

**LXXIV МОСКОВСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ
ПО ХИМИИ 2017–2018 уч. г.
ОЧНЫЙ ЭТАП
ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ТУР
10 класс**

В зачёт идут только пять задач из шести. Задача с минимальным числом баллов при подсчёте суммы баллов не учитывается.

Задача 1.

После пропускания смеси газов **X** и **Y** над платиновым катализатором её объём уменьшился в два раза. Получившийся при этом газ **Z** сожгли в кислороде. После приведения продуктов сгорания к нормальным условиям оказалось, что масса и объём газовой фазы в три раза больше, чем масса и объём газа **Z**. Объёмы всех газов измерялись при одинаковых условиях. Определите качественный и количественный состав исходной смеси. Приведите необходимые рассуждения и расчёты.

Рекомендации к решению:

Вероятно, изначально была смесь водорода и какого-то ненасыщенного органического соединения **A**, которое впоследствии сожгли. В результате реакции горения образовались CO_2 и H_2O , при этом вода сконденсировалась при приведении к нормальным условиям. Таким образом, объём и масса CO_2 в три раза больше, чем объём и масса соединения **A**. Таким образом, количество образовавшегося CO_2 втрое больше количества **A**. То есть углеродов в соединении **A** – 3. При этом молярная масса соединения **A** равна молярной массе углекислого газа (то есть 44). Это значит, что **A** – C_3H_8 .

Первоначальная же смесь имела среднюю молярную массу 22 и представляла собой смесь C_3H_6 и H_2 в мольном соотношении 1:1.

Критерии оценивания:

Исходная смесь — смесь непредельного соединения и водорода, и происходит реакция гидрирования **3 балла**

Состав этой смеси 1 : 1 **4 балла**

В соединении **A** три атома **C** **3 балла**

Молекулярная масса **A** = 44 **4 балла**

A - это пропан **2 балла**

Исходная смесь – пропен и водород **4 балла**

Итого 20 баллов

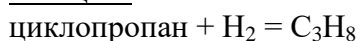
Задача 2.

Углеводороды **A** и **B** не содержат в молекулах кратных связей, а молекулярная масса **A** ровно в 2 раза больше молекулярной массы **B**. Смесь углеводородов **A** и **B** массой 21,0 г ввели в реакцию с водородом на платиновом катализаторе, при этом израсходовалось 0,2 г водорода (*стадия 1*). Органические вещества выделили из полученной смеси и ввели в реакцию с хлором на свету. Для количественного хлорирования до монохлорпроизводных было использовано 6,72 л (при н. у.) хлора (*стадия 2*). На полученные монохлорпроизводные подействовали избытком спиртового раствора KOH (*стадия 3*). На получившиеся органические вещества подействовали избытком подкисленного раствора перманганата калия при нагревании (*стадия 4*). Общая масса органических продуктов последней стадии составила 35,2 г. Изобразите структурные формулы углеводородов **A** и **B** и напишите уравнения реакций, протекающих на каждой стадии. Приведите все необходимые рассуждения и расчёты.

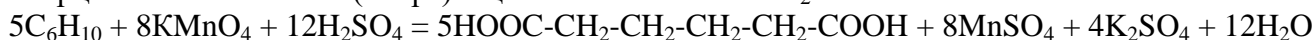
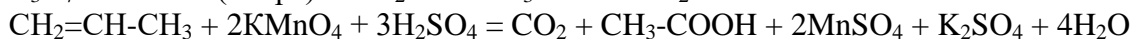
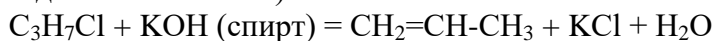
Рекомендации к решению:

на гидрирование суммарно было израсходовано 0,1 моль водорода, на хлорирование – 0,3 моль хлора, что говорит о том, что гидрирование произошло только одного углеводорода. То есть одного из углеводородов 0,1 моль, тогда другого $0,3 - 0,1 = 0,2$ моль. Так как один из углеводородов подвергается гидрированию и не содержит кратных связей, вероятнее всего, это циклоалкан. С учетом того, что молярные массы углеводородов отличаются в 2 раза составим уравнение: $0,1x + 0,2x \cdot 2 = 21$, то есть $x = 42$ г/моль, что соответствует углеводороду C_3H_6 , или циклопропану. Второй углеводород имеет молярную массу в 2 раза больше, что соответствует брутто-формуле C_6H_{12} – тоже циклоалкан по данным задачи. В результате превращений одного из углеводородов осталась уксусная кислота массой 6 г, тогда в результате превращений другого – неизвестная кислота массой 29,2 г (0,2 моль), то есть с молярной массой 146 г/моль, что говорит об адипиновой кислоте (могла бы получиться кетокислота в случае метилциклопропана, но тогда молярная масса была бы меньше). То есть второе соединение – циклогексан.

