

LXVIII МОСКОВСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ ПО ХИМИИ

Очный этап, теоретический тур

2012 год

8 класс

Задания

8-1. Молодой учитель химии Колбочкин предложил ученикам самостоятельно определить плотность любого вещества на выбор. Юный химик Вася выбрал песок. Он насыпал в предварительно взвешенную чашку песок (его масса оказалась равна 5 граммам), затем высыпал вещество из чашки в мерный цилиндр (при этом он ничего не просыпал) и замерил объем (он получился равен 3,9 мл). *Рассчитайте, какое значение плотности получил Вася.* После этого Вася нашел плотность песка в справочнике. Она оказалась равна 2,5 г/см³. Объясните, почему Вася не получил такое значение для плотности? Как надо было провести эксперимент, чтобы получить табличное значение плотности, используя при этом только упомянутое выше оборудование?

<p>8-2. Напишите уравнения реакций (назовите образующиеся продукты):</p> <p>1. $\text{KHCO}_3 + \text{NaOH} =$</p>	<p>3. $\text{CaClBr} + \text{AgNO}_3 =$</p>
<p>2. $\text{Mg(OH)Cl} + \text{HBr} =$</p>	<p>4. $\text{KAl(SO}_4)_2 + \text{BaCl}_2 =$</p>

8-3. Имея оксид меди, раствор соляной кислоты, раствор гидроксида натрия, цинк, раствор нитрата серебра, предложите не более двух реакций, в которой можно было бы наблюдать тот или иной признак (а именно – выпадение осадка, растворение осадка, выделение газа, изменение цвета, выделение (поглощение) тепла или света). В качестве реагентов можно использовать исходные вещества, а так же продукты, полученные в результате их превращений. Кроме того, можно использовать практически любое лабораторное оборудование.

8-4. Оцените истинность высказываний

1. Вода и оксид водорода – это одно и то же
 - Истина ● Ложь
2. Оксид и бинарное соединение кислорода – это одно и то же
 - Истина ● Ложь
3. Медный купорос и сульфат меди – это одно и то же вещество
 - Истина ● Ложь
4. Перегонка и дистилляция – это одно и то же
 - Истина ● Ложь
5. Выпаривание и перегонка – это одно и то же
 - Истина ● Ложь

6. Сульфат и средняя соль серной кислоты – это одно и то же
● Истина ● Ложь
7. Атом и химический элемент – это одно и то же
● Истина ● Ложь
8. Масса атома и молярная масса – это одно и то же
● Истина ● Ложь
9. Молярный объем и 22,4 л – это одно и то же
● Истина ● Ложь
10. Закон сохранения массы и закон Менделеева – это одно и то же
● Истина ● Ложь

8-5. Вещество А раньше использовалось во многих жидкостях для снятия лака с ногтей, сейчас как правило его используют как растворитель. Установите формулу этого соединения, если известно, что при сжигании в избытке кислорода порции вещества массой 5,8 г образуется газообразная смесь. При охлаждении этой смеси до комнатной температуры конденсируется 5,4 г бесцветной жидкости, а оставшийся газ полностью поглощается избытком раствора гидроксида кальция. При этом масса склянки увеличивается на 18,6 г и образуется белый осадок.

8-6. Предложите формулу оксидов, в которых массовая доля кислорода равна 88,9%; 84,2 %; 80 %

Критерии оценивания

Разбалловка

1. Максимум – **5 баллов**
2. Максимум – **13 баллов**
3. Максимум – **9 баллов**
4. Максимум – **9 баллов**
5. Максимум – **9 баллов**
6. Максимум – **14 баллов**

Всего – **59 баллов**

Бонус за подробное или необычное решение задачи (на усмотрение проверяющего) – максимум **1 балл** по каждой задаче.

Решения

1. Вася получил значение плотности 5 гр/3,9 мл=1,28 г/мл.

Плотность оказалась меньше табличной, потому что это т.н. «Насыпная плотность». Т.е. между песчинками есть воздух, увеличивающий объем пробы, что и приводит к занижению значения плотности

Надо было налить в цилиндр воду (или иную жидкость), замерить объем, а потом всыпать песок и еще раз замерить объем. Тогда разность значений даст истинный объем песка без зазоров между частицами

2. Напишите уравнения реакций (назовите образующиеся продукты):

- $\text{KHCO}_3 + \text{NaOH} = \text{KNaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ или $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (карбонат калия-натрия или смесь карбонатов калия и натрия)

