

МОСКОВСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ
ПО ХИМИИ 2016–2017 уч. г.
ОЧНЫЙ ЭТАП
11 класс
Задания для учащихся

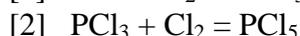
1. Фосфор (x граммов) нагревали в атмосфере хлора (y литров при н. у.) до полного окончания реакции. Рассчитайте массы компонентов в образовавшейся смеси, если x и y – это две последние цифры регистрационного номера на вашем бланке. Если одна из этих цифр – ноль, замените её на 2. Решение начните с указания значений x и y .

РЕШЕНИЕ.

1. Вначале найдем количество вещества для каждого из реагентов:

$$n(P) = m(P)/M(P) = x/31 \text{ моль}, n(Cl_2) = V(Cl_2)/V_m = y/22.4 \text{ моль}$$

В системе могут протекать следующие реакции:



Таким образом, в зависимости от соотношения количества фосфора и хлора могут получаться разные смеси продуктов. Одновременно в конечной смеси могут присутствовать пары: P и PCl_3 , PCl_3 и PCl_5 , PCl_5 и Cl_2 .

При $n(Cl_2)/n(P) < 1.5$ конечная смесь будет состоять из P и PCl_3

При $1.5 < n(Cl_2)/n(P) < 2.5$ конечная смесь будет состоять из PCl_3 и PCl_5

При $n(Cl_2)/n(P) > 2.5$ конечная смесь будет состоять из PCl_5 и Cl_2

Для нахождения количеств продуктов расчет удобно проводить по уравнения [1] и [2]. Массы продуктов для всех возможных значений x и y рассчитывались автоматически в таблице EXCEL.

Критерии оценивания:

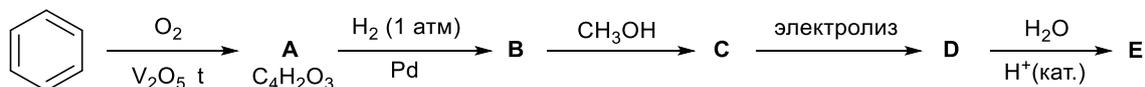
Расчет количества вещества хлора и фосфора – по 2 балла (всего 4 балла)

Верно определен качественный состав смеси (P + PCl_3 ; PCl_3 + PCl_5 или PCl_5 + Cl_2) – 2 балла

Верно определены массы продуктов – по 5 балла (всего 10 баллов)

Итого – 16 баллов

2. Соединение E, применяемое в полимерной промышленности, можно синтезировать по следующей схеме:

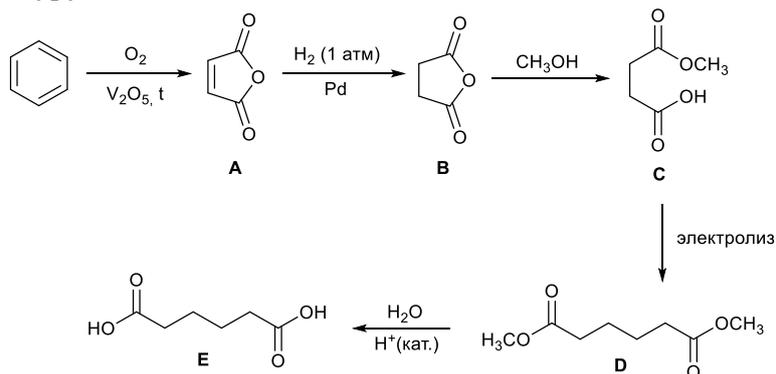


Приведите структурные формулы веществ A–E, а также название и структуру известного полимера, получаемого из вещества E, если известно, что соединение E содержит 6,85 % водорода.

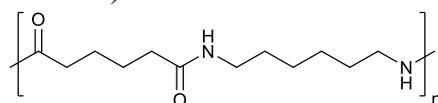
РЕШЕНИЕ.