Реакции:



$C_3H_8 + Cl_2 = C_3H_7Cl + HCl$ (причем преимущественно образуется 2-хлорпропан, но для решения задачи это неважно)



Критерии оценивания:

Вывод о том, что гидрирование произошло только одного углеводорода – **1 балл**

Количества углеводородов – **1 балл**

Один из углеводородов циклоалкан – **1 балл**

Уравнение, следующее из соотношения молярных масс – **1 балл**

Вывод о том, что первый углеводород – циклопропан – **2 балла**

Брутто-формула второго углеводорода – **1 балл**

Определение массы кислоты, образовавшейся в результате превращений второго углеводорода – **1 балл**

Определение молярной массы кислоты – **1 балл**

Обоснованный вывод о том, что это адипиновая кислота – **2 балла**

Вывод о том, что соединение – циклогексан – **2 балла**

7 реакций по 1 баллу, всего **7 баллов**

Если нет обоснования циклогексану и циклопропану (угаданы), то 3 балла. Плюс к этому возможно получение еще 7 баллов за уравнения реакции.

Если нет обоснования только циклогексану, то 7 баллов + 7 баллов за реакции (максимум 14 баллов)

Проверка по расчетам считается за обоснование!

Итого 20 баллов

Задача 3.

Некоторые вещества, например графит, образуют нестехиометрические соединения в результате внедрения атомов другого элемента в их кристаллическую решётку. При нагревании графита и щелочного металла образуется соединение **А** (массовая доля углерода 83,1 %, молярная доля металла 5,9 %). При других соотношениях тех же реагентов получается другое бинарное соединение **Б** (массовая доля углерода 71,1 %, молярная доля металла 11,1 %). Определите состав соединений **А** и **Б**. Рассчитайте состав смеси продуктов, полученной в реакции 5,07 г этого щелочного металла и 22,8 г графита (содержание соединений **А** и **Б** в процентах по массе).

Рекомендации к решению:

Из условия можно заключить, что состав получаемого соединения зависит только от того, в каком отношении реагируют вещества.

Попробуем определить щелочной металл.

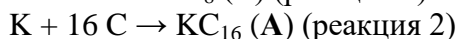
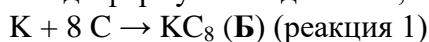
$$w(C)=83,1\% \text{ в первом его соединении} \Rightarrow w(\text{Металла})=16,9\%$$

$$w(C)=71,1\% \text{ во втором его соединении} \Rightarrow w(\text{Металла})=28,9\%$$

Из мольной доли можно найти соотношение количества атомов, которое равно 1:16 и 1:8.

Затем зная отношение и массовую долю, находим металл – К.

Найдя формулы соединений, можно составить уравнения реакций.



Далее рассчитываем количества К и С:

$$1) \quad \mu(K) = 5,07/39 = 0,13$$

$$2) \quad \mu(C) = 22,8/12 = 1,9$$

Затем рассчитываем количество KC_8 , которое точно образовалось в ходе реакции.

$$\mu(KC_8) = \mu(K) = 0,13$$

Далее по реакции 3 рассчитываем количество KC_{16} :

$$\mu(KC_{16}) = 0,1075, \text{ следовательно } \mu(KC_8) = 0,0225$$

$$m(KC_8) = 3,0375 \text{ г}$$

$$m(KC_{16}) = 24,8325 \text{ г}$$

И массовые доли равны:

$$w(KC_8) = 10,9\%$$

$$w(KC_{16}) = 89,1\%$$

Ответ: $w(KC_8)=10,9\%$, $w(KC_{16})=89,1\%$

Критерии оценивания:

Определение соотношения элементов в соединениях А и Б – по 3 балла (итого **6 баллов**)

Определение калия – **6 баллов** (определено – 6 баллов, не определено – 0 баллов, промежуточных баллов нет)

Если есть ТОЛЬКО проверка, но при этом нет строгого выведения калия, то 6 баллов; если просто угаданы соединения, то 0 баллов.