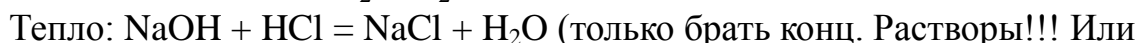
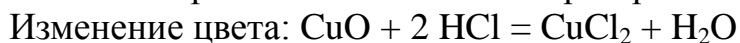
- $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl} + \text{HBr} = \text{MgClBr} + \text{H}_2\text{O}$ или $\text{MgCl}_2 + \text{MgBr}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (хлорид-бромид магния или смесь хлорида и бромида магния)

- $\text{CaClBr} + 2\text{AgNO}_3 = \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{AgCl} + \text{AgBr}$ (нитрат кальция, хлорид серебра, бромид серебра)

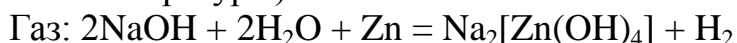
- $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 + 2\text{BaCl}_2 = \text{KCl} + \text{AlCl}_3 + 2\text{BaSO}_4$ (хлорид калия, хлорид алюминия, сульфат бария)

3. Имея оксид меди, раствор соляной кислоты, раствор гидроксида натрия, цинк, раствор нитрата серебра, предложите не более двух реакций, в которой можно было бы наблюдать тот или иной признак (а именно – выпадение осадка, растворение осадка, выделение газа, изменение цвета, выделение (поглощение) тепла или света). В качестве реагентов можно использовать исходные вещества,

а так же продукты, полученные в результате их превращений. Кроме того, можно использовать практически любое лабораторное оборудование.



датчик температуры)



4. 1 Истина 2 Ложь 3 Ложь 4 Истина 5 Ложь 6 Истина 7 Ложь 8 Ложь 9 Ложь 10 Ложь

5. Бесцветная жидкость – вода, газ – углекислый

Количество воды $5,4 \text{ г} / 18 \text{ г/моль} = 0,3 \text{ моль}$

Количество углекислого газа $13,2 \text{ г} / 44 \text{ г/моль} = 0,3 \text{ моль}$.

Количество атомов водорода – 0,6 моль, углерода – 0,3 моль.

Масса атомов углерода и водорода в сумме равна $0,6 + 0,3 \cdot 12 = 4,2 \text{ г}$, значит вещество содержало кислород и масса его равна 1,6 г

Количество его равно 0,1 моль. Итого количества атомов соотносятся как: 0,1:0,6:0,3. $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$.

6. Если в оксиде массовая доля кислорода 88,9, то массовая доля второго элемента 11,1%. Предположим, что элемент одновалентен. $\text{Э}_2\text{O}$. Тогда его атомная масса X. И получается, что $16 / (2X + 16) = 0,889$. Решив уравнение, получим, что $X = 1$. Т.е. это вода. Остальные вещества – полутяжелая вода и оксид дейтерия. Потому что в самом легком оксиде двухвалентного элемента получится массовая доля кислорода меньше.

МОСКОВСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ ПО ХИМИИ

Очный этап, теоретический тур

2012 год

9 класс

Задания

- 9-1. В водном растворе серной кислоты атомов водорода в 10 раз больше, чем атомов серы. Определите массовую долю серной кислоты в растворе.
- 9-2. Смесь карбоната кальция и сульфата кальция массой 9,72 г обработали 49г 20%-ной серной кислоты. Избыток кислоты нейтрализовали 22,4 г 15%-ного раствора гидроксида калия. Рассчитайте массовую долю кальция в образце исходной смеси.
- 9-3. Стехиометрическая смесь двух солей - нитрата калия и роданида цинка $Zn(SCN)_2$ - горит без доступа воздуха. Напишите уравнение реакции, если ее продуктами являются азот, оксид цинка, карбонат калия, сернистый и углекислый газы.
Какой объем азота (н.у.) образуется при сгорании 10,0 г данной смеси?
- 9-4. Выберите из приведенного списка вещества, с которыми может реагировать вода. Если реакции возможны, напишите для них уравнения, укажите условия, при которых они могут протекать.
Вещества: 1) KOH, 2) SO₃, 3) CaO, 4) Mg, 5) Fe, 6) графит.
- 9-5. При сливании двух прозрачных бесцветных растворов происходит бурное выделение газа. Какие вещества могли быть в растворах? Приведите три решения задачи, в которых газы и исходные вещества не повторяются.
- 9-6. Термическое разложение карбонила железа $Fe(CO)_5$ используют для получения порошка особо чистого железа.
Выделившийся при термическом разложении образца карбонила железа газ смешали с 3,36 л кислорода и подожгли. При пропускании продуктов горения через раствор гидроксида натрия объем газовой смеси уменьшился вдвое. Какая масса железа понадобилась для синтеза исходного образца $Fe(CO)_5$?

