(ZnS) = [Zn^{2+}] \cdot [S^{2-}]$, где $[Zn^{2+}]$ и $[S^{2-}]$ – концентрации ионов в насыщенном растворе ZnS. Водородный показатель pH рассчитывается по формуле $pH = -\lg[H^+]$. $K_a(H_2S)$ и $K_a(HS^-)$ – константы кислотности, соответствующие диссоциации сероводорода по первой и по второй ступеням, соответственно.

Решение.

Согласно диссоциации сероводорода и определению констант кислотности:



По условию $[H_2S] = 0,1$ моль/л

Концентрацию $[S^{2-}]$, при которой начинается растворение, вычислим из величины IP: $[S^{2-}] \cdot [Zn^{2+}] = 7,9 \cdot 10^{-24}$, поэтому $[S^{2-}] = 7,9 \cdot 10^{-24} / 10^{-6} = 7,9 \cdot 10^{-18}$ моль/л
Подставляем значения $[S^{2-}]$ и $[H_2S]$ в выражения констант диссоциации:

$$10^{-7} = \frac{[HS^-] \cdot [H^+]}{0,1} \quad 10^{-13} = \frac{7,9 \cdot 10^{-18} \cdot [H^+]}{[HS^-]} \quad (2)$$

Решаем систему из двух уравнений: $[H^+] = 1,1 \cdot 10^{-2}$

$pH = -\lg(1,1 \cdot 10^{-2}) = 1,96$.

Ответ: 1,96

За выражения для констант кислотности сероводорода (1) – 4 балла

За расчет величины $[S^{2-}]$ 1 балл

За составление и решение системы уравнений (2) 4 балла

За расчет pH 1 балл