На первой стадии происходит окисление бензола до малеинового ангидрида (соединение A), далее малеиновый ангидрид гидрируется, давая янтарный ангидрид (соединение B). Янтарный ангидрид в отсутствие катализаторов раскрывается метанолом, давая монометиловый эфир янтарной кислоты (соединение C). Под действием электрического тока происходит реакция Кольбе и образуется диметиладипинат (соединение D). Кислотный

гидролиз соединения **D** дает адипиновую кислоту (соединение **E**). Массовая доля водорода подтверждает структуру **E**.



Основным применением адипиновой кислоты является производство нейлона-66 (анида) (название «нейлон» также засчитывать):



Критерии оценивания:

Структуры соединений А-Е – по 2 балла (всего 10 баллов)

Название полимера (нейлон, нейлон-66, анид) – 3 балла

Структура полимера – 3 балла

Итого – 16 баллов

3. Студент выполнял лабораторную работу по химической кинетике. Для реакции бромциклогексана с разбавленным раствором гидроксида натрия он установил следующую зависимость начальной скорости реакции от концентраций реагентов:

Номер опыта	1	2	3	4
Начальная концентрация $C_6H_{11}Br$, моль/л	0,01	0,02	0,005	0,03
Начальная концентрация $NaOH$, моль/л	0,0005	0,0001	0,0005	0,0003
Начальная скорость реакции v_0 , моль/л·с	0,0217	0,0432	0,0109	

К сожалению, студент не успел завершить последнее измерение. Напишите уравнение протекающей реакции и помогите студенту сдать лабораторную работу, для чего рассчитайте недостающее значение начальной скорости в четвёртом опыте. Объясните, как зависит начальная скорость реакции от концентрации каждого из реагентов.

РЕШЕНИЕ.

Анализ данных таблицы показывает, что начальная скорость реакции прямо пропорциональна концентрации бромциклогексана и не зависит от концентрации щелочи. Таким образом, для указанной реакции можно записать следующее кинетическое уравнение:

$$v = k[C_6H_{11}Br]$$

В соответствии с законом действующих масс и приведенным кинетическим уравнением начальная скорость в четвертом опыте может быть рассчитана по одному из следующих соотношений:

$$\frac{v_4}{v_1} = \frac{C_0(\text{бромциклогексан})_4}{C_0(\text{бромциклогексан})_1}; \quad \frac{v_4}{v_2} = \frac{C_0(\text{бромциклогексан})_4}{C_0(\text{бромциклогексан})_2}; \quad \frac{v_4}{v_3} = \frac{C_0(\text{бромциклогексан})_4}{C_0(\text{бромциклогексан})_3};$$

Откуда находим:

$$v_4 = \frac{0.03}{0.01} \times 0.0217 = 0.0651 \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}} \quad (\text{расчет по опыту 1})$$

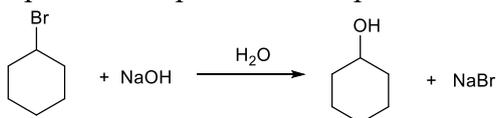
$$v_4 = \frac{0.03}{0.02} \times 0.0432 = 0.0648 \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}} \quad (\text{расчет по опыту 2})$$

$$v_4 = \frac{0.03}{0.005} \times 0.0109 = 0.0654 \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}} \quad (\text{расчет по опыту 3})$$

Таким образом, верным будет являться любое значение скорости в интервале 0.0648–0.0654 моль/л·с. Небольшой разброс в значениях скорости связан с погрешностями при проведении измерений.

Допускается также графическое решение задачи.