Критерии оценивания

Разбалловка

1. Максимум – **6 баллов**
2. Максимум – **10 баллов**
3. Максимум – **9 баллов**
4. Максимум – **12баллов**
5. За каждую пару веществ с уравнением реакции – **3 балла. От – 9 баллов**
6. Максимум – **11 баллов**

Всего – от **57 баллов** и выше.

Бонус за подробное или необычное решение задачи (на усмотрение проверяющего) – максимум **1 балл** по каждой задаче.

9-1. В чистой серной кислоте атомов Н в 2 раза больше, чем атомов серы, значит, нужно еще 8 Н или 4 воды: $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Массовая доля $98/[98+(18 \times 4)] = 98/98+72 = 98/170 = \mathbf{0,5765}$ или **58%**

Ответ: **0,5765** или **58%**

9-2.

Реакции: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CaCO}_3 = \text{CaSO}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

$2\text{KOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

$n(\text{KOH}) = 22,4 \cdot 0,15/56 = 0,06$ (моль)

$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,06/2 = 0,03$ (моль) – не прореагировало с карбонатом кальция

$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 49 \cdot 0,2/98 = 0,1$ (моль) – изначально добавили

$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1 - 0,03 = 0,07$ (моль) – прореагировало с карбонатом

$n(\text{CaCO}_3) = n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,07$ моль

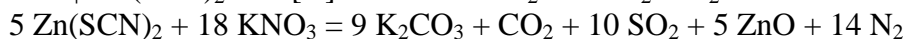
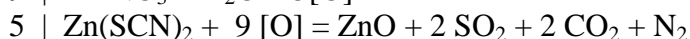
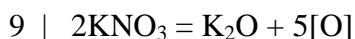
$m(\text{CaSO}_4) = 9,72 - 0,07 \cdot 100 = 2,72$ (г)

$n(\text{CaSO}_4) = 2,72/136 = 0,02$ моль

$w(\text{Ca}) = (0,02+0,07) \cdot 40/9,72 = 37\%$

Ответ: 37%

9-3. В подобных реакциях горения удобно использовать не электронный, а кислородный баланс:



Из 2723 г исходных веществ образуется 313,6 л азота,

Из 10 г: $313,6(10/2723) = \mathbf{1,15}$ л

9-4. Не реагирует только KOH

2) $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$ осторожно, разогрев

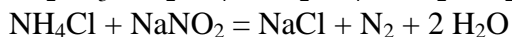
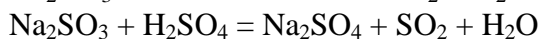
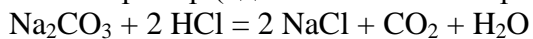
3) $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$ осторожно, разогрев

4) $\text{Mg} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$ свежие опилки магния реагируют при комнатной температуре

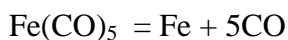
5) $\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeO} + \text{H}_2$ при нагревании до 500-700⁰C

б) $C + H_2O = CO + H_2$ при температуре выше $1000^{\circ}C$

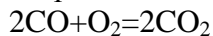
9-5. Например (одно из возможных решений):



9-6. Решение:



При горении смеси газов протекает реакция:



Так как CO и O₂ не поглощаются раствором NaOH,

возможны два случая:

1) Соотношение CO₂ и CO после горения стало 1:1

Кислород прореагировал полностью. $n(O_2)_{\text{прореаг.}} = 3,36/22,4 = 0,15$ моль

$n(CO)_{\text{прореаг.}} = 0,15 * 2 = 0,30$ моль

$n(CO)_{\text{общ}} = 0,6$ моль

согласно реакции $Fe(CO)_5 = Fe + 5CO$

$n(Fe) = 0,6/5 = 0,12$ моль

$m(Fe) = 0,12 * 56 = 6,72$ (г)

Ответ: 6,72г железа

2) Соотношение CO₂ и O₂ после горения стало 1:1

Прореагировал весь CO. Прореагировала треть начального количества кислорода.

$n(O_2)_{\text{прореаг.}} = 0,05$ моль

$n(CO)_{\text{прореаг.}} = 0,1$ моль

$n(Fe) = 0,02$ моль

$m(Fe) = 56 * 0,02 = 1,12$ г

Ответ: 1,12 г железа

МОСКОВСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ ПО ХИМИИ

Очный этап, теоретический тур

2012 год

10 класс

Задания

10-1. Какие из перечисленных веществ могут реагировать с газообразным хлором? Если реакция возможна, напишите ее уравнение и укажите условия протекания.