Расчет количества калия и С – по 2 балла (итого **4 балла**)

Расчет массовых долей соединений А и Б – **4 балла**

Итого – 20 баллов.

Задача 4.

При сжигании 3,6 г некоторого органического вещества было получено 3,6 г воды и диоксид углерода, при пропускании которого в 1500 мл раствора гидроксида кальция с концентрацией 0,1 моль/л образовалось 10,0 г осадка. Рассчитайте брутто-формулу исходного вещества, если его относительная молекулярная масса меньше 100. Приведите для него все возможные структурные формулы, если известно, что его молекула содержит один цикл.

Рекомендации к решению: При сжигании А получено 0,2 моль воды, при этом при пропускании углекислого газа через 0,15 моль гидроксида кальция выпало 0,1 моль карбоната кальция. То есть либо углекислого газа было 0,1 моль (то есть гидроксида было в избытке), либо 0,2 моль, и тогда 0,05 моль карбоната кальция растворилось в избытке углекислого газа.

Первый случай: при сгорании получено 0,1 моль CO_2 и 0,2 моль воды, что говорит о том, что в соединении А 1,2 г С и 0,4 г Н. На О приходится 2 г (то есть 0,125 моль). Получается соотношение С:Н:О = 0,1:0,4:0,125 = 4:16:5. Такого соединения в принципе быть не может, в любом случае его молекулярная масса больше 100.

Второй случай: углекислый газ был в избытке (0,2 моль). Тогда в соединении А 2,4 г С и 0,4 г Н. То есть на О приходится 0,8 г (0,05 моль). Получается соотношение С:Н:О = 0,2:0,4:0,05 = 4:8:1. С учетом ограничений по молярной массе подходит только C_4H_8O (соединение А).

Изомеры:

- 4 с циклопропановым кольцом
- 1 с циклобутановым
- 3 с оксирановым
- 2 с оксетановым
- ТГФ (оксолановое кольцо)

Итого 11 изомеров.

Критерии оценивания:

Рассмотрение случая, когда гидроксида кальция было в избытке с выводом, что так быть не может – **5 баллов** (выведено мольное соотношение С:Н:О, но не сделано вывода о невозможности существования – 4 балла, посчитано соотношение С:Н – 1 балл)

Рассмотрение случая, когда углекислого газа в избытке – **6 баллов** (выведено мольное соотношение С:Н:О – 4 балла, посчитано соотношение С:Н – 1 балл)

Брутто-формула (с проверкой по мол. массе) – **2 балла**

Первые 3 изомера – по 1 баллу (всего **3 балла**)

Последующие 8 – по 0,5 баллов (всего **4 балла**)

Итого – 20 баллов.

Задача 5.

Металл **X** является тугоплавким и достаточно химически стойким. В ряду напряжений металлов он стоит слева от водорода, но не реагирует с растворами большинства кислот. Получить **X** можно действием металлического натрия на соединение **A**, содержащее этот металл (массовая доля металла равна 30,59 %, а его степень окисления в соединении +5). При этом образуются сам металл **X** и два бинарных соединения **B** и **B**, содержащие один и тот же галоген, а также разные щелочные металлы. Массовая доля щелочного металла в веществе **B** – 67,24 %, а в веществе **B** – 54,76 %.

а) Определите металл **X**. Чем обусловлена стойкость **X** по отношению к кислотам?

б) Определите соединения **A**, **B** и **B** и напишите реакцию получения **X** из **A**.

Приведите необходимые рассуждения и расчёты.

Рекомендации к решению: Вещества **B** и **B** имеют общую формулу Me_xE . Тогда молярная масса **B** равна $3,05y$, а **B** – $2,21y$, где y – молярная масса E . Разница этих молярных масс равна $0,84y$, что соответствует разнице молярных масс щелочных металлов, умноженной на x (количество атомов в соединениях) = $(M(Me_1) - M(Me_2)) * x$

Подбором находим, что Me_1 – это калий, а Me_2 – это натрий, при этом $x=1$, таким образом вещество **B** – это фторид натрия, а **B** – это фторид калия. То есть соединение **A** содержит калий, фтор и неизвестный металл в $CO = +5$. Вероятно, калий в соединении имеет $CO = +1$, а фтор $CO = -1$. То есть соединение **A** имеет общую формулу K_zXF_{z+5} . Тогда металл **X** – это ниобий, а вещество **A** – K_2NbF_7 . Устойчивость ниобия к кислотам определяется тем, что ниобий покрывается оксидной пленкой кислотного оксида Nb_2O_5 .