Уравнение протекающей реакции:



Критерии оценивания:

Сделан верный вывод о зависимости начальной скорости от концентраций реагентов – по 3 балла (всего 6 баллов)

Верно указано значение скорости для четвертого опыта (0.0648–0.0654) – 5 баллов

Уравнение реакции – 4 балла

Итого – 15 баллов

4. Соединение X, содержащее 75,0 % углерода и 10,8 % некоторого металла (по массе), широко применяется в органической химии. Про свойства X известно следующее: при взаимодействии соединения X с водой выделяется бесцветный горючий газ Г1; X реагирует с углекислым газом с образованием соли; при нагревании X разлагается на два бинарных соединения Y и Z. При растворении Y в воде выделяется бесцветный горючий газ Г2, а состав полученного раствора совпадает с составом раствора, полученным при растворении X. Взаимодействие вещества Z с газом Г2 в определённых условиях приводит к образованию газа Г1. Установите брутто-формулы веществ X, Y, Z, Г1, Г2 и напишите уравнения упомянутых в задаче реакций, если известно, что газ Г1 не обесцвечивает подкисленный раствор перманганата калия.

РЕШЕНИЕ.

Так как газ Г1 представляет собой горючий газ, не окисляющийся подкисленным раствором перманганата калия, можно сделать предположение о том, что газ Г1 является алканом, причем содержащим не более 4-х атомов углерода (т.к. Г1 является газом при комнатной температуре). Поскольку при взаимодействии с водой маловероятно увеличение углеродного скелета, рассчитаем молярную массу X для разных случаев:

$$M(X) = \frac{z \cdot M(C)}{\omega(C)} \cdot 100\% = \frac{z \cdot 12}{75\%} \cdot 100\% = 16 \cdot z$$

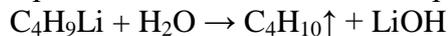
Количество атомов углерода, z	Молярная масса, г/моль	Возможный состав
1	16	CH ₄
2	32	C ₂ H ₄ Li
3	48	C ₃ H ₆ Li, C ₃ H ₆ Be, C ₃ H ₆ N
4	64	C ₄ H ₈ Li, C ₄ O, C ₄ H ₈ Li ₂ , C ₄ LiBe, C ₄ H ₈ Be, C ₄ H ₈ B, C ₄ H ₈ N

Взаимодействие с водой с выделением газа служит свидетельством необратимого гидролиза

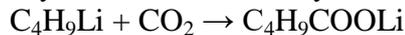
соединения **X** при контакте с водой, следовательно, вероятнее всего соединение **X** это литийорганическое соединение. Из веществ, удовлетворяющих условию задачи, гидролизироваться с выделением алкана будет только бутиллитий **C₄H₉Li** (при гидролизе **C₂H₅Li**, **C₃H₇Li** и **C₄H₉Li** будут выделяться ненасыщенные соединения, окисляемые подкисленным раствором перманганата калия).

Массовая доля лития в **C₄H₉Li** удовлетворяет условию задачи.

При взаимодействии с водой происходит реакция:



С углекислым газом бутиллитий дает пентаноат (валериат) лития:



При нагревании бутиллития образуется два бинарных соединения, причем **Y** явно содержит литий, так как при гидролизе **Y** образуется раствор того же состава, что и при гидролизе **X**. Поскольку алкан **Г1** (бутан) образуется путем реакции соединения **Г2** и **Z**, можно сделать вывод что **Г2** – водород (**H₂**), тогда соединение **Y** – гидрид лития **LiH**, следовательно соединение **Z** – бутен **C₄H₈**.

Ответ:

X – **C₄H₉Li**,

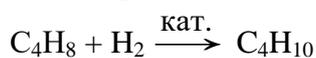
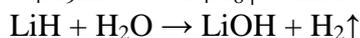
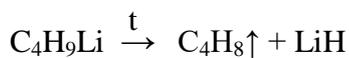
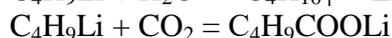
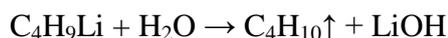
Y – **LiH**,

Z – **C₄H₈**,

Г1 – **C₄H₁₀**,

Г2 – **H₂**

Уравнения реакций:



Критерии оценивания:

Вывод о том, что Г1 – алкан – 1 балл

Формулы соединений X, Y, Z, Г1, Г2 – по 2 балла (всего 10 баллов)

(структурные формулы вместо brutto-формулы также оценивать полным баллом)