а) Fe, б) O₂, в) CaBr₂, г) KOH, д) C₂H₆, е) C₆H₆ ж) HF

10-2. При взаимодействии 2,61 г оксида неизвестного металла с избытком бромистоводородной кислоты было получено 6,45 г бромида металла и 4,8 г брома.

Определите формулу исходного оксида. Ответ подтвердите расчетом. Напишите уравнение реакции.

10-3. Один литр газообразной смеси двух непредельных углеводородов при полном гидрировании может присоединить 1,8 литра водорода. При сгорании одного литра исходной смеси образуется 2,2 литра углекислого газа. Определите качественный и количественный состав смеси. Все объемы измерены при одинаковых условиях. Рассчитайте плотность исходной смеси по водороду.

10-4 В трех одинаковых склянках объемом 1 литр находятся смеси газов (1 : 1 по объему) при н.у. Известно, что всего различных газов взято три, и в каждой склянке смесь двух из этих трех газов. Если опустить тлеющую лучинку в склянку 1, то она погаснет, в склянке 2 загорится, а при попытке опустить лучинку в склянку 3 происходит взрыв. Определите, какие газы находятся в каждой из склянок, если известно, что при пропускании содержимого склянки 1 или 2 через избыток раствора гидроксида кальция выпадает осадок массой 2,23 г, при этом плотность непоглощенного газа оказывается равной плотности исходной смеси.

10-5. Алкин **A** взаимодействует с аммиачным раствором оксида серебра с образованием осадка. При реакции этого алкина с водой в присутствии соли ртути образуется вещество **B**. Окисление вещества **B** перманганатом калия при нагревании приводит к выделению углекислого газа и к образованию смеси пропионовой и уксусной кислот. Изобразите возможную структурную формулу исходного алкина и напишите уравнения упомянутых реакций.

10-6. При нагревании 5,52 г неорганического вещества **A** выделяется 0,672 л газа (н.у.) и остается твердое вещество **B** массой 4,32 г. При пропускании газа через раствор гидроксида калия его объем уменьшается в три раза, а масса раствора KOH увеличивается на 0,88 г. Полученное вещество **B** не растворяется в обычных кислотах, но растворяется в концентрированной азотной кислоте, при этом образуется соединение **B** и выделяется газ,

который полностью поглощается раствором KOH, при этом масса раствора KOH увеличивается на 1,84 г. Вещество **В** в твердом виде разлагается при нагревании, давая снова вещество **Б**. Определите вещества **А–В** и напишите уравнения всех упомянутых реакций. Ответ подтвердите расчетами

Критерии оценивания

Разбалловка

1. Максимум – **10 баллов**
2. Максимум – **9 баллов**
3. Максимум – **12 баллов**
4. Максимум – **12 баллов**
5. Максимум – **9 баллов**
6. Максимум – **14 баллов**

Всего – **66 баллов**

Бонус за подробное или необычное решение задачи (на усмотрение проверяющего) – максимум **1 балл** по каждой задаче.

Решения

10-1. а) Так как хлор является сильным окислителем, при взаимодействии с железом хлор окисляет его до степени окисления +3 (а не +2, как соляная кислота, где окислителем служит водород): $2 \text{Fe} + 3 \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{FeCl}_3$

б) $\text{Cl}_2 + \text{O}_2$ реакция не идет.

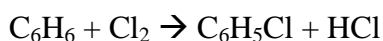
в) Хлор является более сильным окислителем, чем бром, и «вытесняет» бром из его соединений: $\text{Cl}_2 + \text{CaBr}_2 \rightarrow \text{Br}_2 + \text{CaCl}_2$

г) при пропускании в холодный раствор щелочи хлор диспропорционирует: $\text{Cl}_2 + 2 \text{KOH} \rightarrow \text{KOC}l + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$

в горячем растворе реакция идет по-другому: $3 \text{Cl}_2 + 6 \text{KOH} \rightarrow 5 \text{KCl} + \text{KClO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$

д) при взаимодействии алканов с хлором на свету идет реакция радикального замещения: $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{HCl}$

е) Взаимодействие с бензолом может идти двумя путями. В присутствии катализаторов — кислот Льюиса (FeCl_3 , AlCl_3) идет электрофильное замещение:



На свету же бензол присоединяет три молекулы хлора, образуя гексахлорциклогексан (инсектицид гексахлоран): $\text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{Cl}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$

ж) $\text{Cl}_2 + \text{HF} \rightarrow$ реакции нет.

10-2. Так как выделяется бром, произошла окислительно-восстановительная реакция.

4,8 г брома соответствует 0,03 моль.