Реакция: $K_2NbF_7 + 5Na = Nb + 5NaF + 2KF$

Критерии оценивания:

Определение соединений **B** и **B** – по 3 балла (итого **6 баллов**; если фтор угадан, а по нему посчитаны натрий и калий, то 3 балла; есть проверка – по 1 баллу за каждое соединение (итого 2); если соединения написаны без проверки и без расчета, то 0 баллов)

Определение металла **X** – **8 баллов** (должно РАСЧЕТОМ быть проверено минимум две формулы; если металл угадан, а не обоснованно посчитан, то 1 балл)

Объяснение устойчивости металла **X** по отношению к кислотам – **3 балла** (без указания конкретного оксида – 1 балл)

Реакция – **3 балла** (без коэффициентов – 1 балл)

Итого – 20 баллов.

Задача 6.

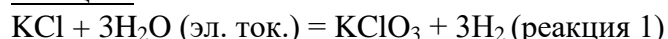
Соль **A**, имеющую большое практическое применение, можно получить при электролизе раствора соли **B** в ячейке с неразделенным катодным и анодным пространством (*реакция 1*). При реакции с нитратом серебра раствор соли **B** даёт белый творожистый осадок (*реакция 2*). При термическом разложении соли **A** обязательно образуется соль **B**, кроме этого, могут получиться соль **B** и газ **Г** (*реакция 3*). В определённых условиях можно добиться образования только соли **B** и газа **Г** при разложении **A** (*реакция 4*). Соль **A** является сильным окислителем, она легко окисляет серу и фосфор (*реакции 5 и 6*), что находит большое практическое применение. Кроме того, реакция **A** с щавелевой кислотой служит в качестве одного из способов получения бинарного соединения **D** с массовой долей кислорода 47,4 % (*реакция 7*). Определите вещества **A–Г**, напишите уравнения всех реакций, укажите условия их протекания. Где используются реакции **5** и **6**? Какой ещё способ получения соли **A** Вы знаете?

Рекомендации к решению: Из условий задачи следует, что соль **A** содержит хлор, при этом является сильным окислителем и имеет большое практическое применение, особенно в реакциях с серой и фосфором, что наводит на мысль о том, что **A** – бертолетова соль (KClO_3).

Также это подтверждается тем, что соединение **D** (по расчетам) – ClO_2 .

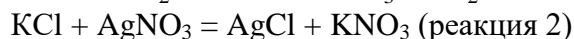
Итак, **A** – KClO_3 , **B** – KCl , **B** – KClO_4 , **Г** – O_2 , **D** – ClO_2 .

Реакции:



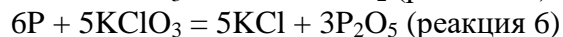
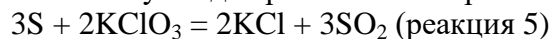
Без диафрагмы выделяющийся хлор реагирует с гидроксидом калия

Другим способом получения бертолетовой соли является реакция горячего раствора KOH с Cl_2

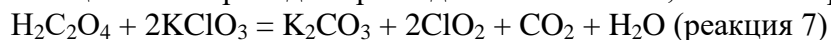


Для того, чтобы получить сразу KCl и O_2 используют катализатор, в частности MnO_2 . (*реакция 4*).

В этом случае для разложения бертолетовой соли нужны более низкие температуры.



Реакции 5 и 6 проходят при поджигании спичек, а также пиротехнических изделий.



Критерии оценивания:

Вещества **A – D** по 1 баллу (итого **5 баллов**)

Реакции 1, 4-7 по 2 балла (итого **10 баллов**, в случае неправильно расставленных коэффициентов – минус 1 балл за каждую реакцию)

Реакции 2-3 – по 1 баллу (итого **2 балла**, в случае неправильно расставленных коэффициентов – баллов за реакции не ставить)

Условия реакции 4 – **1 балл**

Применение реакций 5 и 6 – **1 балл**

Еще один способ получения бертолетовой соли – **1 балл**

В случае написания, например, NaClO_3 в качестве ответа – минус 2 балла за всю задачу

Итого - 20 баллов.