Уравнения реакций – по 1 баллу (всего 5 баллов)

Итого – 16 баллов

5. При сжигании металла **A** на воздухе образовалось бинарное соединение **B** необычного состава, содержащее 17,22 % кислорода (по массе). При взаимодействии вещества **B** с соляной кислотой образуется зелёный раствор соли **B** (содержание металла в безводной соли 56,96 %) и чёрно-коричневый осадок **Г**, содержащий 81,50% металла. При 400°С осадок **Г** разлагается на вещество **B** и кислород. При добавлении к раствору соли **B** водного раствора гидроксида натрия выпадает аморфный зелёный осадок **Д**. Прокаливание вещества **Д** при высокой температуре приводит к образованию зелёного бинарного соединения **Е**, содержащего 85,45 % металла. Определите неизвестные вещества **A–E** и напишите уравнения всех упомянутых реакций.

РЕШЕНИЕ.

Поскольку в задаче указано про необычный состав вещества **B**, начнем решение с попытки определить состав других соединений. Соль **B** получается при взаимодействии некоторого оксида с соляной кислотой, поэтому с высокой вероятностью представляет собой хлорид.

Поскольку эта соль устойчива в водном растворе, степень окисления металла в ней не превышает +4. Определим, что это за металл, зная массовую долю металла в хлориде:

Степень окисления	Формула соли	Атомная масса металла	Металл
+1	MCl	47	~Ti
+2	MCl_2	94	~Nb, ~Mo
+3	MCl_3	141	=Pr
+4	MCl_4	188	~Re, ~Os

Достаточно точно условию задачи удовлетворяет только хлорид празеодима (III). Вещество Г разлагается на вещество Б и кислород, из чего можно сделать вывод, что Г также является оксидом. Исходя из массовой доли металла, определим металл и его степень окисления в оксиде:

Степень окисления	Формула соли	Атомная масса металла	Металл
+1	M_2O	35.2	~Cl
+2	MO	70.5	~Ga
+3	M_2O_3	105.7	~Pd
+4	MO_2	140.9	=Pr
+5	M_2O_5	176.2	~Lu
+6	MO_3	211.5	-
+7	M_2O_7	246.7	-
+8	MO_4	281.9	-

Опять-таки, точное соответствие атомной массы наблюдается только в случае с празеодимом. Таким образом, металл А – празеодим, соль В – хлорид празеодима (III), соединение Г – оксид празеодима (IV).

Взаимодействие раствора $PrCl_3$ с NaOH должно приводить к выпадению гидроксида празеодима (III) (вещество Д) (т.к. празеодим не относится к щелочным или щелочно-земельным металлам). При прокаливании нерастворимое основание $Pr(OH)_3$ разлагается на Pr_2O_3 (вещество Е) и воду, что подтверждает массовая доля кислорода в веществе Е. Определив, что вещество Б представляет собой некий оксид празеодима, определим его состав:

$$n(Pr):n(O) = \frac{\omega(Pr)}{M(Pr)} : \frac{\omega(O)}{M(O)} = \frac{82.78}{141} : \frac{17.22}{16} = 0.587 : 1.076 = 1 : 1.833 = 6 : 11$$

Таким образом, соединение Б это ундекаоксид гексапразеодима Pr_6O_{11} ($Pr_2O_3 \cdot 4PrO_2$)

Ответ:

А – Pr

Б – Pr_6O_{11}

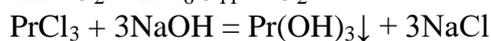
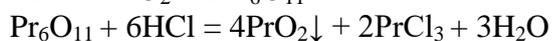
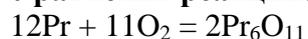
В – $PrCl_3$

Г – PrO_2

Д – $Pr(OH)_3$

Е – Pr_2O_3

Уравнения реакций:



6. По одной из версий известный европейский политик умер в результате длительного пребывания в комнате с «ядовитыми» обоями. Пигмент, использовавшийся для покраски обоев, получают следующим образом: к горячему раствору карбоната натрия небольшими порциями добавляют белый порошок ядовитого бинарного соединения **М**, которое известно человечеству ещё с античности. Полученный бесцветный раствор по каплям добавляют к раствору медного купороса, что приводит к выпадению осадка ярко-окрашенного пигмента. Установите состав вещества **М** и ядовитого пигмента, если известно, что они содержат 24,24 % и 25,53 % кислорода (по массе) соответственно. Напишите уравнения упомянутых реакций.