Предположим формула бромида MBr_2 и его количество тоже 0,03 моль.

Тогда его молярная масса $6,45 : 0,03 = 215$, а молярная масса металла $215 - 160 = 55$.

Это соответствует марганцу. Тогда исходный оксид должен быть MnO_2 , и его должно быть $(55 + 32) \times 0,03 = 2,62$, что соответствует условию.

Проверка для других вариантов окисления, например, оксид - MO_2 , бромид MBr_3 или оксид M_2O_3 , а бромид MBr_2 или MBr , не приводит к существующим металлам и соединениям.

Таким образом, оксид — MnO_2 .



10-3. В смеси, очевидно, присутствует углеводород, присоединяющий 1 моль водорода на 1 моль (с одной двойной связью) и углеводород, присоединяющий 2 моля водорода на 1 моль (с тройной связью или двумя двойными связями).

Пусть 1 литр смеси содержит X и Y литров двух углеводородов.

тогда объем водорода, который они присоединяют, составит $X + 2Y$.

$$X + Y = 1$$

$$X + 2Y = 1,8.$$

Отсюда $Y = 0,8$, $X = 0,2$.

Сжигание:

Пусть первый углеводород содержит n атомов C , при сжигании 1 литра образуется n литров CO_2 , а при сжигании 0,2 литра этого углеводорода образуется 0,2 n литров CO_2 .

Аналогично при сжигании 0,8 литров второго углеводорода (содержащего m атомов C) получается 0,8 m литров CO_2

$$0,2 n + 0,8 m = 2,2 .$$

Отсюда $n + 4 m = 11$, где m и n — целые числа.

$m = 1$ не подходит, так как углеводород должен иметь кратную связь. $m = 3$ и больше тоже не подходит, при этом n окажется отрицательным числом.

Таким образом, $m = 2$. Тогда $n = 3$.

Углеводороды — ацетилен и пропен.

Плотность смеси по водороду

$$(0,2 \cdot 42 + 0,8 \cdot 26) / 2 = 14,6$$

10-4. При пропускании газов через раствор гидроксида кальция поглотилось 0,5 л газа (н.у.), что соответствует 0,023 моль. Осадок в растворе гидроксида кальция, по всей вероятности — карбонат кальция. Тогда его количество 0,023 моль, что подтверждает предположение. Следовательно один из газов CO_2 .

Оставшиеся два газа должны иметь ту же молярную массу (так как при поглощении плотность не изменилась)

Можно предположить, что это N_2O и пропан

Таким образом

Склянка 1 содержит $CO_2 + C_3H_8$ (лучина гаснет, так как не источника кислорода)

Склянка 2 содержит $CO_2 + N_2O$ (лучина продолжает гореть за счет N_2O)

Склянка 3 содержит $N_2O + C_3H_8$ (происходит взрыв)

10-5. Образование осадка означает, что у алкина есть концевая тройная связь,

Реакция с водой приводит к образованию кетона.

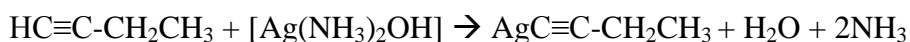
При окислении кетона разрыв связи происходит с обеих сторон от карбонильной группы с образованием всех возможных продуктов.

Приведенная смесь продуктов указывает на метилэтилкетон

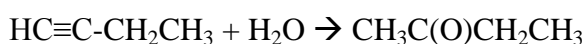
Вещество **Б** = метилэтилкетон

Вещество **А** = бутин-1

Реакции:



Реакция Кучерова (в присутствии солей ртути Hg^{2+}):



Окисление кетона



10-6. Предположим, что газ, поглощающийся KOH - это CO_2 .

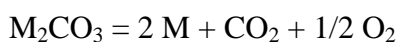
Его количество $0,672 \times 2/3 \rightarrow 0,02$ моль

$0,88 \text{ г} : 44 \text{ г/моль} = 0,02$ моль, значит это действительно CO_2 .

Масса второго газа $5,52 - 4,32 - 0,88 = 0,32$ (г). Его количество: $0,672 \times 1/3 \rightarrow 0,01$ моль

Таким образом, молярная масса этого газа 32, и это кислород.

Если исходная соль — карбонат одновалентного металла M_2CO_3 , то его молярная масса $5,52 : 0,02 = 276$.



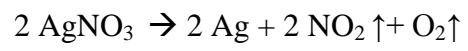
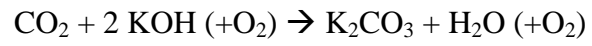
Мол. масса металла $(276 - 44 - 16) : 2 = 108$.

Металл - серебро.

$4,32$ г соответствуют $0,04$ моль серебра, а $1,84$ г соответствуют $0,04$ моль диоксида азота, что подтверждает решение.

Таким образом, вещество **А** - карбонат серебра, вещество **Б** - серебро, вещество **В** - нитрат серебра.

Реакции:



МОСКОВСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ ПО ХИМИИ

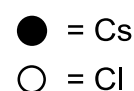
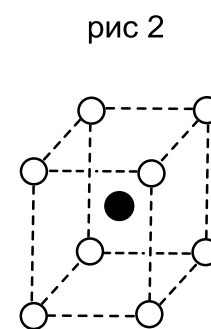
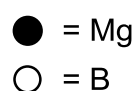
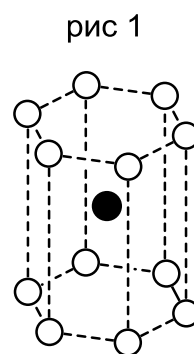
Очный этап, теоретический тур

2012 год

11 класс

Задания

1. Одной из интереснейших областей современной физики и химии является создание сверхпроводников – материалов с нулевым сопротивлением для электрического тока. В 2001 году была обнаружена сверхпроводимость бинарного соединения магния с бором. Определите брутто-формулу этого вещества, исходя из представленного на рис. 1 повторяющегося фрагмента кристаллической структуры. На рис. 2



- для примера показан повторяющийся фрагмент кристаллической структуры CsCl.
2. В 100 г сливочного масла содержится: 1.0 г белков, 72.5 г жиров, 1.4 г углеводов (остальное - вода). Энергетическая ценность 100 г масла составляет 662 ккал. Исходя из этих данных, попробуйте *приблизительно* (с точностью $\pm 20\%$) оценить теплоту сгорания 1 кг бензина. Обоснуйте свой ответ.
3. Взаимодействие органических веществ **X** ($M = 26$ г/моль) и **Y** ($M = 60$ г/моль) в присутствии катализатора дает вещество **Z** ($M = 86$ г/моль). Вещество **Z** обесцвечивает бромную воду, но не реагирует с аммиачным раствором оксида серебра. В кислом водном растворе **Z** гидролизует, причем продукты гидролиза не обесцвечивают бромную воду, но реагируют с аммиачным раствором оксида серебра, давая «серебряное зеркало» и ацетат аммония, в качестве единственного органического продукта. Приведите формулы веществ **X**, **Y** и **Z**, а также уравнения упомянутых в задаче реакций. Напишите название популярного клея, получаемого при полимеризации **Z**.
4. Аккуратное нагревание смеси веществ **A** (белый порошок, 16,7 г) и **B** (серые кристаллы, 25,4 г) дает смесь трех продуктов в равном мольном соотношении: **C** (желтый порошок, 23,5 г), **D** (бесцветная жидкость, 14,2 г) и **E** (бесцветный газ, 2,24 л при н.у.). Вещество **A** растворимо в воде; при добавлении к полученному раствору водного аммиака образуется осадок, который при дальнейшем добавлении *избытка* водного аммиака растворяется. Вещество **B** нерастворимо в воде; при реакции спиртового раствора **B** с водным аммиаком в осадок выпадают взрывчатые кристаллы. Вещество **C** нерастворимо в воде, однако заметно растворяется в водном аммиаке. Жидкость **D** не смешивается с водой, но взаимодействует с водным аммиаком. Газ **E** слабо растворим в воде, но легко

поглощается водным аммиаком. Напишите формулы зашифрованных веществ и уравнения реакций, упомянутые в задаче.



Расшифруйте цепочку превращений расставив приведенные ниже реагенты в *правильном порядке*: (а) $KMnO_4$, H_2SO_4 , нагревание; (б) KOH , спирт, нагревание; (с) CH_3OH , H_2SO_4 , нагревание; (д) H_2 , Pt-катализатор; (е) Br_2 на свету. Приведите структурные формулы всех органических продуктов.

6. При термическом разложении при $200\text{ }^\circ\text{C}$ одного грамма неорганической соли происходит выделение 464,5 мл (н.у.) смеси газов и остается 0,1566 г белого порошка. Полученный порошок тугоплавок и химически весьма инертен, хотя и реагирует с концентрированными растворами кислот и щелочей. Полученная смесь газов хорошо поддерживает горение, образует взрывчатые смеси с водородом, а при пропускании через водный раствор щелочи теряет свою слабую желто-зеленую окраску и 22.(2)% своего объема. Определите состав исходной неорганической соли и напишите уравнение ее разложения.