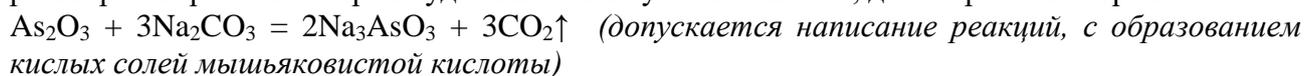
РЕШЕНИЕ.

Соединение **М** является оксидом, т.к. в условии указано, что оно бинарное и содержит кислород. Определим, что за элемент был использован в качестве оксида, используя массовую долю кислорода:

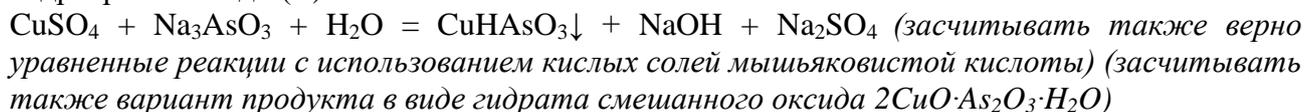
$$0.2424 = \frac{\frac{x}{2} \times 16}{M(\text{Э}) + \frac{x}{2} \times 16} ; M(\text{Э}) = 25x$$

Валентность элемента в оксиде (x)	Формула оксида	Молярная масса элемента, г/моль	Возможный элемент
1	Э ₂ O	25	Mg?
2	ЭO	50	-
3	Э₂O₃	75	As
4	ЭO ₂	100	Tc?
5	Э ₂ O ₅	125	-
6	ЭO ₃	150	Sm?
7	Э ₂ O ₇	175	Lu?
8	ЭO ₄	200	Hg?

Из всех вариантов подходит только мышьяк, поскольку технеций, самарий и лютеций не были известны в древности, а магний и ртуть не проявляют указанные степени окисления. Таким образом, вещество **М** это оксид мышьяка (III) As₂O₃, известный также как белый мышьяк еще с древности. As₂O₃ является кислотным оксидом и при взаимодействии с раствором карбоната натрия будет вытеснять углекислый газ, давая арсенит натрия:



Полученный арсенит натрия реагирует с медным купоросом давая «зелень Шееле» - гидроарсенит меди (II):



Определить, что образуется именно гидроарсенит можно из следующих соображений: массовая доля кислорода в продукте составляет 25,53%, следовательно, молярную массу

Московская олимпиада школьников по химии.

Очный этап. 11 класс

продукта можно выразить как: $M = 16x/0.2553 = 62.67x$, где x – количество атомов кислорода в формульной единице.

При $x = 3$ находим, $M = 188$ г/моль, вычитая массу кислорода $188 - 16 \times 3 = 140$ г/моль, что ровно на 1 больше, чем сумма молярных масс меди и мышьяка (139), следовательно, искомый пигмент – кислая соль.

Для справки: по одной из версий Наполеон Бонапарт умер в результате отравления мышьяком, содержавшимся в зеленых обоях его спальни на острове Святой Елены. Одним из самых популярных зеленых красителей в то время была именно «зелень Шееле».

Критерии оценивания:

Определено соединение M – 7 баллов

Уравнение реакции оксида мышьяка (III) с раствором соды – 5 баллов

Формула пигмента – 5 баллов

(за формулу среднего арсенита меди – 2 балла)

Уравнение реакции получения пигмента – 3 балла

(за неуравненную реакцию – 1 балл)

Итого – 20 баллов