Критерии оценивания

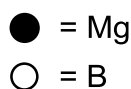
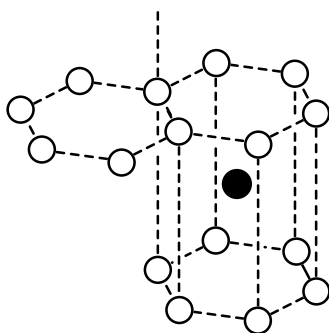
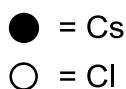
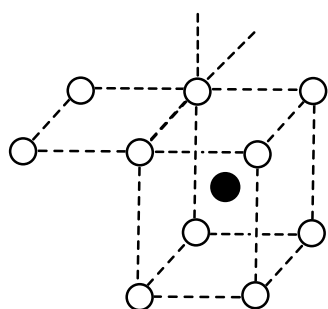
Разбалловка

1. Правильная формула (MgB_2) без решения или объяснения – 5 баллов
Правильная формула (MgB_2) с решением или объяснением – 10 баллов
Максимум – **10 баллов**
 2. Правильный ответ (9100 ± 1000 ккал) без решения или объяснения – 5 баллов
Правильный ответ (9100 ± 1000 ккал) с обоснованием (состав жира и бензина можно описать как $(CH_2)_n$) – 10 баллов
Максимум – **10 баллов**
 3. Формула **X** (C_2H_2) – 2 балла
Формула **Y** (CH_3COOH) – 4 баллов
Формула **Z** (CH_3COOCH_2) – 10 баллов
Реакции **Z** (бромирование, гидролиз, серебряное зеркало) – по 1 баллу (3 балла)
Название клея (ПВА) – 1 балл
Максимум – **20 баллов**
 4. Формула **A** (CH_3COOAg) – 5 баллов
Формула **B** (I_2) – 1 баллов
Формула **C** (AgI) – 2 баллов
Формула **D** (CH_3I) – 5 баллов
Формула **E** (CO_2) – 2 баллов
Реакции каждого вещества с NH_3 – по 1 баллу (5 баллов)
При отсутствии расчетов (молярных масс веществ) или рассуждений (цвета веществ, реакции с аммиаком) – максимум половина баллов (10)
Максимум – **20 баллов**
 5. Каждая расшифрованная стадия цепочки (приведен реагент + формула продукта) – по 4 балла
Максимум – **20 баллов**
 6. Формула соли и уравнение разложения $4Al(ClO_4)_3 = 2Al_2O_3 + 2Cl_2 + 21O_2$ – 20 баллов
Правильные соображения или расчеты (желто-зеленый газ = Cl_2 , амфотерный порошок = Al_2O_3 и т.д.), но без правильного ответа – не более 10 баллов
Правильный ответ при отсутствии расчетов или рассуждений – не более 10 баллов
Максимум – **20 баллов**
- Всего – **100 баллов**

Бонус за подробное или необычное решение задачи (на усмотрение проверяющего) – максимум **1 балл** по каждой задаче.

Решения

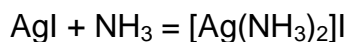
1. Для решения этой задачи необходимо подсчитать, какая часть каждого атома-шарика принадлежит данной кристаллической ячейке. Проведем этот подсчет сначала на примере CsCl. Атом цезия в центре куба целиком принадлежит кристаллической ячейке. В то же время каждый из восьми атомов хлора в вершинах куба принадлежит данной кристаллической ячейке лишь на 1/8, так как остальные 7/8 «шарика» расположены в соседних ячейках (см. рисунок). Таким образом, общая формула: $1\text{Cs} + 8 \times (1/8\text{Cl}) = \text{CsCl}$. Теперь проведем аналогичный расчет для заданного соединения магния с бором. Атом магния в центре шестигранной призмы целиком принадлежит кристаллической ячейке. В то же время каждый из двенадцати атомов бора в вершинах призмы данной кристаллической ячейке лишь на 1/6 (см. рисунок). Таким образом, общая формула: $1\text{Mg} + 12 \times (1/6\text{B}) = \text{MgB}_2$.



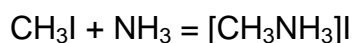
2. Бензин представляет собой смесь алканов. Молекулы жира (основного компонента масла) также содержат длинные алкильные цепочки и лишь небольшую их часть составляют сложноэфирные группы. Поэтому можно считать, что теплота сгорания 1 кг бензина приблизительно равна теплоте сгорания (энергетической ценности) 1 кг жира. Определим это значение: $662 \text{ ккал} \times (1000 \text{ г} / 72.5 \text{ г}) = 9131 \text{ ккал}$.
3. Приступая к решению задачи, сразу можно отметить, что органическое вещество **X** с такой малой молярной массой $M = 26 \text{ г/моль}$ существует только одно – это ацетилен. Теперь обратим внимание на то, что при реакции продуктов гидролиза **Z** с аммиачным раствором оксида серебра, образуется только ацетат аммония. Следовательно, продукты гидролиза **Z** могли быть только уксусным альдегидом, уксусной кислотой или их смесью. Исходя из этого, можно предположить, что вещество **Y** с молярной массой M

$$M(D) = 14,2 \text{ г} / (2,24 \text{ л} / 22,4 \text{ л/моль}) = 142 \text{ г/моль}$$

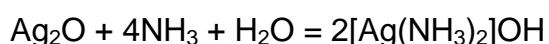
Поскольку **E** не содержит атомы йода, то вещество **C** или **D** должны их содержать. Попробуем вычесть молярную массу йода из молярной массы **C**: $235 - 127 = 108 \text{ г/моль}$, что соответствует массе атома серебра. Таким образом, разумно предположить, что **C** – это AgI – желтый порошок нерастворимый в воде, однако заметно растворимый в водном аммиаке:



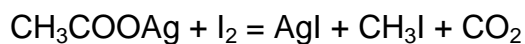
Теперь попробуем вычесть молярную массу йода из молярной массы **D**: $142 - 127 = 15 \text{ г/моль}$, что соответствует массе группы CH_3 . Таким образом, разумно предположить, что **D** – это CH_3I – бесцветная жидкость, которая не смешивается с водой, но взаимодействует с водным аммиаком:



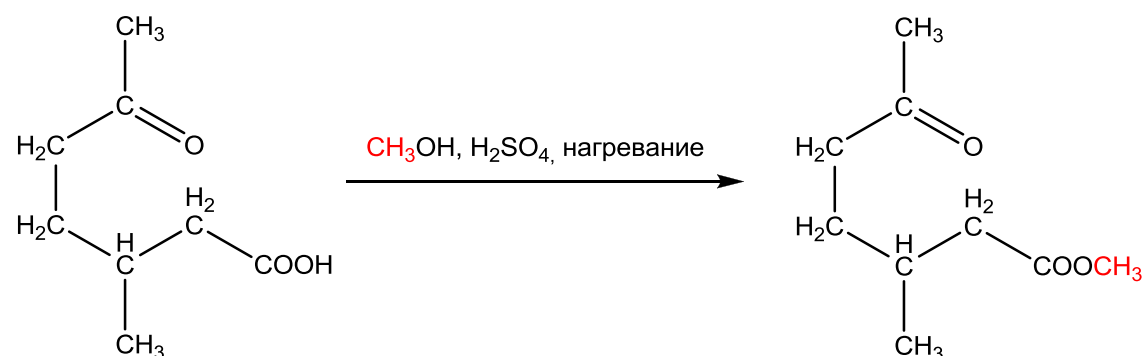
По закону сохранения, оставшееся неразгаданным вещество **A** имеет состав $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Ag}$, т.е. CH_3COOAg – растворимое в воде вещество. При добавлении к его раствору водного аммиака образуется осадок, который при дальнейшем добавлении *избытка* водного аммиака растворяется:



Реакция, описанная в задаче, носит имя Бородина-Хунсдикера:



5. Начнем решать задачу с конца. По-видимому, последней реакцией приведшей к образованию продукта, сложного эфира $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOCH}_3$, была этерификация метиловым спиртом – (с) CH_3OH , H_2SO_4 , нагревание:



Далее, зададимся вопросом, какой из предложенных реагентов мог привести к образованию требуемой кислоты? – только (а) KMnO_4 , H_2SO_4 , нагревание. Следовательно, произошло окисление с одновременным образованием карбонильной и карбоксильной группы. Это возможно, при окислении циклического алкена:

виде оксида, который, по-видимому, обладает амфотерными свойствами, так как реагирует с концентрированными растворами кислот и щелочей. Предположим, что это перхлорат алюминия $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ и проверим это расчетом. Определим, какая масса Al_2O_3 получается при разложении одного грамма $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$: $(1,000 \text{ г} / 325 \text{ г/моль}) \times 102 \text{ г/моль} / 2 = 0,1569$ – что соответствует условию задачи. Молярную массу металла можно получить и без предположения строгим расчетом, однако в данном случае это не требуется. Таким образом ответ: $4\text{Al}(\text{ClO}_4)_3 = 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{Cl}_2 + 21\text{O}_2$